

Journal of Organometallic Chemistry, 439 (1992) 263–277
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22812

Reaktionen von Komplexliganden

LII *. Sechsgliedrige Aminocarben-Chelatkomplexe: Synthese, Alkin/Carben-Verknüpfung und Carbenanellierung

Karl Heinz Dötz, Alexander Rau und Klaus Harms

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße,
W-3550 Marburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 6. April 1992)

Abstract

The photoinduced decarbonylation of pentacarbonyl[(2-*N,N*-dimethylamino)anilino(phenyl resp. 4-methylphenyl)carbene]chromium (**1,2**) leads to the formation of the tetracarbonyl carbene(*C,N*) complexes **3** and **4** which contain a six-membered chelate ring. These complexes react with internal alkynes to give either the tetracarbonyl(iminoindane-*N,N*) chelates **5** and **6** or the tricarbonyl(iminoindane) and -(aminoindene) complexes **7–10**, respectively, depending on the solvent used. An X-ray diffraction study of **6** reveals a relative *trans* stereochemistry of the former alkyne substituents in the indane skeleton, an envelope conformation of the five-membered chelate ring and a *Z*-configuration within the imine ligand. Cleaving off the metal, under atmospheric pressure of CO, affords a mixture of iminoindane **12** and aminoindene **13**. Unlike internal alkynes, terminal alkynes react with **3** to give the tetracarbonyl[azabutadiene(*N,N*)] chelate complexes **14** and **15**.

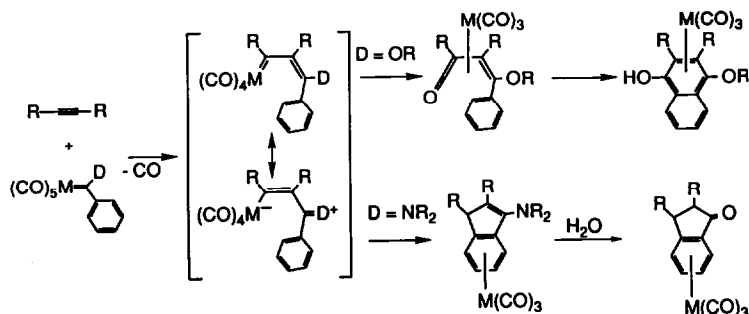
Zusammenfassung

Die photoinduzierte Decarbonylierung von Pentacarbonyl[(2-*N,N*-dimethylamino)anilino(phenyl bzw. 4-methylphenyl)carben]chrom (**1,2**) liefert die Tetracarbonyl-Carben(*C,N*)-Komplexe **3** und **4**, die einen sechsgliedrigen Chelatring enthalten. Diese reagieren—in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel—mit disubstituierten Acetylenen entweder zu den Tetracarbonyl(iminoindan-*N,N*)-Chelaten **5** und **6** oder zu den Tricarbonyl(iminoindan)- und -(aminoinden)-Komplexen **7–10**. Eine Röntgenstrukturuntersuchung von **6** belegt die *trans*-Stellung der früheren Alkinsubstituenten im Indangerüst, eine Envelope-Konformation des fünfgliedrigen Chelatrings und eine *Z*-Konfiguration innerhalb des Iminliganden. Die Abspaltung des Metalls unter CO-Atmosphärendruck liefert ein Gemisch von Iminoindan **12** und Aminoinden **13**. Im Gegensatz zu inneren Alkinen reagieren terminale Alkine mit **3** zu den Tetracarbonyl[azabutadien(*N,N*)]-Chelatkomplexen **14** und **15**.

Correspondence to: Dr. K.H. Dötz.

* LI. Mitteilung siehe Lit. 1.

Das Reaktionsverhalten von Carben-Komplexen des Fischer-Typs gegenüber Alkinen hängt vom Substitutionsmuster des Carbenliganden ab. So gehen in der Regel *Alkoxy(aryl)carben-Komplexe* unter milden Bedingungen eine Benzoanellierung zu Hydrochinonen ein [2,3]. Ihre *Aminocarben-Analoga* hingegen erfordern höhere Reaktionstemperaturen und bevorzugen eine Fünfring-Anellierung zum Indangerüst [4,5]. Darin spiegeln sich die besseren Donor-Eigenschaften des Aminocarbenliganden wider, die über eine verstärkte Rückbindung vom Metall zu den CO-Liganden deren Neigung zur Insertion herabsetzen (Schema 1). Im Laufe unserer Arbeiten zur Carbenanellierung haben wir eine Strategie entwickelt, bei der — ausgehend von Carben-Chelatkomplexen — die eigentliche Ligandenverknüpfung von der einleitenden Decarboxylierung abgekoppelt werden kann [6]. In diesem Zusammenhang haben wir kürzlich auch *fünfgliedrige N-Acyl-aktivierte Aminocarben-Chelatkomplexe* untersucht [4b,7]. Nun berichten wir über *sechsgliedrige Aminocarben-Chelate* und ihre Rolle bei C–C-Verknüpfungs- und Carbenanellierungsreaktionen.

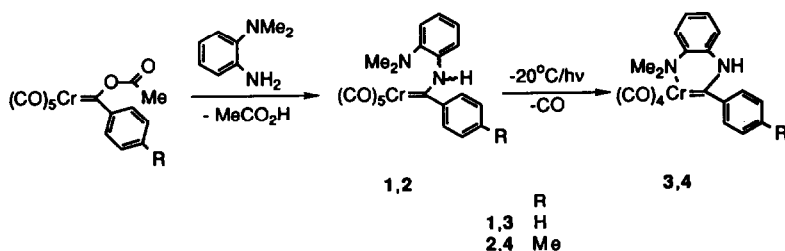


Schema 1.

Synthese sechsgliedriger Carben (C,N)-Chelatkomplexe

Eine Voraussetzung für die Chelatisierung ist, daß der Carbenligand bezüglich der Carben-Heteroatom-Bindung, die als Funktion der Donorfähigkeit des Heteroatoms einen beträchtlichen π -Doppelbindungsanteil aufweist [8], eine *Z*-Konfiguration einnimmt. Die Chelatisierung selbst läßt sich durch Decarboxylierung von Pentacarbonyl-Vorläufern wie **1** und **2** erreichen, die aus den entsprechenden Acetoxy(aryl)carben-Komplexen [9] und 2-Dimethylaminoanilin als *E/Z*-Isomerengemisch (*E/Z* = 2/3) leicht zugänglich sind. Die Zuordnung der Konfiguration basiert auf der solvensabhängigen chemischen Verschiebung der Aminocarbensubstituenten in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren.

Durch Tieftemperatur-Decarbonylierung der Pentacarbonyl-Komplexe **1** und **2** in Ether erhält man die Tetracarbonyl-Carben(C,N)-Chelatkomplexe **3** und **4**, in denen die *Z*-Konfiguration längs der $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-N}$ -Bindung fixiert ist (Schema 2). Während die *Z*-Isomeren von **1** und **2** quantitativ decarbonyliert werden, bleiben unter diesen Reaktionsbedingungen die *E*-Isomeren unverändert. Die Chelatkomplexe fallen als luftstabile, in Ether nahezu unlösliche schwarze Kristalle an. Wie bereits früher bei der Bildung von Fünfring-Chelatcarbenkomplexen beobachtet [6], geht auch hier die Chelatisierung mit einer bathochromen Verschiebung der



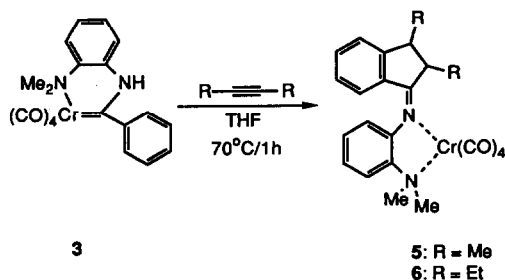
Schema 2.

$\nu(\text{CO})$ -Frequenzen einher, in der die im Vergleich mit Kohlenmonoxid besseren Donoreigenschaften des Aminliganden zum Ausdruck kommen. Darüber hinaus äußert sich die Chelatbildung in einer durch die Quaternierung des Stickstoffs bedingten Entschirmung innerhalb der Dimethylaminogruppe bei den ^1H - ($\Delta\delta = 0.1$ ppm) und ^{13}C -NMR-Spektren ($\Delta\delta = 11\text{--}12$ ppm).

Anellierung von 3 und 4 durch disubstituierte Acetylene

Die Anellierung der Carben(*C,N*)-Chelatkomplexe 3 und 4 hängt sowohl vom Substitutionsmuster des Alkins als auch vom verwendeten Lösungsmittel ab. In THF reagiert der Phenylcarben-Komplex 3 mit disubstituierten Acetylenen wie 2-Butin oder 3-Hexin unter Bildung der Tetracarbonyl(iminoindan-*N,N*)-Komplexe 5 und 6 (Schema 3). Da sich dabei geringe Mengen (2–5%) des Pentacarbonyl-Vorläufers 1 zurückgewinnen lassen, versuchten wir, die Carbenanellierung direkt ausgehend von 1 unter thermischen Bedingungen zu erreichen. Mit dieser Methode konnten allerdings nur geringe Ausbeuten (*ca.* 10%) erzielt werden, wodurch die Überlegenheit der Carben-Chelatkomplexe zum Ausdruck kommt.

Bei früheren *inter*molekularen Aminocarben-Anellierungsreaktionen wurden Imine bereits als Zwischenstufen bei der Bildung von Indanonon angenommen [4a]; ein experimenteller Nachweis gelang in der Folge bei einer *intramolekularen* Variante, bei der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -koordinierte cyclische Imine isoliert und strukturell untersucht werden konnten [4d]. Die nun charakterisierten Imin-Komplexe 5 und 6 liefern einen weiteren Hinweis dafür, daß auch bei der *inter*molekularen Aminocarben-Anellierung Imin-Zwischenstufen beteiligt sind.



Schema 3.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (pm), Bindungswinkel (°) und Torsionswinkel (°) von **6**

Cr1–N1	214.1(2)	N2–C11	146.6(3)	C1–C2	151.2(4)
Cr1–N2	226.6(2)	N2–C20	148.0(3)	C2–C3	153.7(4)
N1–C10	143.1(3)	N2–C21	149.2(4)	C3–C4	149.9(4)
C10–C11	138.7(3)	N1–C1	129.7(3)	C1–C9	147.4(4)
N1–Cr1–N2	74.1(1)	C10–C11–N2	115.1(2)	N1–C1–C9	131.1(3)
Cr1–N2–C10	107.0(1)	N1–C10–C11	117.0(2)	N1–C1–C2	120.6(2)
Cr1–N2–C11	102.8(1)	C1–N1–C10	119.3(2)	Cr1–N1–C1	131.1(2)
C15–C10–N1–C1	–58.8(4)	C11–C10–N1–Cr1	–34.0(3)	C2–C1–N1–Cr1	–37.5(3)
C10–C11–N2–Cr1	35.1(2)	C9–C1–N1–C10	–17.1(4)		

Deren *N,N*-Chelatisierung über die Amino- und die Iminofunktion ergibt sich aus den ^{13}C -NMR-Spektren. So sind in **6** im Vergleich mit dem dekomplexierten Liganden **12** (s.u.) die Resonanzabsorptionen für die Amin- und Imin-Kohlenstoffatome um etwa 14 ppm nach tiefem Feld verschoben. Um auch die Stereoselektivität des Alkineinbaus und die Konformation des Iminoindangerüsts abzuschließen, wurde darüber hinaus eine Röntgenstrukturanalyse von **6** erstellt. Relevante Strukturparameter sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Eine Ansicht der Molekülstruktur gibt Abb. 1. Wie in vergleichbaren unkoordinierten *N*-Benzylidenanilinen [10] ist in **6** die Ebene des Anilinrings gegenüber der Ebene des Indangerüsts verdreht (Ebenenwinkel 54°). Die Ethylsubstituenten am Fünfring sind *trans*-ständig [11]; das $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragment ist — wahrscheinlich aus sterischen Gründen — an die Indanseite gebunden, die der C2-ständigen Ethylgruppe gegenüberliegt. Die Cr–N-Bindungslängen (Cr–N1 214, Cr–N2 227 pm) sind denen in bekannten Chrom-koordinierten Aminen und Iminen vergleichbar [12]. Dies zeigt, daß weder die Metall–Stickstoff-Abstände noch die Hybridisierung am Stickstoff durch die Ausbildung eines Fünfring-Chelats spürbar beeinflusst werden. Die C=N-Doppelbindung liegt — innerhalb des Iminliganden — in einer *Z*-Konfiguration vor; dies steht im Gegensatz zur Vorzugskonfiguration unkoordinierter 1-Phenyliminoindane [13] und spiegelt somit die sterischen Anforderungen des $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragments wider.

Der Reaktionsverlauf der Anellierung von Aminocarben(*C,N*)-Chelatkomplexen ist vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. Ersetzt man THF als Solvens durch Toluol, so wird der Chelatkomplex **4** durch disubstituierte Acetylene zu $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -koordinierten Iminoindanen und Aminoindenen anelliert. Die Reaktion mit 3-Hexin liefert neben dem Imin-Komplex **7** (5%) als Hauptprodukt (35%) das Allylamin **8**. Daneben läßt sich als Folgeprodukt des Carbenliganden *N*-(4-Methylbenzyliden)-2-dimethylaminoanilin (5%) isolieren. Obwohl die Isomeren **7** und **8** säulenchromatographisch nicht getrennt werden können, zeigen die aus dem Isomerengemisch erhaltenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, daß der Allylamin-Komplex **8** in Form nur eines Diastereomers anfällt (Schema 4). Auch Tolan wird unter gleichen Bedingungen in ein Aminoinden **9** inkorporiert, das als Hauptprodukt (40%) neben dem freien Liganden **10** (10%) isoliert wird. Ähnliche 1-Aminoindene wurden auch bei der Anellierung nicht-chelatisierter Aminocarben-Komplexe beobachtet, was mit einer *formalen* 1,3-H-Verschiebung an einer Isoinden-Zwischenstufe erklärt wurde [4c].

Tabelle 2

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **6**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Cr(1)	822(1)	5578(1)	2589(1)	39(1)
N(1)	-539(2)	6150(1)	1534(1)	35(1)
N(2)	1249(2)	7044(1)	2605(1)	36(1)
O(1)	2803(2)	5062(2)	1454(2)	92(1)
O(2)	2817(2)	5110(2)	4165(1)	81(1)
O(3)	174(2)	3671(2)	2314(2)	70(1)
O(4)	-810(2)	5550(2)	4082(1)	66(1)
C(1)	-1755(2)	6157(2)	1422(2)	35(1)
C(2)	-2470(2)	5358(2)	1671(2)	35(1)
C(3)	-3796(2)	5699(2)	1728(2)	40(1)
C(4)	-3844(2)	6572(2)	1243(2)	40(1)
C(5)	-4875(3)	7120(2)	1031(2)	54(1)
C(6)	-4731(3)	7951(2)	704(2)	59(1)
C(7)	-3558(3)	8253(2)	592(2)	53(1)
C(8)	-2522(2)	7709(2)	780(2)	45(1)
C(9)	-2670(2)	6854(2)	1090(2)	37(1)
C(10)	99(2)	6807(2)	1084(2)	36(1)
C(11)	1057(2)	7268(2)	1624(2)	36(1)
C(12)	1740(2)	7888(2)	1230(2)	47(1)
C(13)	1494(3)	8011(2)	281(2)	53(1)
C(14)	598(3)	7518(2)	-259(2)	51(1)
C(15)	-106(2)	6915(2)	136(2)	44(1)
C(16)	-2458(3)	4656(2)	917(2)	55(1)
C(17)	-3015(3)	3776(2)	1158(3)	84(2)
C(18)	-4034(3)	5822(2)	2729(2)	53(1)
C(19)	-4132(3)	4964(2)	3243(2)	73(1)
C(20)	2540(2)	7246(2)	3064(2)	57(1)
C(21)	369(3)	7581(2)	3062(2)	51(1)
C(22)	2025(3)	5326(2)	1832(2)	52(1)
C(23)	2040(3)	5300(2)	3544(2)	51(1)
C(24)	401(3)	4418(2)	2420(2)	47(1)
C(25)	-234(3)	5615(2)	3490(2)	43(1)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Die vorstehend beschriebene Produktpalette legt die Frage nahe, ob die *N,N*-Chelatverbindung **6** als Vorläufer der Komplexe **7** und **8** zu sehen ist. Beim Erwärmen von **6** in THF (6 h) oder in Toluol (3 h) bis auf die Rückflußtemperaturen ergab sich jedoch kein Hinweis auf die Bildung des der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe. Obgleich Solvenseffekte auf die Produktverteilung bei Carbenanellierungsreaktionen bekannt sind [14], wurde die Rolle des Lösungsmittels bei derartigen Metallwanderungsprozessen noch nicht untersucht. Ein plausibler Vorschlag für den Reaktionsmechanismus, der sowohl der Bildung des *N,N*-Chelats **6** als auch des Aminoinden-Komplexes **8** Rechnung trägt, ist in Schema 5 formuliert. Ausgehend von der Öffnung des Chelatrings führen die Koordination des Alkins und dessen Insertion in die Metall–Carben-Bindung zu einer koordinativ ungesättigten Alkenylcarben-Zwischenstufe **A**, die als elektrophile 16-Elektronen-Spezies an die *ortho*-Aryl-Position addiert wird. An das somit entstehende Chromacyclohexadien **B** schließt sich eine reduktive Eliminierung zu einem

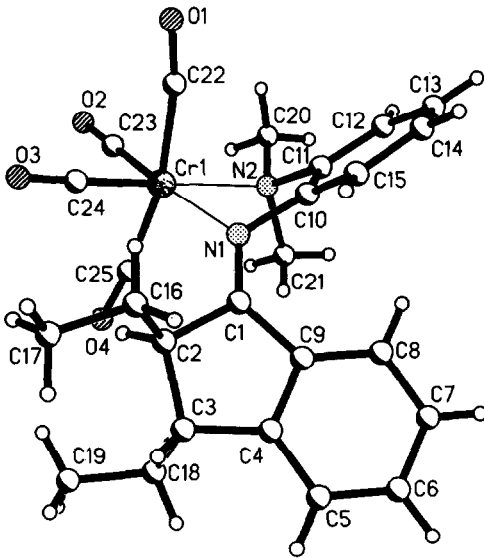
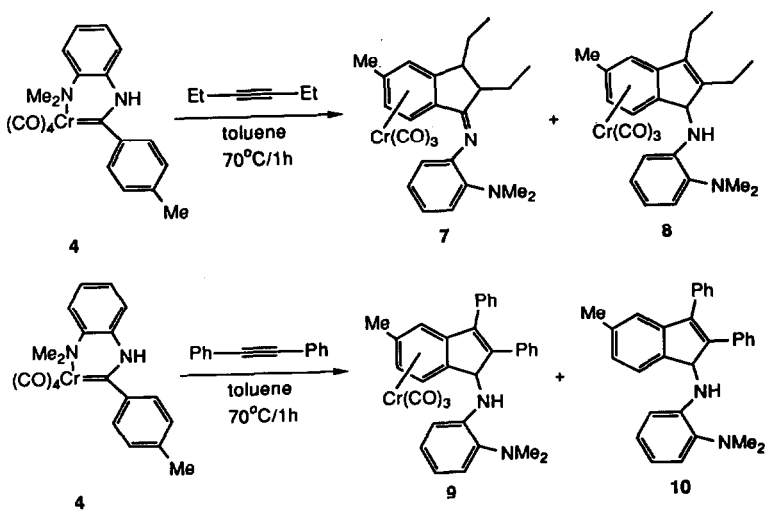
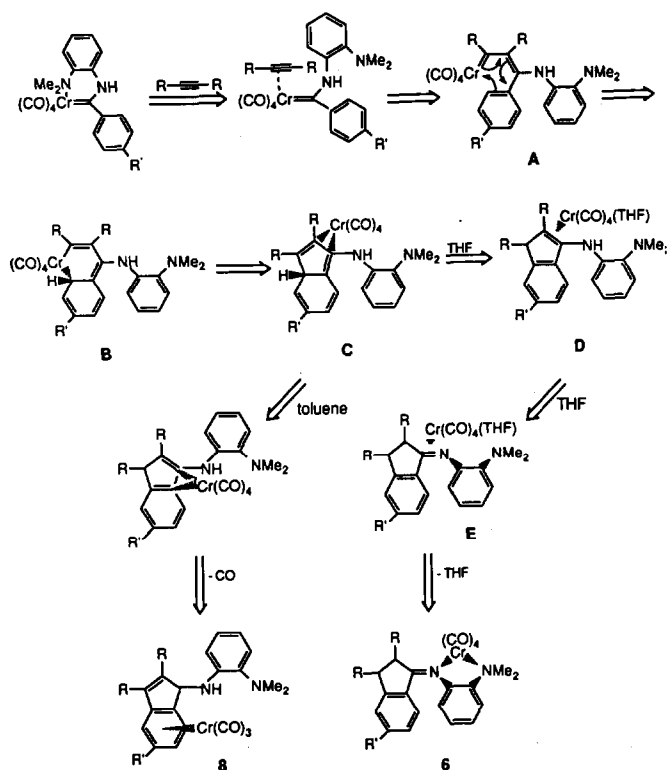


Abb. 1. Kristallstruktur von 6.

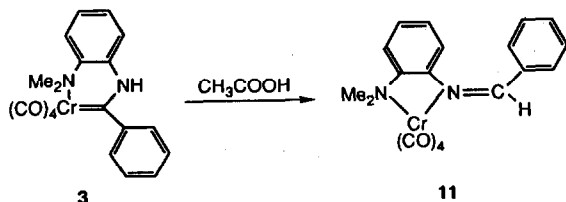
Cr(CO)₄-koordinierten Isoinden **C** an, das nachfolgend in einer 1,5-H-Verschiebung rearomatisiert. Dabei sollte eine partielle Dekoordination zur η^2 -Zwischenstufe **D** im Donorlösungsmittel THF begünstigt sein, so daß über eine Enamin-Imin-Tautomerisierung und eine η^2 -Imin-Komplexstufe **E** die Bildung des *N,N*-chelatisierten Imin-Komplexes **6** verständlich wird. Im schlechter koordinierenden Lösungsmittel Toluol sollte hingegen die η^4 -Koordination auch nach der Aromatisierung zum Indensystem zunächst erhalten bleiben; das Chromcarbonyl-Fragment wandert schließlich unter Decarbonylierung an den Sechsering, was zum Aminoinden-Komplex **8** führt. Daß hierbei unter den Reaktionsbedingungen



Schema 4.



Schema 5.



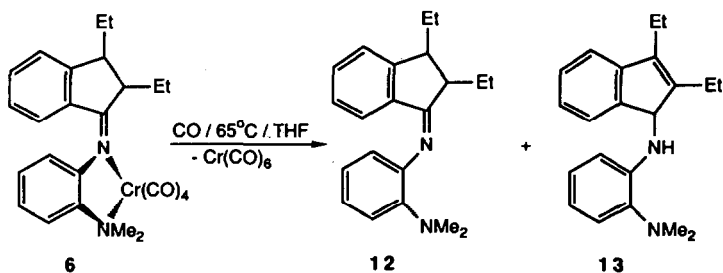
Schema 6.

kein Tricarbonyl(toluol)chrom nachgewiesen werden konnte, weist auf eine *intra*molekulare haptotrope Metallverschiebung hin.

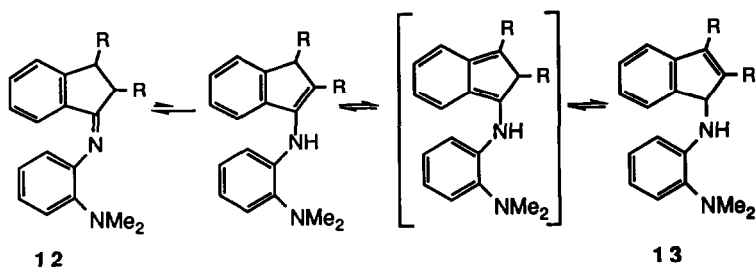
In der Absicht, den C,N-Chelatkomplex 3 durch Elektrophile für Anellierungsreaktionen zu aktivieren [15], untersuchten wir Protonierungsreaktionen in Gegenwart von Alkinen. Dabei wurde jedoch anstelle eines Einbaus der Alkin Komponente eine Umlagerung zum Imin(N,N)-Chelatkomplex 11 beobachtet (Schema 6).

Dekomplexierung der N,N-Chelatkomplexe

Zur Ablösung der durch Carbenanellierungsreaktionen aufgebauten funktionalisierten Aromaten vom Chromcarbonyl-Fragment hat sich der Ligandenaustausch



Schema 7.



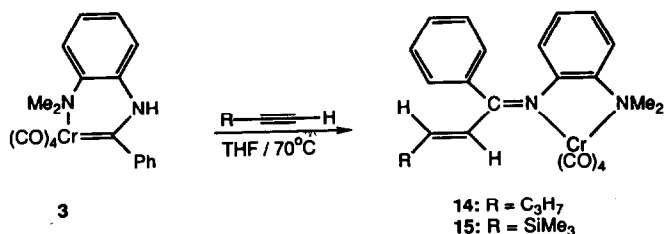
Schema 8.

mit Kohlenmonoxid unter Druck bewährt [2c]. Ausgehend von den *N,N*-Chelatkomplexen erfolgt die Metallabspaltung mit CO bereits bei Atmosphärendruck. So erhält man aus einer THF-Lösung von **6** nach dem Durchleiten eines CO-Stroms bei 65°C ein 40/60-Gemisch von Imin **12** und Allylamin **13**, während das gebildete Cr(CO)₆ für die Synthese der Ausgangscarben-Komplexe recycelisiert werden kann (Schema 7). Daß die Imin/Allylamin-Isomerisierung bereits bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen erfolgt, mag im Basencharakter des freigesetzten Liganden **12** begründet sein, der in einem katalytischen Prozeß über tautomere Enamine in zwei konsekutiven 1,5-H-Verschiebungen in das Allylamin **13** übergehen kann (Schema 8). So isomerisiert 3-Butyl-1-inden unter Basenkatalyse bereits bei Raumtemperatur [16].

Alkin / Carben-Verknüpfung mit terminalen Alkinen

Im Gegensatz zu disubstituierten Acetylenen wird bei der Reaktion des Carben (*C,N*)-Chelatkomplexes **3** mit den terminalen Alkinen 1-Pentin und Trimethylsilylacetylen keine Carbenanellierung beobachtet. Stattdessen tritt eine stereospezifische C–C-Verknüpfung zu den Anilino-1-azabutadien(*N,N*)-Chelatkomplexen **14** und **15** ein (Schema 9). Die ³J(H,H)-Kopplungskonstanten von 15.5 Hz für **14** und 18.9 Hz für **15** belegen eine *E*-Konfiguration der C=C-Doppelbindung. Die Koordination über die Imin- und Aminfunktionen ergibt sich aus der signifikanten Tieffeldverschiebung der Imin- und Dimethylamino-Kohlenstoffatome in den ¹³C-NMR-Spektren.

Um die Hypothese zu überprüfen, ob die acyclischen Alkin/Carben-Verknüpfungsprodukte des Typs **14/15** Zwischenstufen bei der Carbenanellierung



Schema 9.

darstellen, versuchten wir, die Silylverbindung **15** unter thermischen Bedingungen zu cyclisieren; dabei konnte jedoch nach mehrstündigem Erwärmen weder in THF unter Rückfluß noch in Toluol auf 95°C ¹H-NMR-spektroskopisch die Bildung des Indengerüsts nachgewiesen werden.

Anhand der hier beschriebenen Reaktionen von Carben(C,N)-Chelatkomplexen mit Alkinen wird eine erstaunliche Chemoselektivität als Funktion des Substitutionsmusters des Alkins deutlich. Ähnliche Hinweise haben sich aus photochemisch induzierten Reaktionen von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]-wolfram mit inneren und terminalen Alkinen ergeben; auch hier führt die Verknüpfung des Carbenliganden mit disubstituierten Acetylenen zu Inden-derivaten, während terminale Alkine polymerisiert werden [17].

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen und Aufarbeitungsprozesse wurden unter Schutzgas (N₂ oder Ar) mit getrockneten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Petrolether (Kp. 40–60°C) wurde über Molekularsieb (5 Å) destilliert und durch 10-minütiges Durchleiten von Stickstoff mit Inertgas gesättigt. Toluol und Dichlormethan wurden sukzessive mit H₂SO₄, H₂O und wässriger NaHCO₃-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und über CaH₂ unter N₂ destilliert. Die Säulenchromatographie wurde zwischen –15 und –40°C an Kieselgel 60 (Fa. Merck, 0.063–0.200 mm) durchgeführt. IR-Spektren: Nicolet 510. NMR-Spektren: Bruker AC-300, Bruker WH-400. Massenspektren: Varian MAT CH 7A.

Pentacarbonyl(aminocarben)-Komplexe **1** und **2**

Eine Lösung von 13.5 mmol des Pentacarbonyl(acyl)chromats [NMe₄]⁺ [(CO)₅Cr=C(O) (phenyl bzw. *p*-tolyl)][–] in 100 ml Dichlormethan wird bei –50°C mit 0.9 ml (13.5 mmol) Acetyl bromid versetzt. Nach zweistündigem Rühren läßt man auf –20°C kommen und gibt 0.2 ml (14.6 mmol) 2-Dimethylaminoanilin zu. Man rührt noch 1 h weiter und läßt dann auf Raumtemperatur kommen. Die gelbbraune Lösung wird über Sand und Kieselgel filtriert, eingeeengt und mit Petrolether/Dichlormethan (1/1) bei –15°C an Kieselgel chromatographiert. Nach Umkristallisation aus Petrolether/Dichlormethan (1/1) erhält man 3.9 g (9.43 mmol, 70%) **1** bzw. 4.2 g (9.75 mmol, 72%) **2**.

1: Gelbe Kristalle, Fp. 94°C. (Gef.: C, 57.49; H, 3.88; N, 6.61; Molmasse massenspektrometrisch (EIMS) 416 [*M*⁺]. C₂₀H₁₆CrN₂O₅ ber.: C, 57.69; H, 3.86; N, 6.73%; Molmasse 416.36). IR (Petrolether): ν(CO) 2056m, 1932vs(br) cm^{–1}.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): *Z*-Isomer: 11.45 (br, 1, NH), 7.43 (t, 2, $^3J(\text{H,H})$ 7.0 Hz, Aryl), 7.10 (d, 1, $^3J(\text{H,H})$ 7.9 Hz, Aryl), 7.20–7.25 (m, 2, Aryl), 6.92 (d, 2, $^3J(\text{H,H})$ 7.7 Hz, Aryl), 6.69 (t, 1, $^3J(\text{H,H})$ 8.0 Hz, Aryl), 6.22 (d, 1, $^3J(\text{H,H})$ 8.0 Hz, Aryl), 2.85 (s, 6, NMe_2). *E*-Isomer: 9.95 (br, 1, NH), 2.79 (s, 6, NMe_2), Aryl-H-Signale von denen des *Z*-Isomers überlagert. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): *Z*-Isomer: 282.3 (C_{Carben}), 223.5 (CO_{trans}), 217.0 (CO_{cis}), 150.8, 146.3, 141.2, 128.6, 127.6, 127.1, 123.5, 122.6, 120.5, 119.9 (Aryl), 44.5 (NMe_2). *E*-Isomer: 282.4 (C_{Carben}), 223.7 (CO_{trans}), 126.8 (CO_{cis}), 148.8, 145.9, 140.2, 129.5, 128.9, 128.6, 127.9, 127.8, 121.1, 119.6 (C-Aryl), 43.6 (NMe_2).

2: Gelbe Kristalle, Fp. 98°C. (Gef.: C, 58.30; H, 4.27; N, 6.60; Molmasse massenspektrometrisch (EIMS) 430 [M^+]. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{CrN}_2\text{O}_5$ ber.: C, 58.61; H, 4.21; N, 6.51%; Molmasse 430.37). IR (Petrolether): $\nu(\text{CO})$ 2056m, 1932vs(br) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): *Z*-Isomer: 11.36 (br, 1, NH), 7.14 (d, 2, $^3J(\text{H,H})$ 8.0 Hz, Aryl), 7.10–7.28 (m, 2, Aryl), 6.84 (d, 2, $^3J(\text{H,H})$ 8.0 Hz, Aryl), 6.69 (t, 1, $^3J(\text{H,H})$ 8.0 Hz, Aryl), 6.23 (d, 1, $^3J(\text{H,H})$ 8.1 Hz, Aryl), 2.86 (s, 6, NMe_2), 2.34 (s, 3, Me). *E*-Isomer: 11.50 (br, 1, NH), 7.05–7.55 (m, 8, Aryl), 2.85 (s, 6, NMe_2), 2.38 (s, 3 Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3): *Z*-Isomer: 281.8 (C_{Carben}), 224.7 (CO_{trans}), 218.2 (CO_{cis}), 150.6, 148.4, 137.2, 134.8, 129.4, 129.1, 126.3, 123.0, 121.5, 120.8, (Aryl), 44.0 (NMe_2), 21.0 (Me). *E*-Isomer: 281.5 (C_{Carben}), 225.3 (CO_{trans}), 218.0 (CO_{cis}), 155.9, 149.2, 138.3, 135.0, 131.1, 129.5, 129.4, 123.2, 122.4, 120.8 (Aryl), 43.7 (NMe_2), 21.0 (Me).

Tetracarbonyl (aminocarben-C,N)-Chelatkomplexe 3 und 4

Eine Lösung von 2.91 g (6.94 mmol) **1** bzw. 2.80 g (6.50 mmol) **2** in 75 ml Diethylether wird 45 min bei -30°C mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Heraeus TQ 150, Pyrex-Filter) bestrahlt, während ein konstanter N_2 -Strom durch die Lösung geleitet wird, um das entstehende CO zu entfernen. Das Produkt fällt als schwarzer Feststoff aus; er wird mit möglichst wenig Dichlormethan aufgenommen, und die Lösung mit Petrolether/Dichlormethan (4/1) an Kieselgel bei -15°C chromatographiert. Dabei eluiert man zunächst unumgesetztes Edukt und anschliessend mit Dichlormethan die Chelatkomplexe **3** bzw. **4**, die aus Dichlormethan umkristallisiert werden.

3: Schwarz-rote Kristalle, Fp. 151°C , Ausb. 1.7 g (4.38 mmol, 63% bez. auf **1**). (Gef.: C, 58.55; H, 4.29; N, 7.33; Molmasse massenspektrometrisch (EIMS) 388 [M^+]. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{CrN}_2\text{O}_4$ ber.: C, 58.75; H, 4.24; N, 7.20%; Molmasse 388.35). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2002m, 1891vs, 1844s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): 11.90 (br, 1, NH), 7.32–7.51 (m, 9, Aryl), 2.94 (s, 6, NMe_2), $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3): 293.1 (C_{Carben}), 229.8, 229.7 (CO_{trans}), 218.2 (CO_{cis}), 152.8, 147.9, 137.2, 129.2, 129.0, 128.5, 126.6, 125.3, 124.1, 116.6 (C-Aryl), 55.7 (NMe_2).

4: Schwarze Kristalle, Fp. 155°C , Ausb. 1.80 g (4.40 mmol, 67% bez. auf **2**). (Molmasse massenspektrometrisch (EIMS) 402 [M^+]. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CrN}_2\text{O}_4$ ber.: Molmasse 402.37). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2002m, 1891vs, 1844s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): 11.81 (br, 1, NH), 7.62 (m, 1, Aryl), 7.51 (d, 2, $^3J(\text{H,H})$ 8.0 Hz, Aryl), 7.31–7.48 (m, 3, Aryl), 2.93 (s, 6, NMe_2), 2.37 (s, 3, Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3): 291.9 (C_{Carben}), 229.8, 229.7 (CO_{trans}), 218.2 (CO_{cis}), 150.1, 148.0, 139.7, 137.3, 129.6, 128.4, 126.6, 125.3, 124.7, 116.5, (Aryl), 55.7 (NMe_2), 21.1 (Me).

cis-Tetracarbonyl[*N*-(2,3-dimethyl-1-indanylidene)-2-dimethylaminoanilin(*N,N*)]chrom (5)

Eine Lösung von 0.61 g (1.57 mmol) **3** und 0.2 ml (5.15 mmol) 2-Butin in 20 ml THF wird unter 5 bar Argon 1 h auf 70°C erwärmt. Man entfernt das Lösungsmittel, löst den Rückstand in Dichlormethan und chromatographiert bei -30°C mit Petrolether/Dichlormethan (2/1) an Kieselgel. Nach unumgesetztem Edukt eluiert man eine dunkelviolette Zone, aus der nach Umkristallisation aus Petrolether/Ether (2/1) dunkelrote Kristalle (Fp. 160°C) von **5** erhalten werden. Ausb. 0.35 g (0.79 mmol, 51% bez. auf **3**). (Molmasse massenspektrometrisch (FDMS) 442 [M^+]. $C_{23}H_{22}CrN_2O_4$ ber.: Molmasse 442.44). IR (Petrolether): $\nu(CO)$ 2009m, 1897vs, 1876vs, 1854s cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3COCD_3 , -30°C, wegen Spuren paramagnetischer Zersetzungsprodukte Kopplungen nicht aufgelöst): 6.90–7.91 (m, 8, Aryl), 3.51 (1, 2-H), 3.18 (s, 3, NMe_2), 2.97 (1, 3-H), 2.82 (s, 3, NMe_2), 1.52 (3, Me), 1.37 (3, Me). ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3 , -30°C): 228.3, 227.9 (CO_{trans}), 214.3, 212.4 (CO_{cis}), 191.3 (C=N), 157.7, 150.5, 147.7, 132.1 (quartäre C_{Aryl}), 134.8, 128.3, 127.9, 127.7, 126.3, 126.2, 121.3, 116.8 (Aryl), 57.2, 54.6 (NMe_2), 51.6, 43.8 (CH), 23.3, 19.5 (Me).

cis-Tetracarbonyl[*N*-(2,3-diethyl-1-indanylidene)-2-dimethylaminoanilin(*N,N*)]chrom (6)

Eine Lösung von 1.0 g (2.57 mmol) **3** und 0.35 ml (3.06 mmol) 3-Hexin in 25 ml THF wird 1 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels, Chromatographie an Kieselgel bei -30°C mit Petrolether/Dichlormethan (2/1) und Umkristallisation aus dem gleichen Solvensgemisch erhält man dunkelrote Kristalle (Fp. 164°C) von **6**. Ausb. 0.71 g (1.51 mmol, 59% bez. auf **3**). (Gef.: C, 64.09; H, 5.68; N, 5.74; Molmasse massenspektrometrisch (FDMS) 470 [M^+]. $C_{25}H_{26}CrN_2O_4$ ber.: Molmasse 470.59). IR (Petrolether): $\nu(CO)$ 2009m, 1897vs, 1876vs, 1854s cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3COCD_3 , -30°C, wegen Spuren paramagnetischer Zersetzungsprodukte Kopplungen nicht aufgelöst): 6.90–7.40 (m, 8, Aryl), 3.53 (1, 2-H), 3.16 (s, 3, NMe_2), 3.08 (1, 3-H), 2.67 (s, 3, NMe_2), 2.17 (1, CH_2), 1.82 (1, CH_2), 1.58 (2, CH_2), 1.22 (3, Me), 1.09 (3, Me). ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3 , -30°C): 227.8, 227.5 (CO_{trans}), 213.7, 211.0 (CO_{cis}), 190.4 (C=N), 158.2, 149.5, 147.1, 132.4 (quartäre C_{Aryl}), 133.4, 127.1, 126.9, 126.8, 125.5, 125.3, 120.4, 115.4 (Aryl), 57.8, 56.5 (NMe_2), 51.2, 46.8 (CH), 30.3, 29.3 (CH_2), 12.0, 11.6 (Me).

Tricarbonyl{3a-7a- η^6 -[*N*-(2,3-diethyl-5-methyl-1-indanylidene)-2-dimethylaminoanilin]}chrom (7) und *Tricarbonyl*{3a-7a- η^6 -[1-*N*-(2-dimethylaminoanilino)-2,3-diethyl-5-methylinden]}chrom (8)

Eine Lösung von 0.73 g (1.80 mmol) **4** und 0.25 ml (2.19 mmol) 3-Hexin in 20 ml Toluol wird 1 h auf 70°C erwärmt, wobei sie sich von schwarz nach orange verfärbt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum eingengt und der Rückstand bei -15°C an Kieselgel chromatographiert. Nachdem mit Petrolether/Ether (2/1) zunächst der Pentacarbonyl-Komplex **2** und *N*-(4-Methylbenzyliden)-2-dimethylaminoanilin eluiert werden, erhält man mit Diethylether als Laufmittel ein oranges Öl, das NMR-spektroskopisch als 1/7-Gemisch von **7** und **8** identifiziert wird. Ausb. 0.34 g (0.74 mmol, 41% bez. auf **4**). (Gef.: C, 66.39; H, 6.30; N, 5.93; Molmasse massenspektrometrisch (FDMS): 456 [M^+]. $C_{25}H_{28}CrN_2O_3$ ber.: C, 65.78; H, 6.18 N, 6.14%; Molmasse 456.51).

7: IR (Petrolether): $\nu(\text{CO})$ 1973s, 1912vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 5.91 (d, 1, $^3J(\text{H,H})$ 6.4 Hz, $\text{Aryl}_{\text{Indan}}$), 4.70 (s, 1, $\text{Aryl}_{\text{Indan}}$), 4.28 (d, 1, $^3J(\text{H,H})$ 6.4 Hz, $\text{Aryl}_{\text{Indan}}$), 2.62 (s, 6, NMe_2), 1.63 (s, 3, Me_{Aryl}), 0.48 (t, 3, $^3J(\text{H,H})$ 7.2 Hz, Me); weitere Signale für H- $\text{Aryl}_{\text{Anilin}}$, 2-H, 3-H, CH_2 und Me sind von Signalen des Isomers 8 überlagert. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 233.1 (CO), 171.5 (C=N), 143.7, 132.4, 122.1, 120.1, 119.5 ($\text{Aryl}_{\text{Indan}}$), 109.9, 104.3, 92.2, 89.6, 87.7 ($\text{Aryl}_{\text{Anilin}}$), 50.1, 46.1 (CH), 42.4 (NMe_2), 29.9, 22.9 (CH_2), 20.6 (Me_{Aryl}), 13.7, 9.5 (Me); 2 Arylsignale nicht beobachtet.

8: IR (Petrolether) $\nu(\text{CO})$ 1965s, 1900vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.98 (m, 2, $\text{Aryl}_{\text{Anilin}}$), 6.76 (t, 1, $^3J(\text{H,H})$ 7.7 Hz, $\text{Aryl}_{\text{Anilin}}$), 6.67 (d, 1, $^3J(\text{H,H})$ 8.2 Hz, $\text{Aryl}_{\text{Anilin}}$), 6.02 (br, 1, NH), 5.31 (s, 1, $\text{Aryl}_{\text{Inden}}$), 4.89 (d, 1, $^3J(\text{H,H})$ 6.3 Hz, $\text{Aryl}_{\text{Inden}}$), 4.50 (d, 1, $^3J(\text{H,H})$ 6.3 Hz, $\text{Aryl}_{\text{Inden}}$), 2.88 (t, 1, $^4J(\text{H,H})$ 5.4 Hz, N-CH), 2.47 (s, 6, NMe_2), 1.66–1.84 (m, 4, CH_2), 1.56 (s, 3, Me_{Aryl}), 1.06 (t, 3, $^3J(\text{H,H})$ 7.5 Hz, Me), 0.72 (t, 3, $^3J(\text{H,H})$ 7.5 Hz, Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 234.6 (CO), 146.2, 141.5, 139.8, 128.6 (quartäre C_{Anilin} und C=C), 124.9, 120.0, 119.6, 114.0 ($\text{Aryl}_{\text{Anilin}}$), 117.1, 115.2, 102.4, 95.4, 94.2, 83.9 ($\text{Aryl}_{\text{Inden}}$), 49.3 (N-CH), 43.9 (NMe_2), 27.1, 19.8 (CH_2), 20.8 (Me_{Aryl}), 13.5, 13.4 (Me).

Tricarbonyl{3a-7a- η^6 -[1-N-(2-dimethylaminoanilino)-2,3-diphenyl-5-methylinden]}chrom (9) und *1-N-(2-Dimethylaminoanilino)-2,3-diphenyl-5-methylinden* (10)

Eine Lösung von 0.87 g (2.15 mmol) 4 und 0.40 g (2.24 mmol) Tolan in 20 ml Toluol wird 1 h auf 75°C erwärmt, wobei sie sich langsam von schwarz nach gelb aufhellt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel bei -15°C, bei der zunächst mit Petrolether/Dichlormethan (1/1) geringe Mengen von 1 eluiert werden, mit Dichlormethan erhält man ein Gemisch von 9 und 10, das anschließend zur Feinreinigung erneut mit Petrolether/Ether (4/1) chromatographiert und als gelbes Öl erhalten wird. Ausb. 0.63 g (9/10 = 4/1, 52% bez. auf 4).

9: (Gef.: Molmasse massenspektrometrisch (EIMS) 552 [M^+]. $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{CrN}_2\text{O}_3$ ber.: Molmasse 552.60). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1957s, 1882vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 7.23–7.67 (m, 12, Aryl), 7.37 (dd, 2, $^3J(\text{H,H})$ 7.1, $^4J(\text{H,H})$ 1.4 Hz, Aryl), 5.42 (s, 1, $\text{Aryl}_{\text{Inden}}$), 4.98 (d, 1, $^3J(\text{H,H})$ 6.5 Hz, $\text{Aryl}_{\text{Inden}}$), 4.69 (m, 2, $\text{Aryl}_{\text{Inden}}$ und N-CH), 2.57 (s, 6, NMe_2), 1.53 (s, 3, Me_{Aryl}); NH-Signal von Arylsignalen verdeckt.

10: (Gef.: Molmasse massenspektrometrisch (EIMS) 416 [M^+]; $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}$ ber.: 416.57). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 7.43 (dd, 2, $^3J(\text{H,H})$ 7.4 Hz, Aryl), 7.25 (d, 1, $^3J(\text{H,H})$ 7.7 Hz, Aryl), 6.52–7.15 (m, 14, Aryl), 4.87 (s, 1, N-CH), 2.40 (s, 6, NMe_2), 1.99 (s, 3, Me_{Aryl}); NH-Signal von Arylsignalen verdeckt. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 148.2, 142.0, 141.2, 139.7, 139.5, 139.2, 136.1, 135.9, 132.9 (quartäre C_{Aryl} und C=C), 129.1, 128.7, 128.5, 128.1, 127.0, 126.7, 125.3, 124.9, 120.5, 119.8, 119.7, 115.6 (Aryl), 55.8 (N-CH), 43.8 (NMe_2), 21.4 (Me_{Aryl}); 1 Arylsignal von Solvenssignal überlagert.

cis-Tetracarbonyl[N-benzyliden-2-dimethylaminoanilin(N,N)]chrom (11)

Zu einer Lösung von 0.36 g (0.93 mmol) 3 in 15 ml THF gibt man 0.06 ml (0.95 mmol) Essigsäure, wonach sich innerhalb von 15 min die Farbe der Lösung von schwarz nach rot verfärbt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand bei -15°C mit Petrolether/Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert. Umkristallisation aus Petrolether/Diethylether (1/1) liefert dunkelrote Kristalle von 11. Ausb. 0.2 g (0.52 mmol, 55% bez. auf 3). (Gef.: C,

58.52; H, 4.04; N, 7.18; Molmasse massenspektrometrisch (EIMS) 388 [M^+]. $C_{19}H_{16}CrN_2O_4$ ber.: C, 58.75; H, 4.24; N, 7.20%; Molmasse 388.35). IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 2012m, 1895vs, 1878vs, 1831s cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3COCD_3 , $-30^\circ C$): 9.21 (s, 1, N=CH), 8.33–8.35 (m, 2, Aryl), 7.63–7.66 (m, 3, Aryl), 7.42–7.53 (m, 2, Aryl), 7.37 (td, 1, $^3J(H,H)$ 7.5, $^4J(H,H)$ 1.5 Hz, Aryl), 7.30 (td, 1, $^3J(H,H)$ 7.6, $^4J(H,H)$ 1.3 Hz, Aryl), 3.05 (s, 6, NMe_2). ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3 , $-30^\circ C$): 228.0, 227.6 (CO_{trans}), 213.5 (CO_{cis}), 176.1 (C=N), 152.2, 150.3, 135.6 (quartäre C_{Aryl}), 133.0, 130.9, 129.3, 129.1, 127.6, 119.1, 117.1 (Aryl), 55.5 (NMe_2).

N-(2,3-Diethyl-1-indanylidene)-2-dimethylaminoanilin (12) und 1-*N*-2-Dimethylaminoanilino-2,3-diethylinden (13)

Durch eine Lösung von 0.17 g (0.36 mmol) **6** in 30 ml THF leitet man bei $65^\circ C$ 45 min einen konstanten CO-Strom, wobei sich die Farbe der Lösung von schwarz nach gelb aufhellt. Das entstandene $Cr(CO)_6$ wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Petrolether/Dichlormethan (1/1) an Kieselgel chromatographiert. Man erhält ein gelbes Öl, das nach der 1H -NMR-Analyse ein 60/40-Gemisch von **12** und **13** darstellt. Ausb. 0.07 g (0.28 mmol, 63% bez. auf **6**). (Gef.: Molmasse massenspektrometrisch (EIMS) 306 [M^+]. $C_{21}H_{26}N_2$ ber.: Molmasse 306.44).

12: IR (KBr): $\nu(C=N)$ 1666 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$): 8.03 (d, 1, $J(H,H)$ 8.0 Hz, Aryl), 6.66–7.11 (m, 7, Aryl), 2.76 (m, 1, N-CH), 2.43 (s, 6, NMe_2), 1.37–2.60 (m, 5, CH/CH₂), 0.76 (t, 3, $J(H,H)$ 7.4 Hz, Me), 0.56 (t, 3, $J(H,H)$ 7.4 Hz, Me). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 176.5 (C=N), 153.3, 144.2, 143.1, 139.4 (quartäre C_{Aryl}), 131.5, 128.2, 126.1, 123.8, 122.8, 121.2, 120.1, 117.5, (Aryl), 49.2, 48.1 (CH), 43.6 (NMe_2), 30.1, 27.6 (CH₂), 11.3, 11.2 (Me).

13: 1H -NMR ($CDCl_3$): 6.66–7.11 (m, 8, Aryl), 6.20 (br, 1, NH), 3.28 (t, 3, $^4J(H,H)$ 4.8 Hz, N-CH), 2.53 (s, 6, NMe_2), 1.37–2.60 (m, 4, CH₂), 0.85 (t, 3, $J(H,H)$ 7.6 Hz, Me), 0.55 (t, 3, $J(H,H)$ 7.4 Hz, Me). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 145.5, 143.3, 140.9, 140.5, 140.4, 135.3 (quartäre C_{Aryl} , C=C), 126.0, 124.2, 124.1, 122.6, 119.0, 118.7, 117.7, 113.2 (Aryl), 48.6 (N-CH), 44.1 (NMe_2), 22.6, 19.4 (CH₂), 13.8, 8.8 (Me).

cis-Tetracarbonyl[*N*-(*E*-1-phenyl-2-hexen-1-yliden)-2-dimethylaminoanilin(*N,N*)]-chrom (14)

Eine Lösung von 1.47 g (3.77 mmol) **3** und 0.45 ml (4.28 mmol) 1-Pentin in 30 ml THF wird 45 min unter Rückfluß erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels, Chromatographie des Rückstandes bei $-15^\circ C$ mit Petrolether/Dichlormethan (1/1) und Umkristallisation aus Petrolether bei $-78^\circ C$ erhält man tiefrote, bei Raumtemperatur zerfließende Kristalle von **14**. Ausb. 0.17 g (0.37 mmol, 10% bez. auf **3**). (Gef.: Molmasse massenspektrometrisch (EIMS) 456 [M^+]. $C_{24}H_{24}CrN_2O_4$ ber.: Molmasse 456.46). IR (Petrolether): $\nu(CO)$ 2010m, 1896vs, 1882s, 1853s cm^{-1} . 1H -NMR (C_6D_6): 7.97 (d, 1, $^3J(H,H)$ 15.5 Hz, 2-H), 5.92–7.35 (m, 10, Aryl, 3-H), 2.50 (s, 6, NMe_2), 2.06 (m, 2, CH₂), 1.43 (m, 2, CH₂), 0.78 (t, 3, $^3J(H,H)$ 7.1 Hz, Me). ^{13}C -NMR (C_6D_6): 229.0, 228.6 (CO_{trans}), 214.1 (CO_{cis}), 177.2 (C=N), 151.6, 150.9, 148.6, 137.2, 136.3 (quartäre C_{Aryl} , C=C), 129.3, 129.1, 125.9, 124.3, 121.7, 115.3 (Aryl), 54.3 (NMe_2), 35.7, 21.6 (CH₂), 14.0 Me; 1 C_{Aryl} -Signal vom Signal des Lösungsmittels verdeckt.

cis-Tetracarbonyl[N-(E-3-trimethylsilyl-1-phenyl-1-propenyliden)-2-dimethylaminoanilin(N,N)]chrom (15)

Wie vorstehend beschrieben, erhält man aus 0.84 g (2.16 mmol) **3** und 0.32 ml (2.50 mmol) Trimethylsilylacetylen 0.13 g (0.25 mmol, 12% bez. auf **3**) **15** in Form dunkelroter Kristalle. (Gef.: C, 59.32; H, 5.14; N, 6.29; Molmasse massenspektrometrisch (EIMS) 486 [M^+]. $C_{24}H_{26}CrN_2O_4Si$ ber.: C, 59.24; H, 5.23; N, 5.75%. Molmasse 486.57). IR (Petrolether): $\nu(\text{CO})$ 2010m, 1897vs, 1884s, 1854s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): 8.04 (d, 1, $^3J(\text{H,H})$ 18.9 Hz, 2-H), 7.31–7.39 (m, 4, Aryl), 7.17 (d, 2, $^3J(\text{H,H})$ 7.5 Hz, Aryl), 7.02 (t, 1, $^3J(\text{H,H})$ 7.7 Hz, Aryl), 6.67 (t, 1, $^3J(\text{H,H})$ 8.0 Hz, Aryl), 6.46 (d, 1, $^3J(\text{H,H})$ 18.9 Hz, 3-H), 6.33 (d, 1, $^3J(\text{H,H})$ 8.0 Hz, Aryl), 3.12 (s, 6, NMe_2), 0.18 (s, 9, SiMe_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3): 229.0, 228.8 (CO_{trans}), 214.2 (CO_{cis}), 179.0 (C=N), 152.2, 148.5 (C=C), 152.0, 148.3, 136.2 (quartäre C_{Aryl}), 130.7, 130.6, 129.9, 127.8, 126.1, 122.6, 117.0 (Aryl), 55.3 (NMe_2), –1.5 (SiMe_3).

Kristallstrukturanalyse von 6

Ein Kristall der Größe $0.1 \times 0.2 \times 0.3$ mm wurde für die Aufnahme der Reflexintensitäten benutzt. Summenformel $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{CrN}_2\text{O}_4$, Molmasse 470.5; $F(000) = 984$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, Int. Tab. Nr. 14. Gitterkonstanten a 1079.6(1), b 1524.2(1), c 1473.2(2) pm, β 99.32(1)°, V $2376.5(4) \times 10^6$ pm³, ermittelt nach Zentrierung von 25 Reflexen mit $\theta > 20^\circ$, $Z = 4$, $D(\text{ber.}) = 1.315$ g cm⁻³, μ 4.276 mm⁻¹, Messung mit einem CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius, Cu- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator), Meßtemperatur 293 ± 5 K, Meßbereich $3.0^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$, $h(0/12)$, $k(-16/6)$, $l(-16/16)$, ω -scan, Scanbreite $(0.8 + 0.14 \text{tg}\theta)^\circ \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe: alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 250 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach Lp-Korrektur und Mittelung verblieben von 5610 gemessenen Reflexen 3509 ($R_{\text{int.}} = 0.0147$), von denen 2955 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit direkten Methoden und Verfeinerung mit der "Full-matrix-least-squares"-Methode im Siemens SHELXTL PLUS (VMS)-System, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome "reitend" mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren, Extinktionsparameter $x = 3.6(1) \times 10^{-6}$, $R = 0.0401$, $wR = 0.0306$, 219 Parameter. Minimiert wurde der Ausdruck $\sum w(\|F_o\| - \|F_c\|)^2$, Gewichtung: $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Mittlerer "Shift/Error" 0.000 im letzten Verfeinerungszyklus, maximale Restelektronendichte 0.24 e/Å³. Empirische Absorptionskorrektur. Vollständige Listen der Atomkoordinaten und thermischen Parameter wurden hinterlegt [18*].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260), dem Graduiertenkolleg Metallorganische Chemie und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deuten eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Literatur und Bemerkungen

- 1 K.H. Dötz, H. Larbig und K. Harms, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 2143.
- 2 Übersichten: (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587; (b) W.D. Wulff, in L. Liebeskind (Hrsg.), *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 1, JAI Press, Greenwich, 1989; (c) K.H. Dötz, *New J. Chem.*, 14 (1990) 433.
- 3 Weniger allgemeine Reaktionswege führen zu Cyclobutenonen, Cyclohexadienonen, Cyclopentenonen, Furanen und Indenen. Erste Beispiele: (a) K.H. Dötz und R. Dietz, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) C55; (b) W.D. Wulff, R.W. Kaesler, G.A. Peterson und P.-C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 1060; (c) J.W. Herndon, S.U. Tumer und W.F.K. Schnatter, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 3334; (d) K.H. Dötz, R. Dietz und D. Neugebauer, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1486; (e) K.H. Dötz, R. Dietz, C. Kappenstein, D. Neugebauer und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3682.
- 4 (a) K.H. Dötz, H.G. Erben und K. Harms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 692; (b) K.H. Dötz, D. Grotjahn und K. Harms, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1425; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1384; (c) A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 5915; (d) K.H. Dötz, T. Schäfer und K. Harms, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 188; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 176.
- 5 In einigen Fällen erfolgt die Alkin/Aminocarben-Verknüpfung unter CO-Insertion oder ohne Benzoanellierung: (a) H. Rudler, A. Parlier, R. Yefsah, B. Denise, J.C. Daran, J. Vaissermann und C. Knobler, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 245; (b) B. Denise, R. Goumont, A. Parlier, H. Rudler, J.D. Daran und J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 89; (c) M. Audouin, S. Blandinieres, A. Parlier und H. Rudler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 23; (d) V. Dragisich, C.K. Murray, B.P. Warner, W.D. Wulff und D.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 1251; (e) R. Aumann und H. Heinen, *J. Organomet. Chem.*, 389 (1990) C1; (f) R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger und H. Betz, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 599; (g) K.H. Dötz und R. Weber, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1635.
- 6 (a) K.H. Dötz, W. Sturm, M. Popall und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 267; (b) K.H. Dötz, M. Popall und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 57; (c) K.H. Dötz und M. Popall, *Chem. Ber.*, 124 (1988) 665.
- 7 D.B. Grotjahn, F.E.K. Kroll, T. Schäfer, K. Harms und K.H. Dötz, *Organometallics*, 11 (1992) 298.
- 8 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiß, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 9 E.O. Fischer, T. Selmayr und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2947.
- 10 H.B. Bürgi und J. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, 54 (1971) 1255.
- 11 Vgl. C. Alvarez, A. Parlier, H. Rudler, R. Yefsah, J.C. Daran und C. Knobler, *Organometallics*, 8 (1989) 2253.
- 12 I.D. Brown, *Coord. Chem. Rev.*, 26 (1978) 161.
- 13 (a) R. Knorr, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 2441; (b) R. Knorr, A. Schnegg, E. Lattke und E. Räßle, *Chem. Ber.*, 112 (1976) 3490.
- 14 (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 672; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 644; (b) K.H. Dötz, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 177; (c) K.S. Chan, A. Peterson, A. Timothy, A. Brandvold, K.L. Faron, C.A. Challener, C. Hyldahl und W.D. Wulff, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 9.
- 15 Vgl. A. Yamashita, A. Toy, N.B. Ghazal und C.R. Muchmore, *J. Org. Chem.*, 54 (1989) 4481.
- 16 (a) J. Almy und D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4459; (b) J. Almy und D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 4316.
- 17 H.C. Foley, L.M. Strubinger, T.S. Targos und G.L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3064.
- 18 Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320421, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.