

*Journal of Organometallic Chemistry*, 131 (1977) 57–64  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

### C \*. AMINOLYSE EINER CARBEN-ALKOXYGRUPPE UND ADDITION AN EINE DREIFACHBINDUNG ALS KONKURRENZREAKTION — UMSETZUNG VON PHENYLACETYLENYL(ÄTHOXY)CARBEN-PENTACARBONYL-CHROM UND-WOLFRAM MIT DIMETHYLAMIN

ERNST OTTO FISCHER \* und HANS JÜRGEN KALDER

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität, Arcisstrasse 21, D-8000 München 2 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. Oktober 1976)

#### Summary

Dimethylamine is added to the triple bond of phenylacetylenyl(ethoxy)carbene-pentacarbonyl-chromium and -tungsten at  $-20^{\circ}\text{C}$  in diethylether while at  $-115^{\circ}\text{C}$ ,  $-80^{\circ}\text{C}$ , respectively, selective aminolysis of the carbene-alkoxy group takes place. This way of reaction is referred to well known kinetic data of the aminolysis of alkoxy carbene complexes and the electronic properties of dialkylamino groups.

#### Zusammenfassung

Phenylacetylenyl(äthoxy)carben-pentacarbonyl-chrom und -wolfram addieren bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in Diäthyläther Dimethylamin an die Dreifachbindung, während bei  $-115^{\circ}\text{C}$  bzw.  $-80^{\circ}\text{C}$  selektiv Aminolyse der Carben-Alkoxy-Gruppe erfolgt. Das Reaktionsverhalten wird auf gut bekannte kinetische Daten für die Aminolyse von Alkoxy-carbenkomplexen und die elektronischen Eigenschaften von Dialkylaminogruppen zurückgeführt.

#### Einleitung

Phenylacetylenyl(äthoxy)carben-pentacarbonyl-wolfram (I) reagiert mit Dimethylamin in Diäthyläther unter Aminolyse der Carben-Alkoxy-Gruppe und Addition desamins an die Dreifachbindung, wenn nach Mischung der Reaktanden bei  $-100^{\circ}\text{C}$  noch zwei Stunden ohne Kühlung gerührt wird [2].

\* XCIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Da auch *trans*-Halogeno-phenylacetylenylcarbin-tetracarbonyl-wolfram-Komplexe bereits bei Temperaturen unter  $-25^{\circ}\text{C}$  Dimethylamin an die organische Dreifachbindung addieren [3], war es wünschenswert Additions- und Aminolysereaktion am Carbenkomplex unabhängig voneinander auszuführen, um den aktivierenden Einfluss von Metall-Carben- und Metall-Carbin-Gruppen auf die Dreifachbindung vergleichen zu können.

### Präparative Ergebnisse

Die erstrebte Trennung von Aminolyse und Addition gelang durch Variation der Reaktionstemperatur. Es zeigte sich, dass die Reaktivitäten der Carben-Alkoxy-Gruppe und der organischen Dreifachbindung gegenüber dem Nucleophil doch sehr unterschiedlich sind. Wird nämlich der Carbenkomplex I bei Temperaturen unter  $-50^{\circ}\text{C}$  in Äther mit einem zehnfachen Überschuss an Dimethylamin versetzt, so wird selektiv unter Äthanolabspaltung das Carbenkohlenstoffatom angegriffen. Es entsteht praktisch momentan gelbes, diamagnetisches, weitgehend luft- und temperaturstabilen Phenylacetylenyl(dimethylamino)carben-pentacarbonyl-wolfram (II). Die Addition von weiterem Dimethylamin an die Dreifachbindung, durch die dann das bereits bekannte [2] 2-Phenyl-2-dimethylamino-äthylenyl(dimethylamino)carben-pentacarbonyl-wolfram (IV) entsteht, erfolgt erst bei Raumtemperatur.

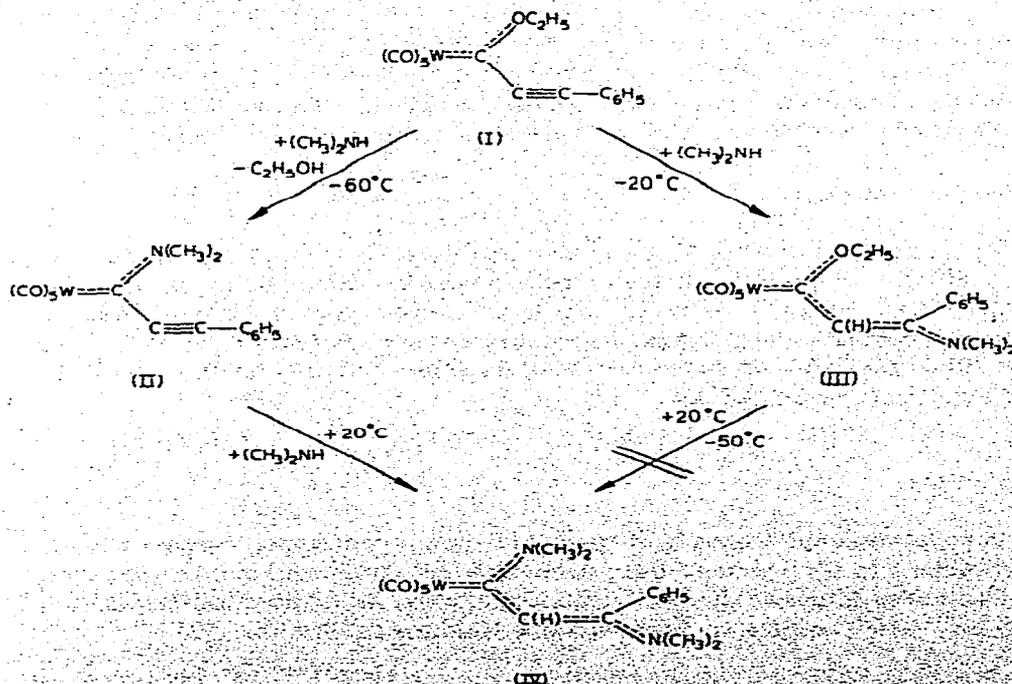


Fig. 1. Reaktionen von Phenylacetylenyl(äthoxy)carben-pentacarbonyl-wolfram mit Dimethylamin bei verschiedenen Temperaturen in Diäthyläther.

Wird jedoch die Umsetzung unter sonst gleichen Bedingungen bei  $-20$  bis  $-30^\circ\text{C}$  durchgeführt, so tritt ausschliesslich nucleophile Addition desamins an die Dreifachbindung ein. Das entstehende 2-Phenyl-2-dimethylaminoäthylenyl(äthoxy)carben-pentacarbonyl-wolfram (III), das sich dann weder bei Raumtemperatur noch bei  $-50^\circ\text{C}$  zu IV aminolysieren lässt, gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften den Komplexen II und IV.

Bei Temperaturen zwischen  $-30$  und  $-50^\circ\text{C}$  sind Mischprodukte aus II und III erhältlich, jedoch kein IV.

Analog der Wolframverbindung addiert Phenylacetylenyl(äthoxy)carben-pentacarbonyl-chrom (V) [2] bei  $-20^\circ\text{C}$  Dimethylamin zu 2-Phenyl-2-dimethylaminoäthylenyl(äthoxy)carben-pentacarbonyl-chrom (VII). Bei tieferen Temperaturen tritt jedoch stärker als bei I die Addition als Konkurrenz zur Aminolyse auf. Noch bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man zu 60% Addition und nur zu 40% Aminolyse. Erst wenn man bei  $-115^\circ\text{C}$  nahe dem Gefrierpunkt des Lösungsmittels arbeitet erhält man über 90% Aminolyseprodukt VI, das dann wie die Wolframverbindung II bei Raumtemperatur weiteres Dimethylamin zu VIII addiert.

Zusammensetzung und Struktur der neuen Komplexe, die säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt wurden, sind durch Elementaranalysen, Massenspektren und die im Folgenden zu diskutierenden IR- und NMR-Spektren gesichert.

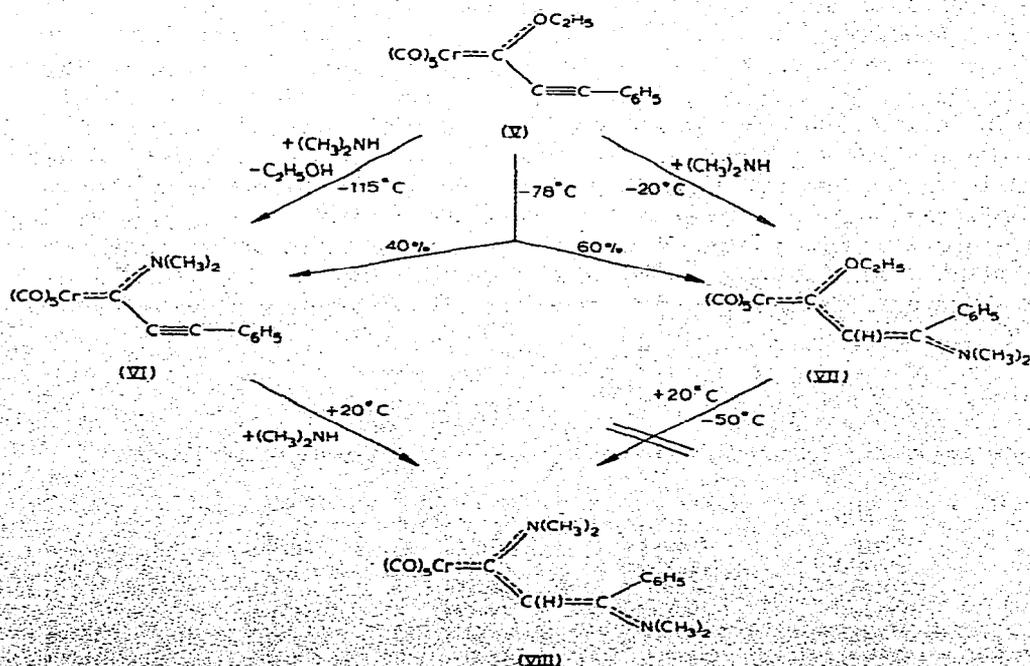


Fig. 2. Reaktionen von Phenylacetylenyl(äthoxy)carben-pentacarbonyl-chrom mit Dimethylamin bei verschiedenen Temperaturen in Diäthyläther.

## Spektroskopische Ergebnisse

Im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich des Infrarotspektrums (Tab. 1) treten die für einen Penta-carbonylkomplex zu erwartenden Absorptionen der Rassen  $A_1^1$ ,  $A_1^2$  und  $E$ , sowie in einigen Fällen auch  $B_1$  auf. Die im Bereich oberhalb  $2150 \text{ cm}^{-1}$  liegenden sehr schwachen Banden dürften der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung der Phenylacetylenylgruppe entsprechen [2,3].

Aufgrund der starken langwelligen Verschiebung der intensivsten Absorption ( $E$ ) aller Dimethylaminogruppen enthaltenden Verbindungen gegenüber denen der Phenylacetylenyl(äthoxy)carben-Komplexe muss den eingeführten Aminogruppen sämtlich Donorcharakter zuerkannt werden. An den Banden der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen in den Komplexen I und II bzw. V und VI kann darüberhinaus abgelesen werden, dass auch unter den Substituenten am Carbenkohlenstoffatom in hohem Masse elektronische Wechselwirkungen auftreten.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (s. Tab. 2) sind für die hier betrachteten Verbindungen so charakteristisch verschieden, dass nicht nur alle Signale ohne Schwierigkeiten nach ihren chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten zugeordnet, sondern auch die Spektren von Substanzgemischen analysiert werden können.

Das Auftreten zweier verschiedener Signale für die  $E$ - und  $Z$ -N-Methylgruppen in Dimethylaminocarbenkomplexen ist auf eine partielle Doppelbindung zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und dem als Donor wirkenden Stickstoffrest zurückzuführen [4]. Desgleichen deutet eine starke Verbreiterung des Signals der vinyllischen Dimethylaminogruppen in III und VII auf eine starke Positivierung auch dieser Stickstoffatome hin. Tieftemperaturmessungen zeigten dementsprechend eine Aufspaltung der betreffenden Signale bei Temperaturen unter  $-20^\circ\text{C}$ . Die oben bereits angedeutete Wechselwirkung der beiden Substituenten am Carbenkohlenstoffatom untereinander wird in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren besonders deutlich. So wird durch die Addition der Dimethylaminogruppe an die Dreifachbindung eine Verschiebung der Resonanzen der Alkoxygruppen um mehr als  $0.6 \text{ ppm}$  zu höherem Feld bewirkt. Bezüglich der Carbenalkylaminogruppen ist dieser Effekt teilweise noch grösser. Vice versa zeigen die Signale der vinyllischen Dimethylaminogruppen in den Aminocarbenkomplexen IV und VIII im Gegensatz zu den Äthoxycarbenkomplexen III und VII keinerlei Verbreiterungstendenzen, die eine partielle Doppelbindung andeuten könnten.

TABELLE 1

IR-SPEKTREN DER CARBENKOMPLEXE I–VIII IM  $\nu(\text{CO})$ -BEREICH IN  $n$ -HEXAN ( $\text{cm}^{-1}$ )

	$A_1^2$	$A_1^1$	$E$	$B_1$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
I	2072m	1942(sh)	1957vs	1988w	2151vw
II	2064vw	1938(sh)	1931vs		2174vw
III	2079w	1925vs	1925vs		
IV	2066w	1919vs	1919vs	1975w	
V	2060m	1953(sh)	1963vs		2151vw
VI	2051m	1938w	1930vs	1972vw	2162vw
VII	2046m	1925vs	1925vs		
VIII	2048m	1920vs	1920vs		

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE I–VIII IN CDCl<sub>3</sub> BEI 20°Cδ (ppm) rel. i. TMS, Multiplizitäten und Intensitäten in ( )<sup>a</sup>

	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	
						E	Z
I	7.60(M,5)			4.71(Q,2)	1.45(T,3)		
II	7.49(M,5)					3.66(S,3)	3.83(S,3)
III	7.38(M,5)	6.61(S,1)	3.00(br,6) <sup>b</sup>	4.11(Q,2)	0.63(T,3)		
IV	7.34(M,5)	5.95(S,1)	2.69(S,6)			2.60(S,3)	3.38(S,3)
V	7.60(M,5)			4.83(Q,2)	1.57(T,3)		
VI	7.53(M,5)					3.73(S,3)	3.94(S,3)
VII	7.32(M,5)	6.57(S,1)	3.02(br,6)	4.20(Q,2)	0.57(T,3)		
VIII	7.43(S,5)	6.07(S,1)	2.76(S,6)			2.67(S,3)	3.47(S,3)

<sup>a</sup> M = Multiplett, S = Singulett, Q = Quartett, T = Triplett, br = breites Signal. <sup>b</sup> Bei –20°C: 2.69(S,3) 3.14(S,3)

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Wolfram-Komplexe I, III und IV, mittels derer die Position des addierten Protons in α-Stellung zum Carbenkohlenstoffatom festgestellt werden konnte, wurden bereits in anderem Zusammenhang publiziert [5].

### Diskussion

Die Bevorzugung der Aminolyse der Carben-Alkoxygruppe bei sehr tiefen Temperaturen liegt darin begründet, dass, wie kinetische Untersuchungen am Phenyl(methoxy)carben-pentacarbonyl-chrom gezeigt haben, diese Reaktion einem Geschwindigkeitsgesetz höherer Ordnung gehorcht und über eine von hohem Entropieverlust gekennzeichnete "Nahordnung" als Übergangszustand verläuft. Sie weist daher eine negative Aktivierungsenthalpie auf [6–8] und wird im Gegensatz zur bei höheren Temperaturen dominierenden Addition durch Temperatursenkung beschleunigt.

Der Reaktivitätsunterschied zwischen Chrom- und Wolframkomplexen dürfte vor allem sterische Gründe haben, da der kürzere Metall–Kohlenstoff-Abstand der Chromkomplexe die für die Aminolyse notwendige "Nahordnung" erschweren sollte.

Aus den spektroskopischen Daten geht klar hervor, dass alle eingeführten Aminogruppen auch gegenüber dem jeweils anderen Substituenten am Carbenkohlenstoffatom als Donoren wirken. Somit kann es nicht überraschen, dass die einmal erfolgte Aminolyse eine Addition an die Dreifachbindung durch weitgehende Aufhebung der Polarisierung der Phenylacetylenylgruppe erschwert. Erfolgt dagegen primär die Addition, so wird der Elektronenmangel am Carbenkohlenstoff so weitgehend kompensiert, dass ein Angriff des Nucleophils an dieser Stelle unterbleibt.

Erst die Kombination von kinetischen und elektronischen Effekten ermöglicht die hier durchgeführte Reaktionslenkung durch geeignete Temperaturwahl.

Eine vergleichende Betrachtung der Umsetzungen von Phenylacetylenylcarben- und -carbinkomplexen [3] mit Dimethylamin ergibt, dass die C≡C-Dreifachbindung in Phenylacetylenyl(äthoxy)carben-pentacarbonyl-chrom und -wolfram etwa gleich stark wie in *trans*-Halogeno-phenylacetylenylcarbin-tetracarbonyl-

wolfram-Komplexen für eine nucleophile Addition aktiviert wird, während Pentacarbonyl-dimethylaminocarbon-chrom- und -wolfram-Reste in dieser Hinsicht wenig effektiv sind.

### Experimentelles

Alle Lösungsmittel waren getrocknet ( $\text{Na}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_{10}$ ) und mit  $\text{N}_2$  gesättigt. Sämtliche Umsetzungen wurden unter Schutzgas ausgeführt, das zur Säulenchromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt) war am Hochvakuum von Sauerstoff befreit und unter  $\text{N}_2$  aufbewahrt.

Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren im Ölbad bestimmt.

#### 1. Phenylacetylenyl(dimethylamino)carben-pentacarbonyl-wolfram

Bei  $-80^\circ\text{C}$  werden 1.32 g (2.74 mmol)  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  in 35 ml Diäthyläther gelöst und mit 1.4 ml (22.2 mmol) Dimethylamin versetzt. Sofort fällt ein gelber Niederschlag aus. Es wird noch eine Stunde unter langsamer Erwärmung auf  $-50^\circ\text{C}$  gerührt, am Hochvakuum auf 10 ml eingeeengt und dann mit 10 ml Pentan von  $-50^\circ\text{C}$  ausgefällt. Die Lösung wird dekantiert, der gelbe Rückstand kurz zur Entfernung des restlichen Amins am Hochvakuum getrocknet. Sodann wird er bei  $-25^\circ\text{C}$  in Methylenchlorid aufgenommen und bei dieser Temperatur in diesem Lösungsmittel an Kieselgel chromatographiert. Ein fast farbloser Vorlauf wird verworfen, die orangegelbe Zone aufgefangen und bei Raumtemperatur am Hochvakuum zur Trockene gebracht. Es wird aus Äther/Pentan umkristallisiert und eine Stunde am Hochvakuum getrocknet.

Gelbe, verfilzte Kristalle, Fp.  $114^\circ\text{C}$  (Zers.); Ausbeute 1.05 g (80% bez. auf  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ). Gef.: C, 39.71; H, 2.41; O, 17.10; N, 2.96; W, 38.60; Mol.-Gew., 481 (massenspektrometr. bez. auf  $^{184}\text{W}$ ).  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{W}$  (481.12) ber.: C, 39.94; H, 2.31; O, 16.63; N, 2.91; W, 38.21%.

#### 2. 2-Phenyl-2-dimethylaminoäthylenyl(äthoxy)carben-pentacarbonyl-wolfram

Bei  $-20^\circ\text{C}$  werden 910 mg (1.89 mmol)  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  in 30 ml Äther gelöst und mit 1.2 ml (18.0 mmol) Dimethylamin versetzt. Sofort färbt sich die dunkelrote Lösung gelb. Es wird noch eine Stunde bei  $-20$  bis  $-30^\circ\text{C}$  gerührt, das Lösungsmittel und überschüssiges Amin bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen und bei  $10^\circ\text{C}$  in diesem Lösungsmittel chromatographiert. Ein schwach grüner Vorlauf wird verworfen, die gelbe Zone aufgefangen und im Hochvakuum zur Trockene gebracht. Es wird aus Äther/Pentan umkristallisiert und eine Stunde am Hochvakuum getrocknet.

Gelber, feinkristalliner Festkörper, Fp.  $120.5^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausbeute 830 mg (91% bez. auf  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ). Gef.: C, 40.68; H, 3.32; O, 18.30; N, 2.71; W, 35.40; Mol.-Gew., 527 (massenspektrometr. bez. auf  $^{184}\text{W}$ ).  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{W}$  (527.19) ber.: C, 41.01; H, 3.25; O, 18.21; N, 2.66; W, 34.87%.

#### 3. 2-Phenyl-2-dimethylaminoäthylenyl(dimethylamino)carben-pentacarbonyl-wolfram

Bei  $20^\circ\text{C}$  werden 290 mg (0.60 mmol)  $(\text{CO})_5\text{WC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  in 10 ml

Äther gelöst und mit 0.3 ml (5.6 mmol) Dimethylamin versetzt. Es wird eine Stunde gerührt, sodann das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylamin mit der Ölpumpe abgezogen, der Rückstand aus Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert und eine Stunde am Hochvakuum getrocknet.

Matt gelber, feinkristalliner Festkörper, Ausbeute 150 mg (50% bez. auf  $(\text{CO})_5\text{WC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ . Identifizierung durch Spektrenvergleich [2] und Fp. Fp. 109°C (Zers.) (Lit. [2] 110°C).

#### 4. Phenylacetylenyl(dimethylamino)carben-pentacarbonyl-chrom

1.61 g (4.60 mmol)  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ , gelöst in 15 ml Äther, werden unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Es wird 1.0 ml (15.1 mmol) Dimethylamin zugegeben und vorsichtig erwärmt. Beim Auftauen des Äthers bildet sich sofort eine gelbe Suspension. Sie wird noch 20 min bei  $-115^\circ\text{C}$  gerührt und dann mit 20 ml Pentan von  $-100^\circ\text{C}$  versetzt. Es bildet sich ein Kristallbrei, der während mehrerer Stunden bei  $-78^\circ\text{C}$  am Hochvakuum annähernd zur Trockne gebracht und durch anschließende Säulenchromatographie an Kieselgel bei  $10^\circ\text{C}$  gereinigt wird. Die Substanz wird hierzu in Methylenchlorid/Pentan (1 : 1) aufgetragen. Wenn ein gelbgrüner Vorlauf, der verworfen wird, vollständig eluiert ist und sich eine orangefarbene Zone von einem grünen Rückstand am Säulenkopf getrennt hat, wird dieser mit einer Pipette abgetragen und die orangefarbene Zone mit reinem Methylenchlorid eluiert. Das Eluat wird auf 3 ml eingeeengt, mit 50 ml Pentan daraus ein gelber Niederschlag gefällt und dieser abschliessend mit 50 ml Pentan gewaschen. Nach einstündigem Trocknen am Hochvakuum erhält man gelbe, verfilzte Nadeln.

Fp.  $130^\circ\text{C}$ , Ausbeute 960 mg (60% bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ). Gef.: C, 55.16; H, 3.18; O, 22.90; N, 4.16; Cr, 14.84; Mol.-Gew., 349 (massenspektrometr.).  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{Cr}$  (349.27) ber.: C, 55.02; H, 3.17; O, 22.90; N, 4.01; Cr, 14.89%. Aus den Waschlösungen können weitere 510 mg, allerdings nicht analysenrein, gewonnen werden.

#### 5. 2-Phenyl-2-dimethylaminoäthylenyl(äthoxy)carben-pentacarbonyl-chrom

Bei  $-22^\circ\text{C}$  werden 2.15 g (6.14 mmol)  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  in 50 ml Äther gelöst und mit 1.75 ml (28.0 mmol) Dimethylamin versetzt. Es wird noch eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Dabei erfolgt langsam Farbumschlag von rot nach orange. Sodann wird bei der Reaktionstemperatur am Hochvakuum zur Trockene gebracht und wie unter 4 aufgearbeitet.

Orangefarbene feinkristalline Festsubstanz, Fp.  $100.5^\circ\text{C}$ , Ausbeute 1.55 g (64% bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ). Gef.: C, 54.50; H, 4.40; O, 24.20; N, 3.62; Cr, 12.76; Mol.-Gew., 395 (massenspektrometr.).  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{Cr}$  (395.34) ber.: C, 54.69; H, 4.33; O, 24.28; N, 3.54; Cr, 13.15%.

#### 6. 2-Phenyl-2-dimethylaminoäthylenyl(dimethylamino)carben-pentacarbonyl-chrom

Bei  $20^\circ\text{C}$  werden 440 mg (1.26 mmol)  $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  in 15 ml Äther gelöst und mit 0.9 ml (13.59 mmol) Dimethylamin versetzt. Es wird eine Stunde gerührt, am Hochvakuum zur Trockene gebracht, in Pentan/Methylenchlorid 5 : 2 aufgenommen und in diesem Gemisch an Kieselgel bei  $10^\circ\text{C}$  chromatographiert. Ein grüner Vorlauf wird verworfen und die dann folgende orange-

farbene Zone aufgefangen. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt, der Rückstand aus Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert und eine Stunde am Hochvakuum getrocknet.

Gelbe Nadeln, Fp. 100° C, Ausbeute 220 mg (44% bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ . Gef.: C, 54.44; H, 4.56; O, 20.20; N, 7.11; Cr, 12.68; Mol.-Gew., 394 (massenspektrometr.).  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cr}$  (394.35) ber.: C, 54.82; H, 4.60; O, 20.29; N, 7.10; Cr, 13.19%.

### Literatur

- 1 E.O. Fischer, P. Stückler und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 197.
- 2 E.O. Fischer und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) C47.
- 3 E.O. Fischer, H.J. Kalder und F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) C23.
- 4 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 387.
- 5 F.H. Köhler, H.J. Kalder und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 11.
- 6 B. Heckl, H. Werner und E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 847; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7 (1968) 817.
- 7 H. Werner, E.O. Fischer, B. Heckl und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 367.
- 8 H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 285.