

Reaktionen von Metallocarben-Komplexen mit (*tert*-Butylimino)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran

Heinrich Nöth* und Ulrich Wietelmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 12. Dezember 1986

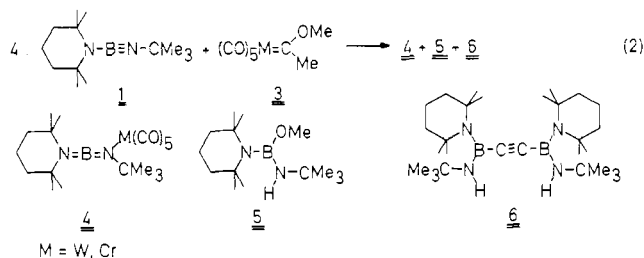
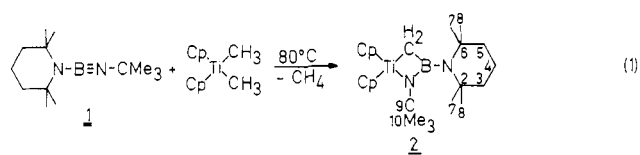
Contributions to the Chemistry of Boron, 185¹⁾. — Reactions of Metal Carbene Complexes with (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane

[2 + 2] Cycloaddition of the aminoiminoborane **1** with $\text{Cp}_2\text{-Ti}=\text{CH}_2$ yields a blue 1-aza-2-bora-4-titanacyclobutane derivative **2**. In contrast, Fischer carbenes $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) react in a complex way to produce $1 \cdot \text{M}(\text{CO})_5$ (**4**), $\text{tmpB}(\text{NHCM}_3)\text{OMe}$ (**5**), and the borylated acetylene derivative **6**.

Aminoiminoborane sind elektronenreiche, ungesättigte Bor-Verbindungen²⁾, deren Chemie jener von Aminoalkinen (Inamine) ähnlich ist³⁾. Analoges gilt auch für die hochreaktiven Iminoborane $\text{R}-\text{B} \equiv \text{N}-\text{R}'$ ⁴⁾. Da Inamine mit Carben-Komplexen in vielfältiger Weise reagieren⁵⁾, sollte das reaktive Verhalten der Aminoiminoborane gegenüber diesen Metallkomplexen beispielhaft untersucht werden, um zu prüfen, wie weit sich nicht nur strukturelle, sondern auch chemisch relevante Vergleiche ergeben. Hierzu wählten wir einen nucleophilen und einen elektrophilen Carben-Komplex.

Dicyclopentadienyldimethyltitan⁶⁾ unterliegt leicht der thermischen Zersetzung, die unter Methan-Abspaltung erfolgt. Es wird angenommen, daß dabei intermediär der Methylene-Komplex $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ entsteht^{7,8)}, der im „Tebbe-Reagens“ durch Addition von Me_2AlCl als $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{CH}_2-\text{AlMe}_2\text{Cl}$ stabilisiert vorliegt⁹⁾.

Die Reaktion von Cp_2TiMe_2 mit (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**1**) liefert bei 80°C in Toluol Methan und fast quantitativ tiefblaues **2**, dem wir die Struktur eines [2 + 2]-Cycloaddukts aus **1** und Dicyclopentadienylmethylentitan zuordnen können [Gl. (1)].

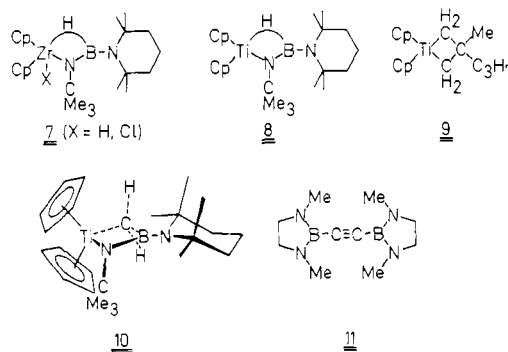


Im Gegensatz dazu reagiert **1** mit dem Fischer-Carben-Komplex **3** ($\text{M} = \text{W}$) wesentlich unübersichtlicher: es entstehen die in Gl. (2) aufgeführten Produkte, wobei die angegebene Stöchiometrie der

Produktverteilung experimentell nur näherungsweise erfüllt ist. Nebenprodukte sind dimeres **1**¹⁰⁾ und Hexacarbonylwolfram. Die Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes **1** betrugen 13% **4**, 33% **5**, 30% **6** sowie 6.5% dimeres **1**. Reaktion (2) läßt sich analog auch mit $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ durchführen.

Charakterisierung der Produkte

Die für **2** vorgeschlagene Struktur eines 1-Aza-2-bora-4-titanacyclobutans läßt sich aus NMR-spektroskopischen Daten eindeutig ableiten. Charakteristisch ist die gute Abschirmung des ^{11}B -Kerns mit $\delta = 22.1$. Sie ist vergleichbar mit $\delta^{11}\text{B}$ von $\mu\text{-H-1,2,3-Azazirkoniaborin 7}^{11)}$ sowie der entsprechenden Titan-Verbindung **8**²⁾ und wird mit Metall-Bor-Wechselwirkung erklärt. Verbunden damit ist eine beachtliche Entschirmung der Ring-Methylenatome im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum, wie sich aus dem Vergleich mit dem Titanacyclobutan **9** ergibt¹²⁾ (**2**: $\delta^1\text{H}$ 4.80, $\delta^{13}\text{C}$ 123.2; **9**: $\delta^1\text{H}$ 2.05, $\delta^{13}\text{C}$ 79.6). **2** liefert für die Cp-Ringe bei Raumtemperatur jeweils nur ein einziges Signal im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum. Bei -74°C spalten diese ^1H -NMR-Signale auf ($\Delta\delta = 0.09$ ppm). Danach dürfte der Vierring in **2** weniger stark gefaltet sein als in **9**; dies ist verständlich, da die Ring-N- und -B-Atome sp^2 -hybridisiert vorliegen und dadurch eine Ringinversion erleichtern. Die NMR-Signale für die CH_3 -Gruppen des tmp-Substituenten sind im ^1H -NMR-Spektrum nicht, im ^{13}C -NMR-Spektrum jedoch dublettisiert. Unter Berücksichtigung der Lage für die ^{13}C -Signale der Atome C-2/6 folgt, daß die tmp-Gruppe (weitgehend) koplanar zur CBN_2 -Ebene steht und die Nichtäquivalenz der CH_3 -Gruppen Folge der (noch) gehinderten Rotation ist. Die Zuordnung des ^{13}C -NMR-Signals zur borständigen Methylengruppe ergibt sich eindeutig aus der Verschärfung dieses Signals bei ^{11}B -Entkopplung.



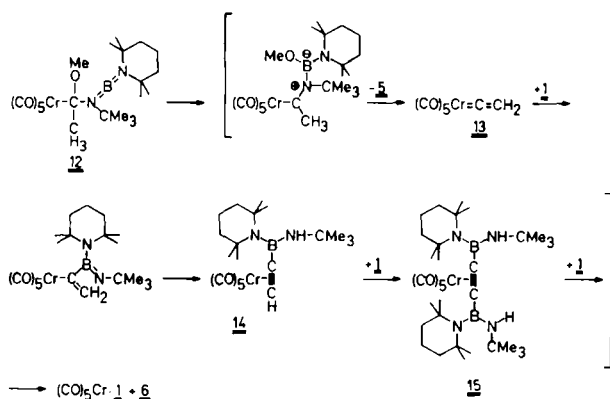
Die aus diesen Daten ableitbare Struktur **10** für **2** wird gestützt durch ihre massenspektrometrische Fragmentierung. Der Molekülpeak ist mit 25% relativ stark ausgeprägt. Der Basispeak für Cp_2Ti^+ belegt, daß das Neutralfragment $\text{tmpBNCMe}_3\text{CH}_2$ leicht, wahrscheinlich als Boririn-Dreiring, abgespalten wird. Darüber hinaus tritt aber auch $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2^+$ (9%) auf, das aus M^+ durch

„lust von neutralem $\text{tmpB} \equiv \text{NCMe}_3$ entsteht. Die Kryoskopie von **2** bestätigt schließlich, daß in Lösung ebenfalls nur monomeres **2** vorliegt.

Keine Schwierigkeiten bereitete die Charakterisierung und sichere Identifizierung von **4**¹¹ und **5**¹³. Das neue diborylierte Acetylen **6**, das bei 150°C i. Vak. unersetzt destilliert, weist eine ähnliche thermische Stabilität wie das Bis(diazaboretidinyl)acetylen **11** auf¹⁴. Mit $\delta^{11}\text{B} = 26.3$ liegt in **6** ein für Diaminoorganylborane ($\delta^{11}\text{B} \approx 48$) sehr gut abgeschirmter B-Kern vor. Dies geht auf den Anisotropie-Einfluß der Alkynyl-Gruppierung zurück¹⁵. Die Alkynyl-C-Atome von **6** liefern ein Signal bei $\delta^{13}\text{C} = 118.9$ (^{11}B -entkoppelt); es liegt damit im gleichen Bereich wie bei **11** ($\delta^{13}\text{C} = 110.9$)¹⁴. Die CH_3 -Substituenten in den Tetramethylpiperidino-Gruppen von **6** werden im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum durch jeweils ein einziges Signal repräsentiert; dies entspricht freier Rotation um die zugehörige BN-Bindungsachse. Erwartungsgemäß findet man im IR-Spektrum keine Bande für die CC-Dreifachbindung, die aber im Raman-Spektrum bei 2125 cm^{-1} auftritt. Damit ist das Vorliegen eines symmetrisch disubstituierten Acetylens gesichert.

Diskussion

Während die Cycloaddition von **1** an Cp_2TiCH_2 der Polarität der TiC-Bindung im Methylentitanocen entspricht, führt der Fischer-Carben-Komplex **3** mit **1** zu den in Gl. (2) beschriebenen Hauptprodukten, die in einer Reihe von Reaktionsschritten entstehen müssen. Da $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$ mit **1** unter analogen Bedingungen nicht reagiert, kann die Bildung des Methoxyborans **5** nicht durch eine einfache Methoxygruppen-Übertragung auf **1** über ein $\text{tmp}-\text{B}(\text{OMe})-\text{NCMe}_3$ -Anion erfolgen. Aus diesem „negativen“ Ergebnis läßt sich aber zugleich ableiten, daß das für die Bildung von **5** erforderliche Proton nicht auf eventuelle Hydrolyse zurückzuführen ist. Durch Verwendung von $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CD}_3$ erhält man $\text{tmpB}(\text{NDCMe}_3)(\text{OCH}_3)$ ¹⁵. Somit stammt das N-gebundene Proton aus dem Carben-Komplex. Die Bildung von **5** kann man durch eine von **1** eingeleitete Abspaltung von Methanol aus dem Carben-Komplex verstehen in Analogie zur H_2O -Abspaltung aus $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ mit Dicyclohexylcarbodiimid¹⁶. Mutmaßlich erfolgt diese Methanolabspaltung über einen nucleophilen Angriff des Imino-Stickstoffs von **1** auf den positivierten Carben-Kohlenstoff in **3** über eine Zwischenstufe **12**. Methoxygruppen-Transfer erzeugt ein Carbonium-borat-Zwitterion als Zwischenstufe, die einen Protonentransfer zum ehemaligen Imino-Stickstoff unter Bildung des Vinyliden-Komplexes **13** auslöst. **13** wird von **1** abgefangen. In Analogie zur Carbodiimid-Reaktion könnte nun eine $[2+2]$ -Cycloaddition zu **14** erfolgen, für die aber kein experimenteller Beleg vorliegt. Es ist daher wahrscheinlicher, daß eine reaktive Zwischenstufe **15** durchlaufen wird, die mit **1** zum diborylsubstituierten **6** weiterreagiert.



Die Pentacarbonylmetall-Gruppe wird im Zuge des Reaktionsgeschehens von **1** übernommen. Da sich aktivierte Acetylene rasch an **1** addieren, scheint es plausibel, daß die Übertragung der $(\text{CO})_5\text{M}$ -Gruppe auf **1** nicht erst im letzten Schritt, sondern mutmaßlich bereits ausgehend vom 1:1-Addukt der postulierten Vinylidenmetall-Zwischenstufe mit **1** stattfindet.

Der hier vorgeschlagene Reaktionsablauf fordert die in Gl. (2) aufgeführte Stöchiometrie. Tatsächlich entspricht zwar das Verhältnis von **4**:**6** für $\text{M} = \text{W}$ angenähert 1:1, jedoch wird stets mehr **5** als erwartet erhalten. Dies ist aber nicht unplausibel, denn **5** sollte das erste Produkt in der Reaktionskette sein und die im Idealfall zu erwartende 1:4-Stöchiometrie sollte nur dann beobachtet sein, wenn die Geschwindigkeit der Bildung von **5** sehr viel kleiner ist als die aller Folgeschritte. Hinzu kommt, daß **1** langsam dimerisiert und $\text{M}(\text{CO})_6$ auftritt. Unter Berücksichtigung dieser Nebenprodukte kann man das experimentell beobachtete 1:3-Verhältnis für eine Reaktion von **3** mit **1** noch als befriedigend mit der postulierten Reaktionsabfolge ansehen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft für die Förderung unserer Arbeiten, Frau D. Ewald, Frau G. Hanatschek, Frau Dipl.-Chem. A. Wietelmann sowie Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer für die Durchführung spektroskopischer Untersuchungen. Für die Aufnahme von Raman-Spektren gilt unser besonderer Dank Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke, Universität Marburg.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden mittels Schlenk-Technik unter strengem Feuchtigkeitsausschluß und unter N_2 -Schutzgas oder i. Vak. ausgeführt. **1** erhielten wir nach Lit.¹⁷, die Carben-Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ nach Lit.¹⁸, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ nach Lit.⁶. — NMR: Jeol FX 90 und Bruker WP 200, Standards: iTMS (^1H , ^{13}C); $\text{eBF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B), eNaNO_3 gesättigt (^{14}N). — IR: Perkin-Elmer 325. — MS: Atlas CH 7.

1-tert-Butyl-4,4-bis(η^5 -cyclopentadienyl)-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1-aza-2-bora-4-titanacyclobutan (2): Eine Lösung von 0.49 g Dimethyltitanocen und 0.52 g **1** (je 2.36 mmol) in 10 ml Toluol wurde 20 h bei 80°C gehalten. Unter Methan-Entwicklung ging dabei die zunächst gelbe in eine tiefblau gefärbte Lösung über. Gemäß ^{11}B -NMR-Spektrum hatte sich eine einzige neue Bor-Verbindung quantitativ gebildet. Nach Abkondensieren des Toluols i. Vak. löste man den Rückstand in 5 ml Hexan. Abkühlen auf -78°C lieferte 0.79 g **2** (81%) als schwarzblaues, kristallines Pulver vom Schmp. 144°C . — MS (70 eV, 25°C , ^{11}B , ^{48}Ti): m/z (%) = 414 (25, M^+), 399 (2, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 221 (4, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{Cp}_2\text{Ti}$), 207 (11, $\text{tmpBNCMe}_3^+ - \text{CH}_3$), 192 (9, $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2^+$), 178 (100, Cp_2Ti^+), 126 (32, $\text{tmpH} - \text{CH}_3$), 113 (9, CpTi^+). — $\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6): 22.1 h(1/2) = 265 Hz. — $\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 5.84 (10H, Cp), 4.80 (2H, TiCH_2), 1.29 (12H, Me von tmp), 1.22 (9H, CMe_3), 1.5–1.1 (m, 6H, tmp). — $\delta^{13}\text{C}$ (C_6D_6): 111.9 (Cp), 56.4 (C-9), 51.1 (C-2/6), 40.3 (C-3/5), 34.1 (C-10), 32.2/32.2 (C-7/8), 19.4 (C-4), 123.2 (CH_2B , ^{11}B -entkoppelt).

$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{BN}_2\text{Ti}$ (414.3) Ber. C 69.58 H 8.49 N 6.76

Gef. C 70.06 H 9.33 N 6.29

Molmasse 403 (kryoskop. in Cyclohexan)

Umsetzung von 1 mit $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$: 0.624 g des Carben-Komplexes und 0.44 g **1** (je 2.0 mmol) wurden unter Lichtausschluß in 10 ml Toluol gerührt. Die ^{11}B -NMR-Kontrolle ($\delta^{11}\text{B}$ 4.8) zeigte außer einer geringfügigen Dimerisierung von **1** selbst nach 4 d keine Umsetzung an.

Reaktion von 1 mit $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$: Zu einer Lösung von 1.185 g Carben-Komplex (3.1 mmol) in 20 ml Pentan tropfte man

unter Rühren bei -40°C 0.69 g **1** (3.1 mmol), gelöst in 5 ml Pentan. Nach 4 h zeigte eine Probe des bei -20°C gemessenen ^{11}B -NMR-Spektrums eine 30proz. Umsetzung zu einem Produkt mit $\delta^{11}\text{B}$ 26.0 an; das Signal besaß eine Schulter bei 30 ppm. Nach Erwärmen auf Raumtemp. ließ sich nach 30 min kein ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachweisen. Im 64-MHz- ^{11}B -NMR-Spektrum fanden sich zwei Signale bei 35.5 ppm [$h(1/2) = 190$ Hz] und 26.0 ppm [$h(1/2) = 130$ Hz] im Verhältnis 15:85. Schultern lagen bei 28 und 23 ppm vor. Nach 15 h Rühren trennte man 0.16 g eines dunkelbraunen Pulvers ab, das sich in CH_2Cl_2 gut löste. Das borhaltige Produkt erwies sich nach IR- und NMR-Analyse als ein Gemisch mit einem erheblichen $\text{W}(\text{CO})_6$ -Anteil.

Das Filtrat wurde auf ca. 5 ml i. Vak. eingengt und langsam auf -78°C abgekühlt. Das dabei anfallende orange gefärbte Produkt (0.69 g) wurde mit einer gekühlten Fritte abgetrennt und als Gemisch von 25 mol-% $1 \cdot \text{W}(\text{CO})_5^{(1)}$ mit 75 mol-% $(\text{CO})_5\text{W} = \text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ NMR-spektroskopisch charakterisiert (NMR in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta^{11}\text{B}$: 25.3 (500 Hz). — $\delta^1\text{H}$: 4.03 (OMe), 2.60 (Me), 1.47/1.19 (tmp- CH_3), 1.41 (CMe_3). — $\delta^{13}\text{C}$ (-23°C): 332.3 (W=C), 203.7, 199.7, 197.4 (CO, 1:2.2:4.8), 69.7 (OCH_3), 54.6 (C-9), 53.8 (C-2/6), 51.5 (CMe), 37.2 (C-3/5), 33.0 (C-10), 32.5/29.3 (C-7/8), 16.9 (C-4).

Vom orange gefärbten Filtrat wurde i. Vak. das restliche Lösungsmittel entfernt. Bei $40^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr verflüchtigte sich aus dem öligen Rückstand etwas $(\text{CO})_5\text{W} = \text{C}(\text{OMe})\text{Me}$. Bei $70^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr gingen 300 mg **5** (1.2 mmol) über, die mit etwas Carben-Komplex verunreinigt waren. — MS (70 eV, ^{11}B): gef. 254, ber. 254.3. — $\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 3.51 (3H, OMe), 2.7 (s, br. 1H), 1.29 (9H, CMe_3), 1.15 (12H, CH_3), 1.7–1.1 (m, 6H, tmp). — $\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6): 25.8, $h(1/2) = 115$ Hz.

Aus dem zurückbleibenden, dunklen, zähen Produkt ließen sich durch Kurzwegdestillation bei $140\text{--}150^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr 220 mg **6** (0.47 mmol) als ölige, leicht bräunlich gefärbte Flüssigkeit isolieren. — $\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 3.94 (br. s, 2H), 1.35 (18H, CMe_3), 1.28 (24H, s, tmp- CH_3), 1.7–1.1 (12H, m, tmp). — $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3 , ^1H -gekoppelt, ^{11}B -entkoppelt): 118.9 (s, $\equiv \text{C}-\text{B}$), 52.2 (s, C-2/6), 49.4 (s, C-9), 40.0 (t, C-3/5), 32.7 (9, C-10), 32.3 (9, C-7/8), 17.7 (t, C-4). — ^{14}N (CDCl_3): -234 (1300 Hz). — $\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3): 26.3 (510 Hz).

$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{N}_4$ (470.4) Ber. C 71.49 H 12.00 N 11.91

Gef. C 69.13 H 11.45 N 11.31

Molmasse 468 (MS, 70 eV, ^{11}B ; $\text{M}^+ - \text{H}_2$)

Der Destillationsrückstand lieferte durch Umlösen aus wenig Hexan 50 mg (7%) dimeres **1** ($\delta^{11}\text{B}$ 35.8) vom Schmp. $222^{\circ}\text{C}^{(10)}$.

Umsetzung von 1 mit $(\text{CO})_5\text{Cr} = \text{C}(\text{OMe})\text{Me}$: Wie vorstehend brachte man 1.63 g $(\text{CO})_5\text{Cr} = \text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ (6.5 mmol) mit 1.44 g **1** (6.5 mmol) in 30 ml Hexan bei Raumtemp. zur Reaktion. Die analoge Aufarbeitung ergab 1.42 g eines 3:1-Gemisches von $(\text{CO})_5\text{Cr} = \text{C}(\text{OMe})\text{Me}$ mit $1 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5^{(1)}$, 0.54 g **5** (33%) sowie 0.43 g **6** (28%).

Pentacarbonyl(methoxy[D_3]methylcarben)chrom: Eine Lösung von LiCD_3 , erhalten aus 1.9 ml CD_3I (4.35 g, 30 mmol) und 0.45 g Li in Ether, wurde unter Rühren zu einer Suspension von 3.9 g

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ (18 mmol) in 100 ml Ether getropft. Nach Lit.⁽¹⁸⁾ aufgearbeitet, erhielt man 2.9 g $(\text{CO})_5\text{Cr} = \text{C}(\text{CD}_3)\text{OCH}_3$, Schmp. 31°C . — $\delta^1\text{H}$ (C_6D_6): 3.79; (CDCl_3): 4.70 (OCH_3). — $\delta^2\text{D}$ (C_6D_6): 2.42; (CDCl_3): 2.94 (CD_3). — $\delta^{13}\text{C}$ (C_6D_6): 223.7 (1 CO), 216.5 (4 CO), 65.9 (br., OCH_3).

Umsetzung von 1 mit $(\text{CO})_5\text{Cr} = \text{C}(\text{CD}_3)\text{OCH}_3$: Bei -20°C fügte man unter Rühren zu 0.89 g $(\text{CO})_5\text{Cr} = \text{C}(\text{CD}_3)\text{OCH}_3$ in 10 ml Hexan eine Lösung von 0.78 g **1** (3.5 mmol) in 5 ml Hexan. Nach 20 h Rühren bei Raumtemp. wurde auf ca. 5 ml eingengt und 0.63 g eines 2:1-Gemisches von $(\text{CO})_5\text{Cr} = \text{C}(\text{CD}_3)\text{OCH}_3$ mit $\text{tmpBNCMe}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ abgetrennt. Die Destillation des vom Lösungsmittel befreiten Rückstands brachte beim Sdp. $65\text{--}70^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr 0.28 g $\text{tmpB}(\text{NDCMe}_3)\text{OCH}_3$ (31%). — $\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 3.50 (3H, OCH_3), 1.19 (9H, CMe_3), 1.08 (12H, tmp- CH_3), 1.17–1.05 (m, 6H, tmp). — $\delta^2\text{D}$ (CDCl_3): 2.70 (br., ND). — $\delta^{11}\text{B}$ (CDCl_3): 25.8. — $\delta^{13}\text{C}$ (CDCl_3): 51.3, 50.4, 47.8, 40.4, 31.8, 30.2, 18.7.

Der Destillationsrückstand wurde nicht aufgearbeitet.

CAS-Registry-Nummern

1: 89201-97-8 / **2:** 107116-18-7 / **3** (M=W): 20540-70-9 / **3** (M=Cr): 20540-69-6 / **4** (M=W): 107116-19-8 / **4** (M=Cr): 107116-20-1 / **5:** 99475-30-6 / **6:** 107116-21-2 / Cp_2TiMe_2 : 1271-66-5 / $(\text{CO})_5\text{Cr} = \text{C}(\text{CD}_3)\text{OCH}_3$: 99654-07-6 / $\text{tmpB}(\text{NDCMe}_3)\text{OCH}_3$: 107116-22-3

⁽¹⁾ 184. Mitteilung: H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 859, vorstehend.

⁽²⁾ U. Wietelmann, *Dissertation*, Univ. München 1986.

⁽³⁾ G. Viehe, in *Chemistry of Acetylenes*, S. 861 ff., Marcel Dekker, New York 1969.

⁽⁴⁾ P. Paetzold, *Adv. Inorg. Radiochem.*, im Druck.

⁽⁵⁾ H. Fischer, J. Dötz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 193; F. I. Brown, *Prog. Inorg. Chem.* **27** (1980) 1.

⁽⁶⁾ K. Clauss, H. Bestian, *Liebigs Ann. Chem.* **654**, (1962) 8.

⁽⁷⁾ G. J. Erskine, D. A. Wilson, J. D. McCowan, *J. Organomet. Chem.* **114** (1976) 119.

⁽⁸⁾ P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* **76** (1976) 243.

⁽⁹⁾ F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3611; T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *ibid.* **102** (1980) 6876.

⁽¹⁰⁾ H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4716.

⁽¹¹⁾ D. Männig, H. Nöth, M. Schwartz, S. Weber, U. Wietelmann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 998.

⁽¹²⁾ K. C. Ott, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7491.

⁽¹³⁾ A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3759.

⁽¹⁴⁾ B. Wrackmeyer, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **12** (1979) 227.

⁽¹⁵⁾ $\text{tmpB}(\text{NDCMe}_3)(\text{OCH}_3)$ wurde wie folgt charakterisiert: $\delta^1\text{H}$: kein NH erkennbar; $\delta^2\text{D}$ 2.70. IR: $\nu(\text{ND})$ 2550 cm^{-1} , berechnet: $\nu(\text{ND})$ 2525 cm^{-1} mit $\nu(\text{NH})$ beobachtet: 3456 cm^{-1} .

⁽¹⁶⁾ E. O. Fischer, K. Weiss, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3554; E. O. Fischer, K. Weiss, *ibid.* **109** (1976) 1128.

⁽¹⁷⁾ H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1460.

⁽¹⁸⁾ G. Huttner, W. Gartzke, K. Allinger, *J. Organomet. Chem.* **91** (1975) 47.