

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen

XXXVIII *. Umwandlung von Tri(methylen)methan- in 1,3-Dienliganden an Chrom- und Eisenkomplexen

Rudolf Aumann * und Beate Trentmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Orléans-Ring 23, D-4400 Münster (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. Juni 1989)

Abstract

1,3-Diene complexes and 1,3-dienes have been obtained from tri(methylene)-methane complexes $L_{n-1}M[\text{Ph}(\text{OEt})\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)\text{CHCH}_2\text{Y}]$ (III) of chromium and iron [$L_{n-1}M = \text{Cr}(\text{CO})_4, \text{Fe}(\text{CO})_3$; $\text{Y} = \text{OH}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{CH}_2\text{OH}$] by transformation of the $\alpha\text{-CH}_2\text{Y}$ moiety into terminal $=\text{CH}_2$ and $=\text{CHY}$ groups, respectively. The transformation of CH_2Y into a $=\text{CH}_2$ group can be achieved by a suprafacial nucleophilic 1,4-substitution of Y. A transformation of CH_2Y into $=\text{CHY}$ takes place by metal-induced 1,4-hydrogen transfer. The iron complex IIIa undergoes (acid-catalyzed) nucleophilic 1,4- and 1,1-substitution reactions, respectively. Thus, from diastereomers IIIaA and B the 2-benzyl-1,3-diene complex VIII is obtained by 1,4-substitution, whereas diastereomer IIIaC gives a tri(methylene)methane complex (IX) by a 1,1-substitution without undergoing a change in its configuration. The corresponding chromium complex IIIa under protic conditions yields the (metal-free) dienes XI and XII. By contrast, the chromium complexes IIId–f at 50 °C in inert solvents yield 3-benzyl-1,3-dienes (Va–c) and 3-methyl-1,3-dienes (V'a–c) by metal-induced 1,4-hydrogen shifts. The corresponding enols Va and V'a ($\text{Y} = \text{OH}$) rearrange immediately to give the aldehydes VI, VI' and VII.

Zusammenfassung

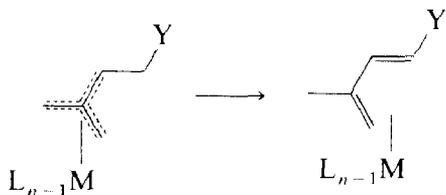
Man erhält 1,3-Dienkomplexe und 1,3-Diene aus Tri(methylen)methan-komplexen $L_{n-1}M[\text{Ph}(\text{OEt})\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)\text{CHCH}_2\text{Y}]$ (III) von Chrom und Eisen [$L_{n-1}M = \text{Cr}(\text{CO})_4, \text{Fe}(\text{CO})_3$; $\text{Y} = \text{OH}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{CH}_2\text{OH}$] durch Umwandlung der $\alpha\text{-CH}_2\text{Y}$ Einheit in terminale $=\text{CH}_2$ bzw. $=\text{CHY}$ Gruppen: erstere durch suprafaciale nucleophile 1,4-Substitution von der metall-abgewandten Seite, letztere durch metall-induzierte 1,4-Wasserstoffübertragung. An Eisenkomplexen IIIa A–C sind

* XXXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

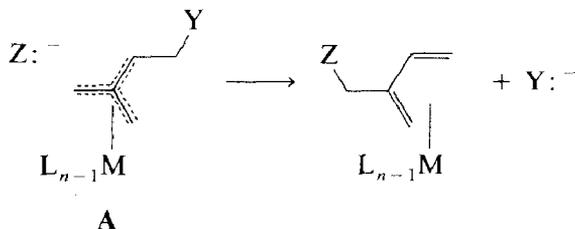
sowohl (säurekatalysierte) nucleophile 1,4- als auch 1,1-Substitutionen möglich, abhängig von der jeweiligen Konfiguration der Diastereomeren. So erhält man aus IIIaA und B den 2-Benzyl-1,3-dienkomplex VIII durch 1,4-Substitution, aus IIIaC hingegen den Tri(methylen)methan-komplex IX durch 1,1-Substitution. Der entsprechende Chromkomplex IIIa liefert unter protischen Bedingungen unmittelbar metallfreie Diene XI und XII. Im Gegensatz dazu liefern die Chromkomplexe III d-f bei 50°C in inerten Lösungsmitteln 3-Benzyl-1,3-diene (Va-c) und 3-Methyl-1,3-diene (V'a-c) durch metall-induzierte 1,4-Wasserstoffverschiebung. Die entsprechenden Enole Va und V'a (Y = OH) lagern dabei spontan zu Aldehyden VI, VI' und VII um.

Tri(methylen)methan- und 1,3-Dienliganden bilden mit zahlreichen 4 π -Elektronenakzeptoren isomere Komplexe. Diese lassen sich auf Grund ihrer unterschiedlichen C-Konnektivität nicht wechselseitig ineinander umlagern. Wir finden solche Umwandlungen jedoch an entsprechenden C₅-Gerüsten wenn α -CH₂Y-Gruppen in das Reaktionsgeschehen einbezogen werden. Letztere bilden dabei terminale =CHY- bzw. =CH₂-Gruppen durch Übertragung von Wasserstoff aus den α -Methylengruppen (Schema 1) bzw. durch nucleophile 1,4-Substitutionsreaktionen (Schema 2), fig s1, s2, s3

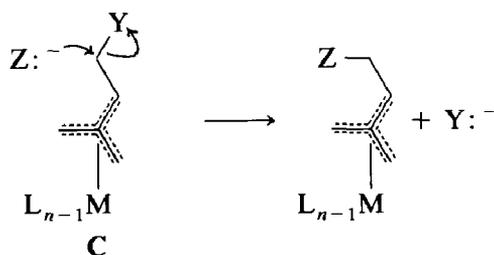
Im Rahmen von Untersuchungen über Templatsynthesen mit Carbenkomplexen fanden wir kürzlich einen neuartigen Zugang zu Tri(methylen)methan-komplexen III [2] durch Insertion von Allenen H₂C=C=CHCH₂Y (II) [2e] in M=C-Bindungen von Carbenkomplexen L_nM=CXR [1] (I) (Gl. 1). Mit Eisen [L_nM = Fe(CO)₄] verläuft diese Reaktion einheitlich zu III, mit Chrom [L_nM = Cr(CO)₅] entsteht



Schema 1. Isomerisierung von Tri(methylen)methan- zu 1,3-Dienliganden durch (suprafaciale) 1,4-Wasserstoffübertragung auf der Metallseite.

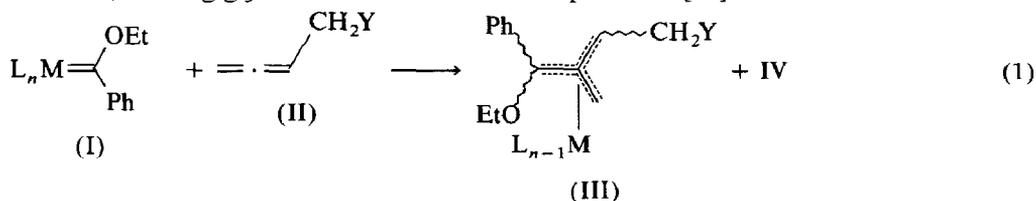


Schema 2. Umwandlung von Tri(methylen)methan-liganden der Konfigurationen A und B in 1,3-Dienliganden durch (suprafaciale) nucleophile 1,4-Substitution auf der metall-abgewandten Seite unter gleichzeitiger Verschiebung des π -Systems.



Schema 3. (Suprafaciale) nucleophile 1,1-Substitution an Tri(methylen)methan-komplexen der Konfiguration C unter Konfigurationserhaltung.

zusätzlich IV (bzw. dessen Hydrolyseprodukt IV') durch Metathese in wechselnden Anteilen, abhängig jeweils von den Reaktionspartnern [2e].



I: $L_nM = \text{Cr}(\text{CO})_5$ (a), $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (b);
 II: $Y = \text{OH}$ (a), CO_2Et (b), CH_2OH (c)

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OEt})\text{Ph}$ (IV) H_3CCOPh (IV')

Tri(methylen)methankomplexe vom Typ III bilden vier Stereoisomere A–D, deren relativer Anteil für IIIa–f in Tabelle 1 angegeben ist:

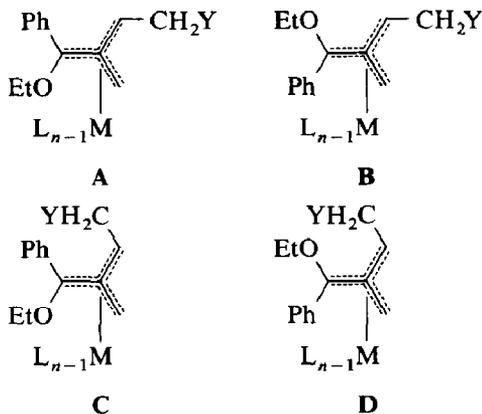


Tabelle 1

Substitutionsmuster von III, Einfluss von L_nM und Y auf die Zusammensetzung von Diastereomerenmischungen IIIA–D sowie Produktverteilung III/IV in Gl. 1 [2e]

III	$L_{n-1}M$	Y	[III/IV] ^a	A/B/C/D ^a	[III + IV] ^a
a	$(\text{CO})_3\text{Fe}$	OH	nur III ^b	5/2/2/0	> 90
b	$(\text{CO})_3\text{Fe}$	CO_2Et	nur III ^b	6/2/3.6/0	> 90
c	$(\text{CO})_3\text{Fe}$	CH_2OH	nur III ^b	5/2/2/0	> 90
d	$(\text{CO})_4\text{Cr}$	OH	1/1	^c	> 90
e	$(\text{CO})_4\text{Cr}$	CO_2Et	3/2	nur A	> 90
f	$(\text{CO})_4\text{Cr}$	CH_2OH	5/4	nur A	> 90

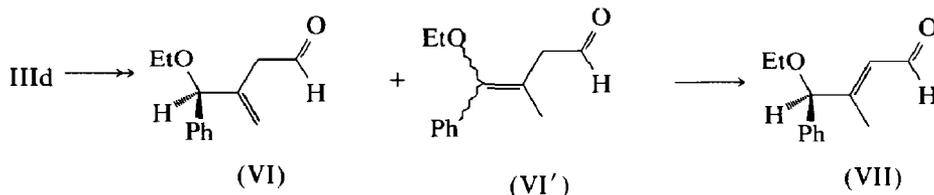
^a Produktverhältnis in Moläquivalenten [2e]. ^b Es entsteht kein Metatheseprodukt IV, jedoch eine geringe Menge eines Homologisierungserzeugnisses [2e]. ^c Nicht bestimmt [2e].

Tabelle 3

Produktzusammensetzung (in % Gesamtausbeute laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse unter Bezug auf Toluol als internem Standard) bei der Umsetzung von Ia mit IIa bei 50°C in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

Zeit (h)	III d-A/	IV/	VI/	VI'-E/	VI'-Z/	VII
3	30	50	4	–	–	–
6	–	50	11	3.5	3.5	9
30	–	50	1	1.5	1.5	22

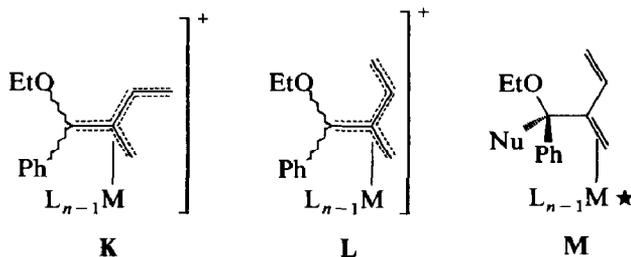
gebildet. Eine nachträgliche Isomerisierung von V zum (thermodynamisch begünstigten) V' tritt bei 50°C nicht ein. Somit muss die Protonenübertragung auf einer früheren Reaktionsstufe, z.B. auf der Stufe von H oder I eingeleitet werden. Eine Sonderstellung nimmt der Zerfall von III d (Y = OH) ein, da das Primärprodukt Va durch Enolautomerisierung spontan zum Aldehyd VI umlagert. Anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Messungen kann man bei kurzen Reaktionszeiten VI als einziges Produkt erkennen. Bei längeren Reaktionszeiten steigt jedoch der Anteil an konjugiertem Aldehyd VII, der sich durch (katalysierte) 1,3-Wasserstoffverschiebung sowohl aus VI als auch aus VI' bildet.



2-Benzyl- und 2-Benzoyl-1,3-diene aus Tri(methylen)methankomplexen IIIa und III d durch nucleophile 1,4-Substitution von Y^-

Die Tri(methylen)methan-komplexe IIIa und d (Y = OH) nehmen eine Sonderstellung ein, insofern als die CH_2OH -Gruppe sowohl durch Wasserstoffübertragung in einen Aldehyd VI (Schema 1) als auch durch Eliminierung von H_2O in eine endständige Methylengruppe umgewandelt werden kann (Schema 2, Gl. 3).

Ein 5/2/2-Gemisch aus diastereomeren Eisenkomplexen IIIa A–C (Tabelle 1) liefert in Ethanol unter dem Einfluss katalytischer Mengen an Trifluoressigsäure (12 h, 20°C) ein ca. (5 + 2)/2-Gemisch aus dem Dienkomplex VIII und dem Tri(methylen)methankomplex IX. Das Produktverhältnis scheint darauf hinzudeuten, dass VIII aus IIIa A und B, IX aus IIIa C entsteht, durch Addition von Ethanol unter Eliminierung von Wasser (Schema 2 und 3). Die Reaktion könnte zweistufig über (konfigurationsstabile) Kationen K bzw. L oder einstufig verlaufen. Sie wäre in beiden Fällen suprafacial, wobei das Nucleophil von der metallabgewandten Seite angreift und Wasser von der gleichen Seite eliminiert wird.



Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband-, DEPT- und "Gated-decoupling"-Messungen). IR-Spektren: Digilab FTS 45. MS-Spektren: Finnigan MAT 312. Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 60 bzw. ICN Alumina B 02069; Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. Petroetherfraktion: 40–60°C. R_f -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests. NMR-Spektren wurden in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1/1) aufgenommen mit Proben, die vorher mehrere Stunden bei 20°C aufbewahrt und anschliessend zentrifugiert worden waren. Ausgangsmaterialien: Ia [3], Ib [4], IIa [5], IIb [6], IIc [7].

3-(α -Ethoxybenzyl)-3-butenal (VI); 4-Ethoxy-3-methyl-4-phenyl-2-butenal (VII); (E)-4-Ethoxy-3-methyl-4-phenyl-3-butenal (VI'-E); (Z)-4-Ethoxy-3-methyl-4-phenyl-3-butenal (VI'-Z) durch Umsetzung von Ia mit IIa

In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäss gibt man zu 326 mg (1.00 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5$ (Ia) in 4 ml trockenem Ether 140 mg (2.00 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ (IIa). Nach 3 h bei 50°C ist Ia fast vollständig verbraucht (DC-Test, Ia: $R_f = 0.7$ in Dichlormethan/Ether 15/1). Die Reaktionslösung ist deutlich heller geworden. Es ist ein gelb-grünes Polymer ausgefallen. Laut ^1H -NMR-Spektrum (mit Toluol als innerem Standard, bezogen auf Ia) besteht das Gemisch aus IV (50%) [2e], VI (4%) und III d-A (30%) [2e]; R_f in Dichlormethan/Ether 15/1 = 0.68 (IV), 0.60 (VI) und 0.37 (III d-A). Nach 6 h bei 50°C ist III d-A vollständig verbraucht. Das Produktgemisch hat laut ^1H -NMR-Spektrum nunmehr die Zusammensetzung IV (50%), VII (9%), VI'-(E) (3.5%), VI'-(Z) (3.5%) und VI (11%); nach 30 h bei 50°C die Zusammensetzung IV (50%), VII (22%), VI'-(E) (1.5%), VI'-(Z) (1.5%) und VI (1%). Man zentrifugiert, dampft ein (20°C, 15 Torr), nimmt in wenig Dichlormethan auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 40 × 3 cm). Eluieren mit Petroether ergibt einen farblosen Vorlauf mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$, Dichlormethan eine farblose Fraktion von 50 mg (41%) IV' ($R_f = 0.6$), Dichlormethan/Ether (15/1) eine erste Fraktion ($R_f = 0.6$) von 20 mg eines 3/3/1.5/1/1-Gemisches von IV', VII, VI'-(E) (3 mg, 1.5%), VI'-(Z) (2 mg, 1%) und VI (2 mg, 1%) sowie eine zweite Fraktion ($R_f = 0.55$) mit VII (40 mg, 20%). An basischem Aluminiumoxid lässt sich mit Petroether IV (70 mg, 47%) eluieren.

VI: ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 9.24$ (1H, t, $^3J = 2.2$ Hz, C1-H), 7.31–7.10 (5H, m, C_6H_5), 5.08 (1H, s, C4-H), 4.86 (1H, s, C4-H), 4.57 [1H, s, C(OEt)H], 3.30 (2H, m, diastereotope OCH_2), 2.77 (1H, dd, $^2J = -15.3$ Hz, $^3J = 2.2$, C2-H), 2.64 (1H, dd, $^2J = -15.3$ Hz, $^3J = 2.2$, C2-H), 1.09 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3). MS (70 eV): m/z (%) 204 (2) [M^+], 175 (100) [$M - \text{CHO}$], 147 (20) [$175 - \text{C}_2\text{H}_4$], 135 (40), 129 (25), 107 (60) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$], 79 (30).

VI'-(E): ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 9.51$ (1H, t, $^3J = 2.2$ Hz, C1-H), 7.31–7.10 (5H, m, C_6H_5), 3.26 (2H, q, $^3J = 7.0$ Hz, OCH_2), 3.09 (2H, d, $^3J = 2.2$ Hz, C2-H), 1.55 [3H, s, $=\text{C}(\text{CH}_3)$], 0.99 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3). MS (70 eV): m/z (%) 204 (20) [M^+], 175 (100) [$M - \text{CHO}$], 147 (100) [$175 - \text{C}_2\text{H}_4$], 129 (60), 105 (30) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$], 77 (60).

VI'-(Z): ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 9.37$ (1H, t, $^3J = 1.7$ Hz, C1-H), 7.31–7.10 (5H, m, C_6H_5), 3.26 (2H, q, $^3J = 7.0$ Hz, OCH_2), 2.76 (2H, d, $^3J = 1.7$ Hz, C2-H),

1.77 [3H, s, =C(CH₃)], 1.04 (3H, t, ³J = 7.0 Hz, CH₃). MS (70 eV): *m/z* (%) 204 (20) [M⁺], 175 (100) [M - CHO], 147 (80) [175 - C₂H₅], 129 (40), 105 (20) [C₆H₄CO], 77 (30).

VII: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 9.83 (1H, d, ³J = 7.7 Hz, Cl-H), 7.18–7.05 (5H, m, C₆H₅), 6.27 (1H, dq, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.25, C2-H), 4.37 (1H, s, C4-H), 3.12 (2H, m, diastereotope OCH₂), 1.56 [3H, d, ⁴J = 1.25 Hz, C3-CH₃], 1.04 (3H, t, ³J = 7.0 Hz, CH₃-ET). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 189.96 (d, C1), 160.00 (s, C3), 139.54 (s, *i*-C₆H₅), 128.64 (2C, d, *m*-C₆H₅), 128.16 (d, *p*-C₆H₅), 127.09 (2C, d, *o*-C₆H₅), 126.95 (d, C2), 85.54 (d, C4), 64.44 (t, OCH₂), 15.35 (q, OCH₂CH₃), 12.85 [q, =C(CH₃)]. IR (Film): cm⁻¹ (%), 1674 (100) [ν(C=O)], 1103 (90) [ν(C-O)], 702 (90) [δ(C-H)]. MS (70 eV): *m/z* (%) 204 (2) [M⁺], 175 (80) [M - CHO], 147 (20) [175 - C₂H₄], 135 (80), 129 (40), 107 (100) [C₆H₄CH₂O], 79 (60), 77 (30).

[Gef.: C, 76.38; H, 7.54; C₁₃H₁₆O₂ (204.3) ber.: C, 76.44; H, 7.89%.]

(*E,E*)-5-Ethoxy-4-methyl-5-phenyl-penta-2,4-diensäureethylester (*V'*'b-E); (*E,Z*)-5-Ethoxy-4-methyl-5-phenyl-penta-2,4-diensäureethylester (*V'*'b-Z); 4-(α -Ethoxybenzyl)-(E)-penta-2,4-diensäureethylester (*Vb*) durch Umsetzung von Ia mit IIb

In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man zu 326 mg (1.00 mmol) (CO)₅Cr=C(OEt)C₆H₅ (Ia) in 4 ml trockenem Ether 190 mg (1.50 mmol) H₂C=C=CHCH₂CO₂Et (IIb). Nach 4.5 h bei 50 °C ist die zunächst dunkelrote Lösung deutlich heller geworden. Ia ist fast vollständig verbraucht (DC-Test, Ia: R_f = 0.6 in Petrolether/Ether 10/1). Es ist ein Polymer ausgefallen. Die Zusammensetzung des Produktgemisches ändert sich mit der Reaktionszeit. Laut ¹H-NMR-Spektrum (mit Toluol als innerem Standard) liegt nach 4.5 h ein Gemisch aus IIIe-A (47%), 1-Ethoxy-1-phenyl-ethen (IV) (30%), *Vb* (7%), *V'*'b-E (5%) und *V'*'b-Z (1%) vor. Nach 24 h, 50 °C ist die Zusammensetzung 4%/30%/26%/17%/3%. Verwendet man anstelle von Ether trockenes Benzol als Reaktionsmedium, so verschiebt sich das Prozentverhältnis bei 4.5 h, 50 °C IIIe-A/IV/*Vb*/*V'*'b-E = 10/30/38/4. Zur vollständigen Umwandlung von IIIe-A in *V'*'b wird in Ether umgesetzt (4 h, 50 °C) und anschließend 10 min mit ca. 100 mg basischem Aluminiumoxide gerührt. Man erhält so ein 10/1-Gemisch aus *V'*'b-E/*V'*'b-Z = 10/1.

Vb: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 7.21–7.15 (5H, m, C₆H₅), 7.15 und 5.93 (je 1H, AX-System, ³J = 15.9 Hz, *trans*-CH=CH), 5.47 und 5.38 (je 1H, je s, =CH₂), 4.80 (1H, s, PhCHOEt), 3.98 (2H, q, CO-OCH₂), 3.34 und 3.28 (je 1H, je q eines AB-Systems, ²J = 9.0 Hz, ³J = 7.0, OCH₂, PhCHOEt), 1.16 und 1.02 (je 3H, je t, je CH₃). MS (70 eV): *m/z* (%), 260 (10) [M⁺], 231 (10) [M - C₂H₅], 215 (10) [M - OEt], 187 (10) [215 - CO], 169 (10), 141 (20), 135 (100) [C₆H₅CHOEt], 107 (60) [135 - C₂H₄], 77 (30).

V''b-E: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 7.21–7.15 (5H, m, C₆H₅), 8.38 und 5.88 (je 1H, ³J = 15.9 Hz, AX-System, *trans*-CH=CH), 4.10 (2H, q, CO-OCH₂), 3.41 (2H, q, OCH₂ C=C-OEt), 1.64 (3H, s, C=C-CH₃), 1.16 und 1.02 (je 3H, je t, je CH₃Et). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 166.95 (C=O), 158.50 (s, C-5), 141.90 (d, C-3), 134.67 (s, C-*i* C₆H₅), 129.76, 128.98, 128.49 [2/1/2, je d, C(2-6) C₆H₅], 116.58 (d, C-2), 115.50 (s, C-4), 65.90 (t, OCH₂ C=C-OEt), 59.79 (t, OCH₂ CO-OEt), 15.21, 14.67, 12.98 (je q, je CH₃). IR (Film): cm⁻¹ (%), 1708.9 (100) [ν(C=O)], 1612.5 (100) [ν(C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 260 (60) [M⁺], 245 (5) [M - CH₃], 215 (20) [M - OEt], 187 (100) [215 - CO], 159 (100) [187 - C₂H₄], 129 (30), 115 (20), 105 (60), 77 (40).

[Gef.: C, 74.45; H, 7.79, C₁₆H₂₀O₃ (260.3) ber. C, 73.83; H, 7.74%.]

V'-b-Z: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 7.21–7.15 (5H, m, C₆H₅), 7.42 and 5.82 (je 1H, AX-System, ³J = 15.9 Hz, *trans*-CH=CH), 3.98 (2H, q, CO-OCH₂), 3.38 (2H, q, OCH₂ C=C-OEt), 1.90 (3H, s, C=C-CH₃), 1.16 und 1.02 (je 3H, je t, je CH₃ Et). MS (70 eV): *m/z* (%), 260 (70) [M⁺], 245 (10) [M - CH₃], 231 (10) [M - C₂H₅], 215 (20) [M - OEt], 187 (100) [215 - CO], 159 (100) [187 - C₂H₄], 158 (100) [127 - C₂H₅], 129 (35), 115 (20), 105 (60), 77 (40).

4-(*α*-Ethoxybenzyl)-(E)-penta-2,4-dien-1-ol (Vc) durch Umsetzung von Ia mit IIc

In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man zu 326 mg (1.00 mmol) (CO)₅Cr=C(OEt)C₆H₅ (Ia) in 4 ml trockenem Ether 160 mg (2.00 mmol) H₂C=C=CHCH₂CH₂OH (IIc). Nach 2.5 h bei 50 °C ist Ia fast vollständig verbraucht (DC-Test, Ia: R_f = 0.7 in Dichlormethan/Ether 15/1). Die Reaktionsmischung ist nur noch schwach rot gefärbt; es ist ein gelb-grünes Polymer ausgefallen. Die Zusammensetzung des Produktgemisches ändert sich mit der Reaktionszeit. Laut ¹H-NMR-Spektrum (mit Toluol als innerem Standard) liegt nach 2.5 h, 50 °C ein Gemisch aus IIIf (53%) [2e], IV (40%) und Vc (4%) vor. Nach 4 h bei 50 °C beträgt das Prozentverhältnis 45%/40%/11%, nach 8 h bei 50 °C beträgt es 37%/40%/18%. Nach 4 h lässt man abkühlen, trennt durch Zentrifugieren von ausgefallenem Polymer ab, dampft ein (20 °C, 15 Torr), nimmt in wenig Dichlormethan auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 3 cm). Eluieren mit Petrolether ergibt eine farblose Fraktion von Cr(CO)₆. Mit Dichlormethan erhält man eine farblose Fraktion von IV' (40 mg, 35%, R_f = 0.6 in Dichlormethan). Dichlormethan/Ether (15/1) liefert eine organische Fraktion mit IIIf [2e] (R_f = 0.4, 160 mg, 42%, orange Kristalle aus Petrolether bei -78 °C, die sich beim Aufwärmen jedoch rasch wieder lösen). Eluieren mit Ether schliesslich führt zu einer farblosen Fraktion mit Vc (R_f = 0.3, 20 mg, 10%, farbloses Öl). Die Ausbeute an Vc steigt mit der Reaktionszeit. Nach 30 h hat sich IIIf vollständig zu Vc (100 mg, 46%) umgesetzt.

Vc: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 7.38 (2H, "d", 2,6-H C₆H₅), 7.15 (2H, m, 3,5-H C₆H₅), 7.05 (1H, m, 4-H C₆H₅), 6.09 (1H, d, ³J = 16.0 Hz, C3-H), 5.85 (1H, dt, ³J = 16.0 und 4.9 Hz, C2-H), 5.27 und 5.19 (je 1H, je s, C5-H), 4.84 [1H, s, HC(OEt)], 3.76 (2H, d, ³J = 4.9 Hz, C1-H), 3.39 und 3.28 (je 1H, je dq, ²J = -9.0 Hz, ³J = 7.0, OCH₂), ca. 1.5 (1H, breit, nicht lagekonstant, OH), 1.11 (3H, t, ³J = 7.0 Hz, CH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 145.69 (s, C4), 141.29 (s, *i*-C₆H₅), 130.95 (s, C2), 128.95 (d, C3), 128.33 (2' C, d, *m*-C₆H₅), 127.60 (d, *p*-C₆H₅), 127.40 (2C, d, *o*-C₆H₅), 115.71 (t, C5), 82.73 [s, HC(OEt)], 64.38 (t, OCH₂), 63.28 (t, CH₂OH), 15.58 (q, CH₃). IR (Film): cm⁻¹ (%), 3400 (50) [ν(O-H)], 1450 (50) [δ(O-H)], 1093 (100) [ν(C-O)], 700 (90) [δ(C-H)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 218 (0.02) [M⁺], 217 (0.02) [M - H], 200 (0.3) [M - H₂O], 188 (2), 172 (20) [200 - C₂H₄], 143 (20) [172 - C₂H₅], 135 (100), 128 (15), 107 (90) [C₆H₅CH₂O], 105 (10), 79 (50), 77 (20).

[Gef.: C, 76.23; H, 8.22; C₁₄H₁₈O₂ (218.3) ber. C, 77.03; H, 8.31%.]

2-(*α,α*-Diethoxybenzyl)-1,3-butadien (XIb)

In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man zu 326 mg (1.00 mmol) (CO)₅Cr=C(OEt)C₆H₅ (Ia) in 1 ml trockenem Ether und 4 ml trockenem Ethanol 140 mg (2.00 mmol) H₂C=C=CHCH₂OH (IIa). Nach 4 h bei 50 °C ist Ia laut IR-Spektrum fast vollständig verbraucht und Cr(CO)₆ und etwas Polymer aus der nunmehr dunkelbraun verfärbten Lösung ausgefallen. Laut ¹H-NMR-

Spektrum liegt in Lösung ein 1/1-Gemisch aus XIb und IV vor (je 50% bezogen auf Ia). Da eine Trennung von XIb und IV auf Grund ähnlicher R_f -Werte schwierig ist, wurde das Gemisch mit drei Tropfen Trifluoressigsäure versetzt, zentrifugiert, eingedampft (20 °C, 15 Torr), in wenig Dichlormethan aufgenommen und an Aluminiumoxid chromatographiert (Säule 30 × 3 cm). Man erhält mit Petrolether nach einem farblosen Vorlauf mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ eine farblose Fraktion mit XIb ($R_f = 0.37$, 90 mg, 40%). Mit Dichlormethan lässt sich IV' (50 mg, 42%) eluieren.

XIb: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 7.54$ (2H, "d", 2,6-H C_6H_5), 7.18–7.08 [3H, m, (3–5)-H C_6H_5], 5.98 (1H, dd, $^3J = 17.6$ und 11.2 Hz, C3-H), 5.85 und 5.40 (je 1H, je d, $^2J = 2.3$ Hz, C1-H), 5.38 (1H, dd, $^3J = 17.7$ Hz, $^2J = 1.9$, C4-H), 4.77 (1H, dd, $^3J = 11.2$ Hz, $^2J = 1.9$, C4-H), 3.34 und 3.22 (je 2H, je dq, $^2J = -9.4$ Hz, $^3J = 7.1$, OCH_2), 1.10 (6H, t, $^3J = 7.1$ Hz, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 147.01$ (s, C2), 141.25 (s, *i*- C_6H_5), 134.92 (d, C3), 127.93 (2C, d, *m*- C_6H_5), 127.79 (d, *p*- C_6H_5), 127.38 (2C, d, *o*- C_6H_5), 115.41 und 115.12 (je 1C, je t, C1 und C4), 101.70 [s, $\text{C}(\text{OEt})_2$], 57.02 (2C, t, OCH_2), 15.51 (2C, q, CH_3). IR (Film): cm^{-1} (%), 1057 (100) [$\nu(\text{C-O})$], 700 (80) [$\delta(\text{C-H})$]. MS (70 eV): m/z (%) 232 (8) [M^+], 187 (60) [$M - \text{OEt}$], 179 (100) [$M - \text{C}_4\text{H}_5$], 159 (15) [187 - C_2H_4], 151 (40) [179 - C_2H_4], 131 (20), 123 (80) [151 - C_2H_4], 105 (100) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$], 77 (50), 53 (20).

[Gef.: C, 77.44; H, 8.37; $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (232.3) ber.: C, 77.55; H, 8.68%.]

2-[α -(2,3-Butadienyloxy)- α -ethoxy-benzyl]-1,3-butadien (*XIc*)

In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man zu 326 mg (1.00 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5$ (Ia) in 3 ml trockenem Ether 1 ml $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ (IIa). Nach 4 h bei 50 °C ist Ia laut IR-Spektrum fast vollständig verbraucht und neben $\text{Cr}(\text{CO})_6$ viel Polymer ausgefallen. In Lösung befinden sich XIc (50%) und IV (50%). Es wird wie bei XIb aufgearbeitet. Man erhält $\text{Cr}(\text{CO})_6$, dann XIc ($R_f = 0.3$, 90 mg, 35%), schliesslich IV' (50 mg, 42%).

XIc: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 7.54$ (2H, "d", 2,6-H C_6H_5), 7.29–7.06 (3H, m, (3–5)-H C_6H_5), 5.99 (1H, dd, $^3J = 17.6$ und 11.1 Hz, C3-H), 5.88 und 5.40 (je 1H, je d, $^2J = 2.2$ Hz, C1-H), 5.38 (1H, dd, $^3J = 17.6$ Hz, $^2J = 1.9$, C4-H), 5.16 (1H, quin., $^4J = 6.6$ Hz, $^3J = 6.6$, -HC=C=), 4.77 (1H, dd, $^3J = 11.1$ Hz, $^2J = 1.9$, C4-H), 4.61 (2H, dt, $^4J = 6.6$ Hz, $^5J = 2.9$, = CH_2), 3.89 und 3.76 [je 1H, je ddt, $^2J = -11.4$ Hz, $^3J = 6.6$, $^5J = 2.9$, $\text{OCH}_2(\text{CHC}=\text{C}=\text{CH}_2)$], 3.34 und 3.22 [je 1H, je dq, $^2J = -9.4$ Hz, $^3J = 7.1$, $\text{OCH}_2(\text{CH}_3)$], 1.08 (3H, t, $^3J = 7.1$ Hz, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 209.18$ (s, C=C=C), 146.69 (s, C2), 140.87 (s, *i*- C_6H_5), 134.78 (d, C3), 128.00 (2C, d, *m*- C_6H_5), 127.90 (d, *p*- C_6H_5), 127.43 (2C, d, *o*- C_6H_5), 115.67 und 115.48 (je 1C, je t, C1 und C4), 101.79 [s, $\text{C}(\text{OEt})$], 89.08 (d, -HC=C= CH_2), 75.87 (t, = CH_2), 59.80 (t, OCH_2 Allen), 57.31 (t, $\text{OCH}_2\text{-Et}$), 15.40 (q, CH_3). IR (Film): cm^{-1} (%), 1959 (60) [$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$], 1053 (100) [$\nu(\text{C-O})$], 700 (90) [$\delta(\text{C-H})$]. MS (70 eV): m/z (%) 256 (0.5) [M^+], 227 (6) [$M - \text{C}_2\text{H}_5$], 211 (4) [$M - \text{OEt}$], 203 (6) [$M - \text{C}_4\text{H}_5$], 187 (20), 159 (15) [187 - C_2H_4], 151 (50) [203 - C_4H_4], 131 (20), 123 (50) [151 - C_2H_4], 105 (100), 77 (50), 53 (60).

[Gef.: C, 79.62; H, 7.89; $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (256.4) ber.: C, 79.65; H, 7.86%.]

(η^4 -2-Benzoyl-1,3-butadien)-tricarboneisen(0) (*X*)

In einem Schlenkrohr gibt man unter Argon zu 344 mg (1.00 mmol) eines 5/2/2-Gemisches aus IIIa-A,C,B in 10 ml Ether fünf Tropfen Trifluoressigsäure. Die zunächst blassgelbe Lösung färbt sich dabei sofort intensiv gelb. Nach 10 min

bei 20 °C ist die Reaktion beendet [DC-Test; $R_f = 0.5$ (IIIa) und 0.8 (X) in Dichlormethan/Ether 15/1]. Man dampft ein (20 °C, 15 Torr), nimmt in wenig Petrolether auf und chromatographiert an Kieselgel. Mit Dichlormethan erhält man eine gelbe Zone ($R_f = 0.7$) von X (240 mg, 80%, Schmp. 44 °C aus Petrolether bei -78 °C). X erhält man auch durch thermische Zersetzung von IIIa (Ether, 80 °C, 4 h), wenngleich mit etwas geringer Ausbeute als bei der säurekatalysierten Zersetzung.

X: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 7.73$ (2H, "d", 2,6-H C_6H_5), 7.30 (1H, m, 4-H C_6H_5), 7.21 (2H, m, 3,5-H C_6H_5), 5.68 (1H, ddd, $^3J = 9.5$ und 7.13, $^4J = 1.4$, C3-H), 2.38 [1H, dd, $^2J = 2.2$ Hz, $^4J = 1.4$, C1-H(*exo*)], 1.59 [1H, dd, $^3J = 7.1$ Hz, $^2J = 2.2$, C4-H(*exo*)], 0.20 [1H, dd, $^3J = 9.5$ Hz, $^2J = 2.2$, C4-H(*endo*)], 0.20 [1H, d, $^2J = 2.2$ Hz, C1-H(*endo*)]. $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 209.76$ [3C, s, $\text{Fe}(\text{CO})_3$], 196.39 (s, C=O), 137.73 (s, *i*- C_6H_5), 132.42 (d, *p*- C_6H_5), 129.29 und 128.43 (je 2C, je d, *o*-, *m*- C_6H_5), 95.34 (s, C2), 90.37 (d, C3), 41.51 und 41.06 (je t, C1 und C4). IR (Film): cm^{-1} (%), 2064 (100), 2004 (80), 1992 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 1674 (10) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]. MS (70 eV): m/z (%), 298 (0.4) [M^+], 270 (20) [$M - \text{CO}$], 242 (60) [$M - 2 \text{CO}$], 214 (100) [$M - 3 \text{CO}$], 186 (40) [214 - C_2H_4], 158 (16) [$M - \text{Fe}(\text{CO})_3$], 128 (10), 105 (10), 77 (20), 56 (80).

[Gef.: C, 56.20; H, 3.30; $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{FeO}_4$ (298.1) ber. C, 56.41; H, 3.38%.]

1,4-Dibenzoyl-4-ethenylcyclohexen-(1) (XIII)

In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man zu 326 mg (1.00 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5$ (Ia) in 3 ml Ether 140 mg (2.00 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ (IIa) und 1 ml H_2O . Es wird lebhaft gerührt, um eine gründliche Durchmischung zu erreichen. Nach 4 h bei 50 °C ist Ia laut IR-Spektrum fast vollständig verbraucht. Um die Hydrolyse des Zwischenproduktes IIIId zu beschleunigen, werden drei Tropfen Trifluoressigsäure zugesetzt. Dabei färbt sich die Reaktionsmischung dunkelrot. Man erwärmt 20 h auf 50 °C zur vollständigen Dimerisierung von XII, und erhält so ein Gemisch aus XIII (25%) und Acetophenon (IV') (50%). Man trennt die Etherphase ab und extrahiert die wässrige Phase mehrmals mit Ether. Die vereinigten Etherphasen werden eingengt (20 °C, 15 Torr), in wenig Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 40 × 3 cm). Man eluiert mit Petrolether zunächst farbloses $\text{Cr}(\text{CO})_6$, dann mit Dichlormethan IV' ($R_f = 0.47$, 50 mg, 42%) und anschliessend XIII ($R_f = 0.37$, 60 mg, 20%).

XIII: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 7.78$ und 7.53 (je 2H, je "d", je 2,6-H C_6H_5), 7.27–7.10 {6H, m, $2 \times [(3-5)\text{-H } \text{C}_6\text{H}_5]$ }, 6.28 (1H, ddd, $^3J = 6.2$ und 3.4 Hz, $^4J = 1.6$, C2-H), 5.94 (1H, dd, $^3J = 17.6$ und 10.7 Hz, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.08 (1H, d, $^3J = 10.7$ Hz, $=\text{CH}_2$), 5.03 (1H, d, $^3J = 17.6$ Hz, $=\text{CH}_2$), 2.74 (1H, dddd, $^2J = -18.7$ Hz, $^3J = 3.4$, $^4J = 2.0$, $^5J = 2.0$, C3-H), 2.47 (1H, "ddt", $^2J = -17.6$ Hz, C5-H), 2.23–2.10 (2H, m, C6-H), 2.04 (1H, dddd, $^2J = -18.7$ Hz, $^3J = 6.2$, $^4J = 2.8$, $^5J = 2.8$, C3-H), 1.85 (1H, m, C5-H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): $\delta = 200.62$ und 195.41 (je 1C, je s, je C=O), 141.60 und 139.96 (je 1C, je d, je $=\text{CH}-\text{C}$), 138.72 und 136.73 (je 1C, je s, je *i*- C_6H_5), 137.51 (s, C1), 131.91 und 131.42 (je 1C, je d, je *p*- C_6H_5), 129.59 und 129.50 (je 2C, je d, je *o*- C_6H_5), 128.19 (4H, d, $2 \times m\text{-C}_6\text{H}_5$), 116.23 (t, $=\text{CH}_2$), 52.60 (s, C4), 35.41, 30.59 und 21.88 (je t, C3, C6, C5). IR (Film): cm^{-1} (%), 1676 (90) und 1641 (100) je [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 704 (80) [$\delta(\text{C}-\text{H})$]. MS (70 eV): m/z (%), 316

(2) [M^+], 211 (30) [$M - C_6H_5CO$], 196 (15) [211 - CH_3], 105 (100) [C_6H_5CO], 77 (30).

[Gef.: C, 82.14; H, 6.63; $C_{22}H_{20}O_2$ (316.4) ber.: C, 83.52; H, 6.37%.]

η^4 -2-(α,α -Diethoxy-benzyl)-1,3-butadien-tricarbonyleisen(0) (VIII), Tricarbonyl-{(1-4)- η^4 -2-(Z)-[(E)- α -ethoxybenzyliden-5-ethoxy-1,3-pentandiyl]}-eisen(0) (IX), η^4 -2-Benzoyl-1,3-butadien-tricarbonyleisen(0) (X)

In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man zu 344 mg (1.00 mmol) eines 6/5/2-Gemisches aus IIIa-A,C,B in 4 ml trockenem Ethanol zwei Tropfen wasserfreie Trifluoressigsäure. Nach 12 h bei 20°C ist die Reaktion beendet [DC-Test; $R_f = 0.3$ (IIIa) in Dichlormethan]. Laut 1H -NMR-spektrum liegt ein 4/5/4-Gemisch der Metallkomplexe VIII, IX und X vor. Man neutralisiert mit Na_2CO_3 , dampft ein (20°C, 15 Torr), nimmt in wenig Petrolether auf und chromatographiert an basischem Aluminiumoxid (Säule 40 × 3 cm). Mit Petrolether erhält man eine fast farblose Fraktion mit VIII (110 mg, 30%, $R_f = 0.66$ in Dichlormethan auf Kieselgel, Schmp. 58°C aus Petrolether bei -78°C), mit Petrolether/Dichlormethan (4/1) anschliessend farbloses IX (140 mg, 38%, $R_f = 0.45$ in Dichlormethan auf Kieselgel, Schmp. 29°C aus Petrolether bei -78°C) und dann eine gelbe Fraktion mit X (90 mg, 30%, spektroskopische Daten s.u.).

VIII: 1H -NMR (C_6D_6/CS_2 1/1): $\delta = 7.68$ (2H, "d", 2,6-H C_6H_5), 7.25–7.13 [3H, m, (3–5)-H C_6H_5], 4.62 (1H, dddd, $^3J = 9.3$ und 7.2, 4J -"W" = 1.8, $^4J = 1.8$, C3-H), 3.56–3.30 (4H, diastereotope OCH_2), 2.37 [1H, dd, $^2J = 1.8$ Hz, $^4J = 1.8$, C1-H(*exo*)], 1.32 [1H, dd, $^3J = 7.2$ Hz, $^2J = 2.0$, C4-H(*exo*)], 1.15 und 1.09 (je 3H, je t, 3 CH_3), -0.13 [1H, dd, $^3J = 9.3$ Hz, $^2J = 2.0$, C4-H(*endo*)], -0.11 [1H, dd, $^2J = 1.8$ Hz, $^4J = 1.8$, C1-H(*endo*)]. ^{13}C -NMR (C_6D_6/CS_2 1/1): $\delta = 211.30$ [3C, s, $Fe(CO)_3$], 140.06 (s, *i*- C_6H_5), 128.45 (d, *p*- C_6H_5), 128.09 und 127.79 (je 2C, je d, *o*-, *m*- C_6H_5), 106.71 [s, $C(OEt)_2$], 102.10 (s, C2), 86.97 (d, C3), 58.04 und 57.71 (je t, je OCH_2), 39.19 und 38.12 (je t, C1 und C4), 15.32 und 15.15 (je q, je CH_3). IR (Film): cm^{-1} (%), 2054.2 (100), 1990.5 (90), 1982.8 (80) [$\nu(C\equiv O)$]. MS (70 eV): m/z (%), 372 (2) [M^+], 344 (5) [$M - CO$], 316 (25) [$M - 2CO$], 288 (65) [$M - 3CO$], 259 (35) [288 - C_2H_5], 244 (100) [288 - C_2H_4O], 215 (90) [244 - C_2H_5], 200 (35), 187 (60), 133 (40), 129 (40), 105 (90), 77 (70), 56 (90) [Fe].

IX: 1H -NMR (C_6D_6/CS_2 1/1): $\delta = 7.28$ (2H, "d", 2,6-H 2b- C_6H_5), 7.10–7.00 (3H, m, (3–5)-H C_6H_5), 4.23 (1H, dd, $^2J = -11.5$ Hz, $^3J = 7.3$, 3b- CH_2OEt), 3.86 (1H, dd, $^2J = -11.5$ Hz, $^3J = 6.6$, 3b- CH_2OEt), 3.45 (2H, q, $^3J = 7.0$ Hz, OCH_2OEt), 3.20 und 3.12 (je 1H, je dq, $^2J = -8.0$ Hz, $^3J = 7.0$, 2a- OCH_2), 2.88 (1H, dd, $^3J = 7.3$ und 6.6 Hz, H-3a), 1.21 (1H, s, H-1a), 1.18 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3OEt), 1.08 (1H, s, H-1b), 0.92 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH_3). ^{13}C -NMR (C_6D_6/CS_2 1/1): $\delta = 212.13$, 211.89, und 209.53 [je s, je 1C, $Fe(CO)_3$], 137.25 (s, *i*-2b- C_6H_5), 134.89 (s, C-2), 131.27–127.78 (5C, je d, C_6H_5), 92.56 (s, C-4), 73.19 (d, C3), 69.94 (t, OCH_2-OEt), 67.37 (t, 2a- OCH_2), 65.97 (t, C-3b), 41.83 (t, C-1), 15.87 (q, CH_3OEt), 14.92 (q, CH_3). IR (Hexan): cm^{-1} (%), [$\nu(C\equiv O)$] 2058.0 (90), 2050.3 (50), 1990.5 (100), 1975.1 (40). MS (70 eV): m/z (%) 372 (5) [M^+], 344 (12) [$M - CO$], 288 (60) [$M - 3CO$], 259 (30) [288 - C_2H_5], 244 (80) [288 - C_2H_4O], 215 (100) [244 - C_2H_5], 198 (40) [215 - OH], 187 (60), 133 (40), 129 (40), 105 (60), 77 (60), 56 (95) [Fe].

[VIII: Gef.: C, 58.17; H, 5.52; IX: Gef.: C, 58.12; H, 5.45; $C_{18}H_{20}FeO_5$ (372.2) ber. C, 58.09; H, 5.42%.]

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium an B.T.) unterstützt.

Literatur

- 1 R. Aumann, J. Schröder, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 57.
- 2 (a) R. Aumann, J. Uphoff, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 357; (b) R. Aumann, H.D. Melchers, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 351; (c) B. Trentmann, Diplomarbeit Münster, Sept. 1988. (d) R. Aumann, in U. Schubert (Hrsg.), *Adv. in Metal Carbene Chemistry* S. 211–232; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1989. Vorgetragen bei "Advanced Research Workshop on Transition-Metal Carbene Complexes" in Wildbad-Kreuth am 28.9.1988, (e) R. Aumann, B. Trentmann, *Chem. Ber.* 122 (1989); 36. Mitteilung dieser Reihe, im Druck.
- 3 E.O. Fischer, R. Aumann, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 954; R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4186.
- 4 M.F. Semmelhack, R. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4099; E.O. Fischer, H.-J. Beck, C.G. Kreiter, J. Müller, E. Winkler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 162.
- 5 (a) G. Dupont, R. Dolou, G. Lefebvre, *Bull. Soc. Chim.*, (1954) 818; (b) L. Brandsma, H.D. Verkrujse, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes*, Elsevier, Amsterdam, 1981, p. 188.
- 6 Darstellung nach Lit. 5b, S. 203.
- 7 Darstellung nach Lit. 5b, S. 78 und S. 210; siehe auch E.B. Bates, E.R.H. Jones, M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (1954) 1584.