

Donorsubstituierte Cyclobutenylyden-Komplexe und Cyclobutenone aus Vinyliden-Komplexen und elektronenreichen Alkinen

Helmut Fischer*, Oliver Podschadly, Angelika Früh, Carsten Troll, Rüdiger Stumpf und Andreas Schlageter

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 5560, W-7750 Konstanz 1

Eingegangen am 7. Mai 1992

Key Words: Vinylidene complexes / Cyclobutenylydene complexes / Cyclobutenone / Cyanamide complexes / Butatriene, tetraphenyl-

Donor-Substituted Cyclobutenylydene Complexes and Cyclobutenones from Vinylidene Complexes and Electron-Rich Alkynes

Pentacarbonyl(vinylidene) complexes of chromium and tungsten, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$ (**1**) [$\text{M} = \text{W}$: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ (**a**), $\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$ (**b**), Me (**c**); $\text{M} = \text{Cr}$: $\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (**d**)] react with 1-(diethylamino)-1-propyne by regiospecific addition of the $\text{C}\equiv\text{C}$ bond of the alkyne to the $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ bond of the vinylidene ligand to form the cyclobutenylydene complexes **2a–d**. Oxidative cleavage of the cyclobutenylydene ligand from **2a–d** gives the corresponding cyclobutenones. The

reactions of **1b** with bis(diethylamino)acetylene and of **1a** with 1-ethoxy-1-propyne afford the cyclobutenylydene complexes **3b** and **4a**, respectively. In contrast, **1a** reacts with diorganocyanamides, $\text{N}\equiv\text{CNR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et , $i\text{Pr}$), by ligand displacement and formation of tetraphenylbutatriene and diorganocyanamide complexes. The structures of **2c** and **4a** were established by X-ray analyses.

Vinyliden-Komplexe werden häufig als Verbindungen mit einem ungesättigten Carbenliganden bezeichnet. Im letzten Jahrzehnt wurde eine Reihe verschiedener Synthesewege für Vinyliden-Komplexe ausgearbeitet^[1], so daß sie nun in großer Variationsbreite (Zentralmetall, Liganden, Substituenten im Vinylidenliganden) zur Verfügung stehen. Während das Reaktionsverhalten von Carben-Komplexen gegenüber organischen Substraten intensiv untersucht wurde, vor allem im Hinblick auf eine mögliche Verwendung in der organischen Synthese, ist über vergleichbare systematische Studien an Vinyliden-Komplexen noch relativ wenig bekannt. Eine Ausnahme bildet lediglich die zu 2-Azetidinyliden-Komplexen führende Addition von Iminen an Vinyliden-Komplexe^[2–4]. Die nachfolgende oxidative Abspaltung des resultierenden Carbenliganden ergibt β -Lactame^[3]. Wir berichten nun über Reaktionen von Pentacarbonyl(vinyliden)-chrom- und -wolfram-Komplexen mit elektronenreichen Dreifachbindungssystemen wie z.B. Inaminen und Cyanamiden.

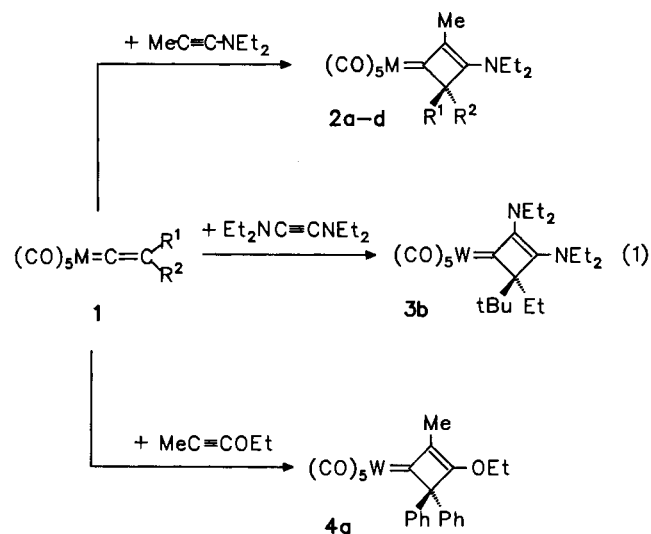
Reaktionen von Pentacarbonyl(vinyliden)chrom und -wolfram mit elektronenreichen Alkinen

Ähnlich wie Carben-Komplexe reagieren auch die Vinyliden-Komplexe **1a–d** bereits bei bzw. unterhalb von Raumtemperatur rasch mit 1-(Diethylamino)-1-propin zu 1:1-Addukten [Gl. (1)]. Die Umsetzungen sind bereits nach wenigen Minuten beendet. Entsprechend, wenn auch langsamer, verlaufen die Reaktionen von **1b** mit Bis(diethylamino)acetylen bzw. **1a** mit 1-Ethoxy-1-propin [Gl. (1)].

Nach Chromatographie fallen die Komplexe **2a–d**, **3b** und **4a** mit Ausbeuten von 13–85% an.

Für die Addukte **2–4** sind hauptsächlich zwei Strukturvarianten in Betracht zu ziehen:

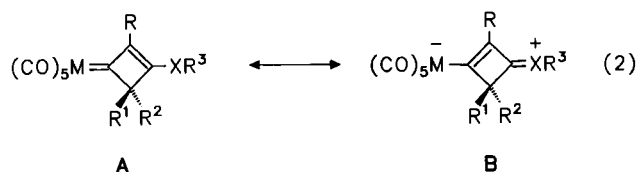
(a) Allenylcarben-Komplexe (1,3,4-Metallapentatriene) sollten bei der Einschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in die Metall-Vinyliden-Bindung gebildet werden [elektrophile Carben-Komplexe reagieren unter vergleichbaren Bedingungen mit Inaminen unter Insertion des Alkins zu neuen Alkenyl-(amino)carben-Komplexen^[5]].



	a	b	c	d
M	W	W	W	Cr
R ¹	Ph	tBu	tBu	tBu
R ²	Ph	Et	Me	Me

(b) Cyclobutenylen-Komplexe sollten bei einer Addition des Alkins an die $C_\alpha=C_\beta$ -Bindung des Vinylidenliganden entstehen.

Für die Cyclobutenylenstruktur sprechen die ^{13}C -NMR-Spektren. Sie weisen zusätzlich zu den für die CO-Liganden, die Substituenten R^1 und R^2 sowie die ehemaligen Alkinsubstituenten (Me, NEt_2 bzw. OEt) zu erwartenden Signalen noch vier Resonanzen in den Bereichen $\delta = 249.8\text{--}300.8$ ($\text{M}=\text{C}$), $166.3\text{--}183.9$ bzw. $150.7\text{--}160.7$ ($\text{C}=\text{C}$) und $68.7\text{--}77.5$ ($\text{sp}^3\text{-C}$) auf. Damit kann ausgeschlossen werden, daß 2–4 als Allenylcarben-Komplexe vorliegen. In diesem Fall wäre anstatt der Resonanz des $\text{sp}^3\text{-C}$ -Atoms ein weiteres Signal bei tiefem Feld ($\delta > 200$) für das zentrale Allen-C-Atom zu erwarten. Aus den ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren folgt weiterhin, daß die beiden NEt-Gruppen in 3-Position von 2a–d und 3b magnetisch nicht äquivalent sind, die C-3–N-Bindung also einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter aufweisen muß. Für die NEt-Gruppen von 3b in 2-Stellung findet man hingegen nur ein Triplet und ein Quartett. Die Komplexe 2 und 3 werden somit am besten als Hybride der beiden Resonanzstrukturen A und B beschrieben.



Für die C-3–OEt-Bindung in 4a läßt sich kein Doppelbindungscharakter nachweisen: die Resonanzen der OEt-Gruppe (ein Triplet und ein Quartett) spalten bis -80°C weder auf, noch beobachtet man eine signifikante Linienverbreiterung.

Von den Komplexen 2a–c und 4a wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Die Abstände und Winkel in 2a–c unterscheiden sich nur geringfügig, auf eine detaillierte Diskussion der Strukturen von 2a, b kann daher verzichtet werden. In 2c (Abb. 1) und 4a (Abb. 2) liegt jeweils

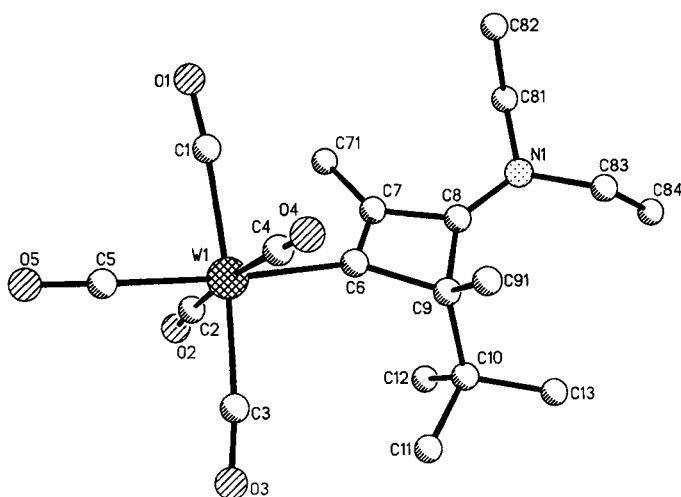


Abb. 1. Struktur von 2c im Kristall (ohne H-Atome)

ein mit einem Pentacarbonylwolfram-Fragment verknüpfter Cyclobutenylenligand vor. Der Ring ist leicht gefaltet, der Interplanarwinkel der beiden Ebenen C(7)/C(6)/C(9) und C(7)/C(8)/C(9) beträgt 165.2 (2c) bzw. 174° (4a).

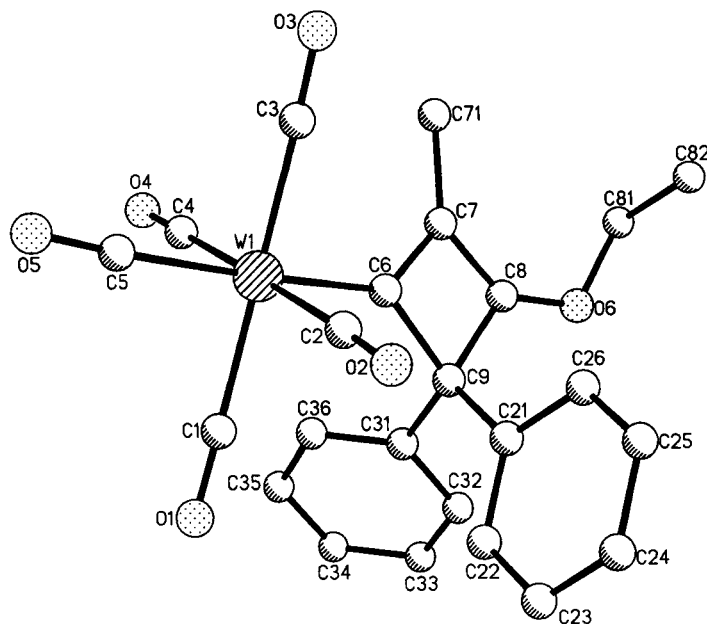
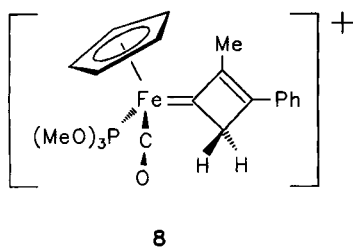


Abb. 2. Struktur von 4a im Kristall (ohne H-Atome)

Der Komplex 2c, ebenso wie 2a, b, zeichnet sich durch einige strukturelle Besonderheiten aus: (a) Der W–C(6)-Abstand [$2.259(6)$ Å] ist für einen nichtheteroatom-stabilisierten Carben-Komplex sehr lang und vergleichbar mit dem im Aminocarben-Komplex $\text{Z}-(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Me})[\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ [$2.234(5)$ Å]^[6]. (b) Die C(6)–C(7)-Bindung [$1.371(8)$ Å] ist kürzer als die C(7)–C(8)-Bindung [$1.436(9)$ Å]. (c) Die C(8)–N-Bindung [$1.313(7)$ Å] entspricht einer verkürzten amidischen C–N-Bindung [zum Vergleich: $d(\text{C}–\text{N})$ in Acetamid $1.337(3)$ Å (röntgenstrukturanalytisch bestimmt)^[7a] bzw. $1.380(4)$ Å (aufgrund von Elektronendiffraktionsstudien)^[7b]] und weist Doppelbindungscharakter auf. N(1) ist trigonal-planar koordiniert, die Winkelsumme beträgt 359.7° . Diese Befunde lassen darauf schließen, daß der Grenzstruktur B [Gl. (2)] ein stärkeres Gewicht bei der Beschreibung der Gesamtbindungssituation in 2a–d und 3 zukommt als A. Ein signifikanter π -Anteil an der C(8)–N(1)-Bindung war bereits aus den NMR-Spektren abgeleitet worden. Die große Bedeutung der Grenzstruktur B macht zugleich verständlich, warum die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen in den IR-Spektren von 2a–d und 3b im Vergleich mit Carbenpentacarbonylwolfram-Komplexen, aber auch mit 4a, stark zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind.

In 4a ist, im Gegensatz zu 2c, der W–C(6)-Abstand kurz [$2.162(5)$ Å, zum Vergleich: 2.15 Å in $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2$ ^[8]], und die C(6)–C(7)-Bindung ist länger als C(7)–C(8). Die Abstandsfolge des W–C(6)–C(7)–C(8)-Fragments lang/kurz/lang wird also beim Wechsel von 2c nach 4a invertiert. In 4a dominiert somit Grenzstruktur A, der Anteil von B ist nur noch gering. Damit im Einklang sind die NMR-spektroskopischen Beobachtungen und die Lage der $\nu(\text{CO})$ -

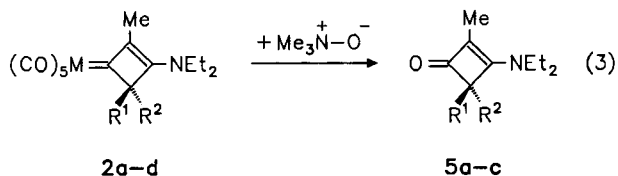
Absorptionen. Geringfügig kürzer als in **4a** ist der C(6)–C(7)-Abstand in dem nichtheteroatom-substituierten kationischen Cyclobutenylen-Komplex **8**^[9], während C(7)–C(8) entsprechend länger ist.



Die Geometrie des ungesättigten Vierrings in diesen Cyclobutenylen-Komplexen reagiert also sehr empfindlich auf die Variation der Substituenten.

Oxidative Abspaltung des Cyclobutenylenliganden

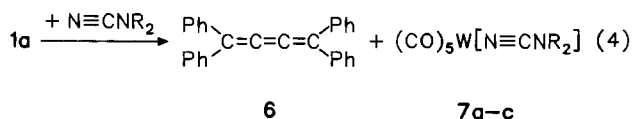
Die Cyclobutenylenliganden lassen sich oxidativ aus den Komplexen **2a–d** abspalten. Mehrstündiges Erhitzen von **2a–d** mit einem ca. 10fachen Überschuß Trimethylaminoxid in THF unter Rückfluß liefert nach dünnschichtchromatographischer Aufarbeitung die entsprechenden Cyclobutenone **5a–c** mit mittleren Ausbeuten [Gl. (3)].



Anstelle von Trimethylaminoxid läßt sich auch Iodosobenzol verwenden. Diese Methode bietet jedoch keine präparativen Vorteile.

Reaktionen von **1a** mit Diorganylcyanamiden

Carben-Komplexe reagieren mit Diorganylcyanamiden unter Insertion der N≡C-Bindung in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung zu neuen (Alkylidenamino)aminocarben-Komplexen^[10]. Bei einem analogen Reaktionsverlauf sollten somit aus Vinyliden-Komplexen und Cyanamiden Amino(ketenimino)carben-Komplexe gebildet werden. Unter den Produkten der Umsetzung von **1a** mit verschiedenen Diorganylcyanamiden lassen sich jedoch weder offenkettige noch cyclische Carben-Komplexe nachweisen. Es entstehen vielmehr in langsamer Reaktion unter formaler Verdrängung und Dimerisierung des Vinylidenliganden Tetraphenylbutatrien (**6**) und die jeweiligen Cyanamid-Komplexe **7a–c**.



7: R = Me (**a**), Et (**b**), iPr (**c**)

nylbutatrien (**6**) und die jeweiligen Cyanamid-Komplexe **7a–c**.

Nach Chromatographie und Umkristallisieren erhält man **7a–c** in Ausbeuten zwischen 69 und 82%.

Diskussion

Wie ein Vergleich der Reaktionen von Carben- und Vinyliden-Komplexen mit polaren, elektronenreichen Mehrfachbindungssystemen wie Inaminen und Cyanamiden zeigt, ist die Beschreibung von Pentacarbonyl(vinyliden)-Komplexen als Verbindungen mit einem ungesättigten Carbenliganden bezüglich ihrer Reaktivität nur eingeschränkt richtig. Der erste Reaktionsschritt dürfte zwar bei beiden Komplexklassen in einem nucleophilen Angriff des Substrats am metallgebundenen Carben- bzw. Vinyliden-C_α-Atom bestehen^[11], die nachfolgenden, produktbestimmenden Schritte unterscheiden sich jedoch gravierend. Während bei den Carben-Komplexen unter metallseitigem Ringschluß und erneuter Ringöffnung neue Aminocarben-Komplexe gebildet werden, die C≡C-Bindung des Alkins bzw. die N≡C-Bindung des Cyanamids also in die Metall-C(Carben)-Bindung eingeschoben wird, entstehen bei den Reaktionen der Vinyliden-Komplexe unter C–C-Verknüpfung Cyclobutenylen-Komplexe. Die Addition von Alkinen an die C_α=C_β-Bindung von Vinyliden-Komplexen wurden kürzlich auch bei den Reaktionen von Phenylpropin mit den Kationen [Cp(PR₃)(CO)Fe=C=CH₂]⁺ (R = Ph, OMe)^[9] und von HC≡C–CO₂Me mit intermediär gebildetem (CO)₅Cr=C=C(CO₂Me)H^[12] beobachtet sowie bei der zu Vinyl-vinyliden-Komplexen führenden Umsetzung von MeO₂C–C≡C–CO₂Me mit (dppe)(CO)₃W=C=C(Ph)H^[13] postuliert.

Ähnlich wie **1** reagieren Ketene mit Inaminen^[14] und Alkoxyacetylenen^[15] zu Cyclobuten-Derivaten: Die Komplexe **1** lassen sich somit als metallorganische Analoga von Ketenen auffassen. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen verlaufen die Additionen von Alkinen an die C=C-Bindung von **1** rascher und selektiver als an die von Ketenen. Als Konkurrenzreaktion wird bei Ketenen häufig die Bildung von Oxeten als Folge einer Addition des Alkins an die C=O-Bindung beobachtet. So erhält man aus Diphenylketen und 1-(Diethylamino)-1-propin 27% des Oxet-Derivats und nur 11% des Cyclobutenon-Derivats^[16] bzw. (unter veränderten Bedingungen) 16% Cyclobutenon und 57% eines Allen-Derivats^[17]. Die Reaktion von **1** mit 1-(Diethylamino)-1-propin liefert hingegen **2a** mit 85% Ausbeute.

Die Ausbeuten der Addition von 1-Ethoxy-1-propin an **1a** und Diphenylketen^[15a] sind vergleichbar, die Reaktion von **1a** verläuft allerdings deutlich rascher. Da sich die Cyclobutenylenliganden oxidativ vom Metall ablösen lassen, stellt die Reaktionsfolge von Gl. (1) und (3) somit einen alternativen Syntheseweg für Cyclobutenone dar, dem vor allem in solchen Fällen Bedeutung zukommen dürfte, in denen die entsprechenden Ketene schlecht zugänglich sind.

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunkt „Metallzentrierte Substrattransformationen“) für die Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, CaH₂) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Flash-Kieselgel (Fa. J. T. Baker) mit Stickstoff gesättigt. — Präparative Dünnschichtchromatographie: PSC-Fertigplatten (Fa. Merck, Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 1 bis 2 mm). — Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte, reine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Ausgangsverbindungen **1a**^[4], **1b**, **c**^[18], 1-(Diethylamino)-1-propin^[19], Bis(diethylamino)acetylen^[20] und 1-Ethoxy-1-propin^[21] wurden nach Literaturangaben, **1d** wurde wie in Lit.^[17] für **1c** beschrieben hergestellt. Alle übrigen Verbindungen waren handelsübliche Produkte. — IR: Perkin-Elmer-Spektrometer 983. — NMR: Bruker HX 90, Jeol FX 90Q, Bruker AC 250 bzw. WM 250, Jeol FX 400. Die ¹H-NMR-Resonanzen sind auf TMS bezogen. — MS: Varian MAT 112 S, Finnigan MAT 312, FAB (Matrix: 3-Nitrobenzylalkohol). Die Peaks der Wolfram-Komplexe sind auf ¹⁸⁴W bezogen.

1. *Pentacarbonyl[3-(diethylamino)-2-methyl-4,4-diphenyl-2-cyclobuten-1-yliden]wolfram (2a)*: Eine Lösung von 300 mg (0.60 mmol) **1a** in 8 ml CH₂Cl₂ wird bei –10°C mit 0.18 ml (1.3 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin versetzt. Nach wenigen min hat sich die zunächst grüne Lösung gelbbraun verfärbt. Das Solvens wird im Hochvak. entfernt und der Rückstand bei –25°C mit Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) an Flash-Kieselgel chromatographiert. Die dunkelgelbe Zone wird aufgefangen, das Solvens im Hochvak. entfernt und der Rückstand aus Pentan/CH₂Cl₂ (50:1) umkristallisiert. Gelbes Pulver, Ausb. 310 mg (85%, bez. auf **1a**), Schmp. 144°C. — IR (*n*-Pentan), cm⁻¹: ν(CO) = 2057 m, 1968 w, 1935 s, 1927 vs. — ¹H-NMR (CDCl₃, –13°C): δ = 0.47 und 1.41 (t, 7.2 Hz, CH₂CH₃), 2.30 (s, Me), 3.15 und 3.51 (q, 7.3 Hz, CH₂), 7.38 (m, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃, –13°C): δ = 11.6 (CH₃), 14.3 und 15.7 (CH₂CH₃), 42.9 und 44.6 (CH₂), 72.6 (CPh₂), 127.3, 128.5, 129.0, 139.8 (Ph), 150.7 (C-3), 170.1 (C-2), 198.6 [*J*_{W,C} = 125.7 Hz, CO(*cis*)], 205.3 [*J*_{W,C} = 120.9 Hz, CO(*trans*)], 267.7 [W=C].

C₂₆H₂₃NO₅W (613.3) Ber. C 50.92 H 3.78 N 2.28
Gef. C 50.70 H 3.88 N 2.43
Molmasse 613 (MS, ¹⁸⁴W)

2. *[4-tert-Butyl-3-(diethylamino)-4-ethyl-2-methyl-2-cyclobuten-1-yliden]pentacarbonylwolfram (2b)*: Zu 0.55 g (1.5 mmol) **1b** werden bei Raumtemp. 5 ml 1-(Diethylamino)-1-propin gegeben. Die Reaktion ist nach wenigen min beendet. Mit Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) wird bei –25°C an Flash-Kieselgel chromatographiert. Die gelbe Zone wird eluiert. Nach Entfernen des Solvens erhält man einen gelben Feststoff, der zweimal aus Pentan/CH₂Cl₂ (50:1) umkristallisiert wird. Gelbe Kristalle, Ausb. 160 mg (19%, bez. auf **1b**), Schmp. 100°C. — IR (*n*-Pentan), cm⁻¹: ν(CO) = 2055 m, 1930 vs, 1921 vs. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.69 (t, 7.4 Hz, 4-CH₂CH₃), 1.02 [s, C(CH₃)₃], 1.28 und 1.31 (je t, 7.2 Hz, NCH₂CH₃), 1.65 und 2.13 (m, 4-CH₂), 3.38 und 3.55 (m, NCH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.6 (4-CH₂CH₃), 12.7 (2-CH₃), 13.6 und 16.2 (NCH₂CH₃), 29.1 (CMe₃), 35.9 (4-CH₂), 41.9 und 44.3 (NCH₂), 74.4 (C-4), 154.7 (C-3), 168.6 (C-2), 199.6 [CO(*cis*)], 212.5 [CO(*trans*)], 258.3 (W=C). — MS: *m/z* (%) = 545 (24) [M⁺], 517 (42) [M⁺ – CO], 489 (6) [M⁺ – 2 CO], 433 (7) [M⁺ – 4 CO], 405 (6) [M⁺ – 5 CO], 222 (100) [M⁺ – (CO)₅W + H].

C₂₀H₂₇NO₅W (545.3) Ber. C 44.05 H 4.99 N 2.57
Gef. C 44.14 H 4.99 N 2.63
Molmasse 545 (MS, ¹⁸⁴W)

3. *[4-tert-Butyl-3-(diethylamino)-2,4-dimethyl-2-cyclobuten-1-yliden]pentacarbonylwolfram (2c)*: Zu 1.26 g (3.7 mmol) **1c** werden bei Raumtemp. 2.0 ml (15 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin gegeben. Innerhalb einer min bildet sich unter starker Wärmeentwicklung

ein gelbbrauner Feststoff. Dieser wird bei –25°C mit Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) an Flash-Kieselgel chromatographiert. Man erhält ein gelbes Produkt, das aus Pentan/CH₂Cl₂ (50:1) umkristallisiert wird. Gelbe Kristalle, Ausb. 1.15 g (58%, bez. auf **1c**), Schmp. 90°C. — IR (*n*-Pentan), cm⁻¹: ν(CO) = 2055 m, 1932 vs, 1921 s, 1912 s. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 [s, C(CH₃)₃], 1.28 und 1.29 (t, NCH₂CH₃), 1.34 (s, 4-CH₃), 2.17 (s, 2-CH₃), 3.4 (m, NCH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.1 (2-CH₃), 14.0 und 16.0 (NCH₂CH₃), 19.1 [C(CH₃)₃], 29.1 [C(CH₃)₃], 36.4 (4-CH₃), 42.5 und 44.7 (NCH₂), 72.3 (C-4), 155.8 (C-3), 166.3 (C-2), 199.7 [CO(*cis*)], 204.7 [CO(*trans*)], 249.8 (W=C). — MS: *m/z* (%) = 531 (40) [M⁺], 503 (56) [M⁺ – CO], 475 (6) [M⁺ – 2 CO], 419 (10) [M⁺ – 4 CO], 491 (8) [M⁺ – 5 CO], 208 (100) [M⁺ – (CO)₅W + H].

C₁₉H₂₅NO₅W (531.2) Ber. C 42.95 H 4.74 N 2.64
Gef. C 42.72 H 4.67 N 2.57
Molmasse 531 (MS, ¹⁸⁴W)

4. *[4-tert-Butyl-3-(diethylamino)-4-ethyl-2-methyl-2-cyclobuten-1-yliden]pentacarbonylwolfram (2d)*: Zu 250 mg (0.8 mmol) **1d** werden 2.0 ml (15 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin gegeben. Die dunkelgrüne Lösung verfärbt sich innerhalb von 3 min gelbbraun. Nach weiteren 3 h wird die Reaktionsmischung bei –25°C mit Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) an Flash-Kieselgel chromatographiert. Das gelbe Produkt wird aus Pentan/CH₂Cl₂ (50:1) umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Ausb. 100 mg (31%, bez. auf **1d**), Schmp. 73°C. — IR (*n*-Pentan), cm⁻¹: ν(CO) = 2044 m, 1958 w, 1930 vs, 1925 s, 1914 vs. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 [s, C(CH₃)₃], 1.25 und 1.26 (t, NCH₂CH₃), 1.40 (s, 4-CH₃), 2.24 (s, 2-CH₃), 3.32 und 3.43 (m, NCH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.1 (2-CH₃), 13.6 und 14.9 (NCH₂CH₃), 18.3 [C(CH₃)₃], 29.1 [C(CH₃)₃], 36.9 (4-CH₃), 42.5 und 44.6 (NCH₂), 74.2 (C-4), 157.4 (C-3), 162.9 (C-2), 220.0 [CO(*cis*)], 225.3 [CO(*trans*)], 268.3 (Cr=C). — MS: *m/z* (%) = 399 (25) [M⁺], 371 (42) [M⁺ – CO], 343 (20) [M⁺ – 2 CO], 315 (18) [M⁺ – 3 CO], 287 (83) [M⁺ – 4 CO], 259 (65) [M⁺ – 5 CO], 208 (100) [M⁺ – (CO)₅Cr + H].

C₁₉H₂₅CrNO₅ (399.2) Ber. C 57.13 H 6.31 N 3.51
Gef. C 57.08 H 6.29 N 3.34
Molmasse 399 (MS)

5. *[4-tert-Butyl-2,3-bis(diethylamino)-4-ethyl-2-cyclobuten-1-yliden]pentacarbonylwolfram (3b)*: Zu 0.55 g (1.5 mmol) **1b** werden bei Raumtemp. 5 ml Bis(diethylamino)acetylen gegeben. Im Verlauf von 3 h färbt sich die zunächst grüne Reaktionsmischung gelbbraun. Nach Chromatographie bei –25°C mit Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) an Flash-Kieselgel erhält man einen gelben Feststoff, der einmal aus Pentan/CH₂Cl₂ (50:1) umkristallisiert wird. Gelbe Nadeln, Ausb. 140 mg (13%, bez. auf **1b**), Schmp. 131°C (Zers.). — IR (*n*-Pentan), cm⁻¹: ν(CO) = 2055 m, 1931 vs, 1921 s, 1912 vs. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.71 (t, 7.4 Hz, 4-CH₂CH₃), 1.07 [s, C(CH₃)₃], 1.09 (t, 7.3 Hz, 2-NCH₂CH₃), 1.26 und 1.29 (t, 7.2 Hz, 3-NCH₂CH₃), 1.70 und 2.22 (m, 4-CH₂), 3.16 (m, 2-NCH₂), 3.37 und 4.14 (m, 3-NCH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.6 (4-CH₂CH₃), 11.9 und 12.6 (3-NCH₂CH₃), 15.4 (2-NCH₂CH₃), 22.0 [C(CH₃)₃], 29.3 [C(CH₃)₃], 36.4 (4-CH₂), 39.6 und 42.9 (3-NCH₂), 47.7 (2-NCH₂), 68.7 (C-4), 160.7 (C-3), 173.3 (C-2), 199.9 [CO(*cis*)], 204.3 [CO(*trans*)], 260.2 (W=C). — MS: *m/z* (%) = 602 (28) [M⁺], 574 (54) [M⁺ – CO], 544 (21) [M⁺ – 2 Et], 518 (12) [M⁺ – 3 CO], 488 (11) [M⁺ – 2 CO – 2 Et], 460 (13) [M⁺ – 3 CO – 2 Et], 279 (100) [M⁺ – (CO)₅W + H].

C₂₃H₃₄N₂O₅W (602.4) Ber. C 45.86 H 5.69 N 4.65
Gef. C 45.94 H 5.70 N 4.73
Molmasse 602 (MS, ¹⁸⁴W)

6. *Pentacarbonyl (3-ethoxy-2-methyl-4,4-diphenyl-2-cyclobuten-1-yliden)wolfram (4a)*: 700 mg (1.4 mmol) **1a** werden bei 0°C in einer

Lösung von 350 mg (4.2 mmol) 1-Ethoxy-1-propin in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die Farbe der Lösung, die langsam auf Raumtemp. erwärmt wird, verändert sich im Verlauf von 3 h von grün nach rötlichschwarz. Nach Entfernen des Solvens im Hochvak. wird der Rückstand bei -40°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (5:1) an Flash-Kieselgel chromatographiert. Die zweite, rote Zone enthält den Komplex. Umkristallisieren aus Pentan ergibt 630 mg (78%, bez. auf **1a**) **4a** als rubinrote Kristalle. Schmp. 84°C (Zers.). — IR (n -Pentan), cm^{-1} : $\nu(\text{CO}) = 2064$ m, 1983 vw, 1951 vs, 1944 m, sh, 1934 s. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.34$ (t, 7.1 Hz, CH_2CH_3), 2.38 (s, CH_3), 4.67 (q, 7.1 Hz, OCH_2), 7.4 (m, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 0°C): $\delta = 14.1$ (CH_2CH_3), 14.9 (CH_3), 71.4 (OCH_2), 77.5 (C-4), 128.5, 129.2, 129.8, 140.9 (Ph), 157.1 und 183.9 (C-2 und C-3), 198.1 [$J_{\text{W,C}} = 125.4$ Hz, $\text{CO}(\text{cis})$], 206.8 [$\text{CO}(\text{trans})$], 300.8 (W=C). — MS: m/z (%) = 586 (7) [M^+], 530 (20) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 502 (100) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 474 (18) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$], 446 (10) [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$], 263 (87) [$\text{M}^+ - (\text{CO})_5\text{W} + \text{H}$].

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{W}$ (586.2) Ber. C 49.17 H 3.09
Gef. C 49.03 H 3.06
Molmasse 586 (MS, ^{184}W)

7. *Oxidative Abspaltung des Cyclobutenylidenliganden aus 2a—d*: Ca. 200 mg **2** werden zusammen mit einem ca. 10fachen Überschuß Trimethylaminoxid in 50 ml THF gelöst. Dann wird unter Rückfluß [3 h (**2b**, **c**), 7 h (**2a**)] erhitzt. Nach Einengen der Lösung werden die Produkte dünnschichtchromatographisch mit Pentan/Essigsäure-ethylester [4:6 (**2a**) bzw. 3:7 (**2b**, **c**) R_f siehe unten] aufgetrennt.

3-(Diethylamino)-2-methyl-4,4-diphenyl-2-cyclobuten-1-on (**5a**): $R_f = 0.63$. Farblose Kristalle, Schmp. $115-117^\circ\text{C}$ (Lit.^[17] $115-117^\circ\text{C}$). — IR (KBr), cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 1742$ s (C=O), 1572 vs (C=C), 1444 s. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.48$ (t, 7.3 Hz, CH_2CH_3), 1.35 (t, 7.3 Hz, CH_2CH_3), 1.86 (s, CH_3), 3.23 (q, 7.1 Hz, CH_2), 3.47 (q, 7.1 Hz, CH_2), 7.3 (m, Ph). — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 305 (54) [M^+], 234 (76) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$].

4-tert-Butyl-3-(diethylamino)-4-ethyl-2-methyl-2-cyclobuten-1-on (**5b**): $R_f = 0.46$. Gelbes Öl. — IR (kapillar), cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 2964$ vs, 1735 s (C=O), 1585 s (C=C), 1438 s. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.81$ (t, 7.5 Hz, $4\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 1.03 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.23 (m, NCH_2CH_3 und 4-CH_2), 1.73 (s, CH_3), 3.24 und 3.42 (m, NCH_2).

4-tert-Butyl-3-(diethylamino)-2,4-dimethyl-2-cyclobuten-1-on (**5c**): $R_f = 0.43$. Farbloses Öl. — IR (kapillar), cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 2966$ s, br, 1738 s (C=O), 1587 s (C=C), 1438 s. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.03$ [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.22 (t, 7.2 Hz, NCH_2CH_3), 1.31 (s, 4-CH_3), 1.69 (s, 2-CH_3), 3.28 (m, NCH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.2$ (NCH_2CH_3), 13.9 und 14.0 (CH_3), 15.1 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 27.8 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 34.2 (NCH_2), 67.9 (C-4), 108.0 und 172.0 (C-2,3), 190.9 (C=O). — MS [EI]: m/z (%) = 223 (25) [M^+], 208 (8) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 167 (20) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 152 (32) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 138 (33) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Et}$].

8. *Reaktionen von 1a mit Diorganylcyanamiden*: Eine Lösung von 0.60 g (1.2 mmol) **1a** in 3 ml CH_2Cl_2 wird bei 0°C mit n Äquivalenten R_2NCN [$n = 2$ ($\text{R} = \text{Et}$, $i\text{Pr}$) bzw. 6 ($\text{R} = \text{Me}$)], versetzt und dann bei Raumtemp. gerührt. Im Verlauf der Reaktion [7 h (Me), 2.5 h (Et), 12 h ($i\text{Pr}$)] färbt sich die ursprünglich grüne Lösung orangebraun. Nach Entfernen des Solvens wird der Rückstand bei -30°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 [1:1 (Me), 3:2 (Et), 2.5:1 ($i\text{Pr}$)] chromatographiert. Die erste gelbe Zone enthält Tetraphenylbutatrien (**6**), die zweite gelbe Zone den jeweiligen Cyanamid-Komplex **7**. Nach Entfernen der Lösungsmittel werden **6** aus Pentan und **7a—c** aus Pentan/ CH_2Cl_2 (50:1) umkristallisiert.

Tetraphenylbutatrien (**6**): Gelbe Kristalle, Schmp. $237-240^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.4$ (m, Ph), 7.6 (m, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -10°C): $\delta = 89.3$, 122.9, 128.2, 128.3, 131.5. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 356 (100) [M^+], 278 (22) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_6$] $^+$, 178 (83) [$\text{M} - \text{C}_2\text{Ph}_2$] $^+$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ (356.5) Ber. C 94.35 H 5.65

Gef. C 93.76 H 5.64 Molmasse 356 (MS)

Pentacarbonyl(dimethylcyanamid)wolfram (**7a**): Gelbe Nadeln, Ausb. 0.35 g (74%, bez. auf **1a**), Schmp. 90°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2), cm^{-1} : $\nu(\text{CO}) = 2076$ w, 1980 vw, 1940 m, sh, 1934 vs, 1988 m, br. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.02$ (Me). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 0°C): $\delta = 40.2$ (Me), 196.9 [$J_{\text{W,C}} = 129.6$ Hz, $\text{CO}(\text{cis})$], 201.0 [$\text{CO}(\text{trans})$]. — MS: m/z (%) = 394 (100) [M^+], 366 (64) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 338 (22) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 310 (7) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$].

$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (394.0) Ber. C 24.39 H 1.54 N 7.11

Gef. C 24.55 H 1.59 N 6.96

Molmasse 394 (MS, ^{184}W)

Pentacarbonyl(diethylcyanamid)wolfram (**7b**): Gelbe Kristalle, Ausb. 0.41 g (82%, bez. auf **1a**), Schmp. 92°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2), cm^{-1} : $\nu(\text{CO}) = 2076$ w, 1980 w, sh, 1934 vs, 1887 m, br. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -45°C): $\delta = 1.33$ (t, 7.3 Hz, CH_3), 3.19 (q, 7.3 Hz, CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -10°C): $\delta = 12.9$ (CH_3), 45.8 (CH_2), 127.5 (NC), 196.8 [$\text{CO}(\text{cis})$], 201.0 [$\text{CO}(\text{trans})$]. — MS: m/z (%) = 422 (91) [M^+], 394 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 266 (49) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 338 (6) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$].

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (422.1) Ber. C 28.46 H 2.39 N 6.64

Gef. C 28.42 H 2.36 N 6.46

Molmasse 422 (MS, ^{184}W)

Pentacarbonyl(diisopropylcyanamid)wolfram (**7c**): Gelbe Kristalle, Ausb. 0.38 g (69%, bez. auf **1a**), Schmp. 92°C (Zers.). — IR (Pentan), cm^{-1} : $\nu(\text{CO}) = 2075$ w, 1978 w, sh, 1935 vs, 1886 m, br. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.28$ (d, 6.5 Hz, CH_3), 3.29 [hept, 6.5 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21.5$ (CH_3), 51.9

Tab. 1. Ausgewählte Abstände [\AA], Winkel und Torsionswinkel [$^\circ$] in **2c** und **4a** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern); zur Atomnumerierung siehe Abb. 1 und 2

	2c	4a
(a) Abstände		
W-C(6)	2.259(6)	2.162(5)
C(6)-C(7)	1.371(8)	1.419(6)
C(7)-C(71)	1.508(10)	1.502(7)
C(7)-C(8)	1.436(9)	1.387(7)
C(8)-C(9)	1.535(9)	1.525(6)
C(8)-N(1)	1.313(7)	
C(8)-O(6)		1.303(6)
C(6)-C(9)	1.568(9)	1.585(6)
(b) Winkel		
W-C(6)-C(7)	128.2(5)	134.9(3)
C(6)-C(7)-C(8)	92.2(5)	92.2(4)
C(7)-C(8)-C(9)	91.7(4)	95.2(4)
C(7)-C(8)-N(1)	133.3(6)	
C(7)-C(8)-O(6)		140.2(4)
C(6)-C(9)-C(8)	81.4(5)	81.0(3)
(c) Diederwinkel		
C(1)-W-C(6)-C(7)	-31.6(6)	161.7(4)
W-C(6)-C(7)-C(8)	160.8(5)	172.6(3)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	10.8(5)	4.3(3)
C(7)-C(8)-N(1)-C(81)	-2.9(10)	

[CH(CH₃)₂], 197.0 [CO(*cis*)], 201.2 [CO(*trans*)]. — MS: *m/z* (%) = 450 (100) [M⁺], 422 (80) [M⁺ – CO], 394 (42) [M⁺ – 2 CO].

C₁₂H₁₄N₂O₅W (450.1) Ber. C 32.02 H 3.13 N 6.22

Gef. C 31.91 H 3.10 N 6.07

Molmasse 450 (MS, ¹⁸⁴W)

9. Röntgenstrukturanalysen von **2c** und **4a**: Ein Einkristall von **2c** bzw. **4a** (jeweils aus Pentan erhalten) wurde bei –78 °C in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten mit einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71073 Å). Bindungsabstände und -winkel, Diederwinkel sowie die Koordinaten der Nicht-H-Atome sind in Tab. 1–3 zusammengestellt. Vollständige Listen der Atomkoordinaten und thermischen Parameter wurden hinterlegt^[22]. Die Strukturen wurden mit Patterson-Methoden unter Verwendung des Programmpakets SHELXTL PLUS gelöst und verfeinert. Die H-Atome wurden in idealisierter Geometrie berechnet und verfeinert.

2c: C₁₉H₂₅NO₅W, Molmasse 531.3, Kristallgröße 0.3 × 0.3 × 0.3 mm, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, *a* = 9.557(6), *b* = 23.372(14), *c* = 9.802(6) Å, β = 100.46(5)°, *V* = 2153(2) Å³, *Z* = 4, *d*_{ber} = 1.64 g cm^{–3}, Absorptionskoeff. 5.505 mm^{–1}, *R*(000) = 1040, Temp. 23 °C, Wyckoff-Scan, 2Θ-Bereich: 4.0–52.0°, Geschwindigkeit: 2.0–29.3°/min, 4619 gesammelte, 4236 symmetrie-unabhängige und 3095 beobachtete Reflexe mit *I* > 3σ(*I*), halbempirische Absorptionskorrektur, minimale (maximale) Transmission: 0.1047 (0.1583), 235 verfeinerte Parameter, Daten/Parameter-Verhältnis: 13.2, *R* = 0.0324, *R*_w = 0.0409, Restelektronendichte: 1.14 e Å^{–3}.

4a: C₂₄H₁₈O₆W, Molmasse 586.2, Kristallgröße 0.2 × 0.2 × 0.2 mm, triklin, Raumgruppe P1̄, *a* = 9.227(5), *b* = 9.241(4), *c* = 13.491(7) Å, α = 74.31(4)°, β = 87.72(4)°, γ = 83.77(4)°, *V* = 1100(1) Å³, *Z* = 2, *d*_{ber} = 1.77 g cm^{–3}, Absorptionskoeff. 5.394 mm^{–1}, *R*(000) = 568, Temp. –32 °C, Wyckoff-Scan, 2Θ-Bereich: 4.0–54.0°, Geschwindigkeit: 2.0–29.3°/min, 5111 gesammelte, 4808 symme-

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für **2c**; $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_{ij} die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

	x	y	z	U_{eq}
W(1)	1.0189(1)	0.1041(1)	0.2671(1)	0.047(1)
C(1)	1.1050(8)	0.0712(4)	0.1054(8)	0.069(3)
O(1)	1.1605(8)	0.0508(3)	0.0258(7)	0.104(3)
C(2)	1.0795(8)	0.1854(3)	0.2394(7)	0.063(3)
O(2)	1.1090(7)	0.2335(3)	0.2245(7)	0.098(3)
C(3)	0.9573(9)	0.1284(3)	0.4451(7)	0.067(3)
O(3)	0.9341(8)	0.1408(3)	0.5517(6)	0.107(3)
C(4)	0.9419(9)	0.0247(3)	0.2993(7)	0.069(3)
O(4)	0.9019(8)	–0.0192(3)	0.3208(7)	0.107(3)
C(5)	1.2065(8)	0.0855(3)	0.3861(7)	0.064(3)
O(5)	1.3169(7)	0.0746(3)	0.4523(7)	0.096(3)
C(6)	0.8202(7)	0.1281(3)	0.1155(6)	0.043(2)
C(7)	0.8085(6)	0.1440(3)	–0.0208(6)	0.048(2)
C(71)	0.9149(8)	0.1622(4)	–0.1085(7)	0.077(3)
C(8)	0.6590(7)	0.1313(3)	–0.0497(6)	0.045(2)
N(1)	0.5700(6)	0.1174(2)	–0.1633(6)	0.051(2)
C(81)	0.6195(9)	0.1150(3)	–0.2982(7)	0.067(3)
C(82)	0.6740(11)	0.0576(4)	–0.3260(10)	0.099(4)
C(83)	0.4214(7)	0.0988(3)	–0.1667(9)	0.062(3)
C(84)	0.3119(9)	0.1420(4)	–0.2337(9)	0.084(3)
C(9)	0.6548(7)	0.1244(3)	0.1053(6)	0.047(2)
C(91)	0.6063(8)	0.0651(3)	0.1485(8)	0.064(3)
C(10)	0.5870(8)	0.1755(3)	0.1715(7)	0.061(3)
C(11)	0.6273(15)	0.1746(6)	0.3256(10)	0.177(8)
C(12)	0.6447(12)	0.2309(4)	0.1311(13)	0.125(6)
C(13)	0.4275(9)	0.1793(5)	0.1290(12)	0.112(5)

Tab. 3. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für **4a**; $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_{ij} die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

	x	y	z	U_{eq}
W(1)	0.1499(1)	0.4192(1)	0.3314(1)	0.024(1)
C(1)	0.3708(5)	0.3673(6)	0.3248(4)	0.039(2)
O(1)	0.4944(4)	0.3492(5)	0.3188(4)	0.062(2)
C(2)	0.1761(5)	0.5603(5)	0.1860(4)	0.035(1)
O(2)	0.1944(5)	0.6395(5)	0.1072(3)	0.054(1)
C(3)	–0.0668(5)	0.4934(5)	0.3297(3)	0.032(1)
O(3)	–0.1853(4)	0.5439(5)	0.3274(3)	0.051(1)
C(4)	0.1289(5)	0.2776(5)	0.4763(3)	0.036(1)
O(4)	0.1182(5)	0.1987(5)	0.5564(3)	0.063(2)
C(5)	0.1845(5)	0.5871(6)	0.3976(4)	0.042(2)
O(5)	0.1984(5)	0.6773(5)	0.4384(4)	0.072(2)
C(6)	0.1056(4)	0.2298(5)	0.2760(3)	0.026(1)
C(7)	–0.0178(5)	0.1499(5)	0.2776(4)	0.033(1)
C(71)	–0.1677(5)	0.1653(6)	0.3236(5)	0.049(2)
C(8)	0.0512(5)	0.0669(5)	0.2144(3)	0.029(1)
O(6)	0.0232(3)	–0.0294(4)	0.1646(3)	0.036(1)
C(81)	–0.1253(5)	–0.0769(6)	0.1704(4)	0.043(2)
C(82)	–0.2188(6)	0.0318(8)	0.0908(5)	0.059(2)
C(9)	0.1971(4)	0.1316(5)	0.2109(3)	0.025(1)
C(21)	0.2434(4)	0.2287(5)	0.1061(3)	0.028(1)
C(22)	0.3883(5)	0.2494(6)	0.0812(4)	0.036(2)
C(23)	0.4270(6)	0.3447(6)	–0.0128(4)	0.048(2)
C(24)	0.3230(6)	0.4217(6)	–0.0813(4)	0.043(2)
C(25)	0.1774(6)	0.4049(6)	–0.0582(4)	0.040(2)
C(26)	0.1382(5)	0.3086(5)	0.0349(3)	0.033(1)
C(31)	0.3148(4)	0.0111(5)	0.2666(3)	0.027(1)
C(32)	0.3818(5)	–0.0916(6)	0.2155(4)	0.039(2)
C(33)	0.4858(6)	–0.2069(6)	0.2659(4)	0.046(2)
C(34)	0.5239(5)	–0.2190(6)	0.3655(5)	0.046(2)
C(35)	0.4563(6)	–0.1192(6)	0.4164(4)	0.046(2)
C(36)	0.3516(5)	–0.0052(5)	0.3675(4)	0.036(1)

trie-unabhängige und 4397 beobachtete Reflexe mit *I* > 3σ(*I*), halbempirische Absorptionskorrektur, minimale (maximale) Transmission: 0.2485 (0.3493), 280 verfeinerte Parameter, Daten/Parameter-Verhältnis: 15.7, *R* = 0.0281, *R*_w = 0.0332, Restelektronendichte: 1.37 e Å^{–3}.

- [1] [1a] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 59. — [1b] A. B. Antonova, A. A. Ioganson, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1989**, *58*, 693. — [1c] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197.
- [2] K. Weiß, E. O. Fischer, J. Müller, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3548.
- [3] A. G. M. Barrett, J. Mortier, M. Sabat, M. A. Sturgess, *Organometallics* **1988**, *7*, 2553, und dort zitierte Literatur.
- [4] H. Fischer, A. Schlageter, W. Bidell, A. Früh, *Organometallics* **1991**, *10*, 389.
- [5] [5a] K. H. Dötz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 309. — [5b] vgl. hierzu auch F. R. Kreissl in *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss), Verlag Chemie, Weinheim, **1983**, S. 151.
- [6] A. Parlier, H. Rudler, J. C. Daran, C. Alvarez, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *333*, 245.
- [7] [7a] G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, R. K. McMullan, D. J. De Frees, J. S. Binkley, J. A. Pople, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1980**, *36*, 2292. — [7b] M. Kitano, K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 3048.
- [8] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2127.
- [9] D. Bauer, P. Härter, E. Herdtweck, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 829.
- [10] [10a] H. Fischer, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 461. — [10b] H. Fischer, U. Schubert, R. Märkl, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3412.
- [11] Zum Ablauf der Reaktionen von Carben-Komplexen mit Iminen und Cyanamiden vergleiche [11a] H. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 193. — [11b] H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, 303.

- [12] H. Berke, P. Härter, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1981**, 36, 929.
- [13] A. S. Gamble, K. R. Birdwhistell, J. L. Templeton, *Organometallics* **1988**, 7, 1046.
- [14] Übersicht: J. Ficini, *Tetrahedron* **1976**, 32, 1449.
- [15] Z. B. [15a] J. Nieuwenhuis, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1958**, 77, 761. — [15b] R. Rosebeek, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1962**, 81, 549. — [15c] R. H. Hasek, P. G. Gott, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 2510. — [15d] H. H. Waserman, J. U. Piper, E. V. Dehmlow, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1451.
- [16] M. E. Kuchne, P. J. Sheeran, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 4406.
- [17] G. Himbert, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 829.
- [18] A. Mayr, K. C. Schaefer, E. Y. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1517.
- [19] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 235.
- [20] S. Y. Delavarenne, H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1209.
- [21] W. M. Stalick, R. N. Hazlett, R. E. Morris, *Synthesis* **1988**, 287.
- [22] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56326, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[195/92]

CAS-Registry-Nummern

1a: 131685-41-1 / **1b**: 88780-73-8 / **1c**: 88780-72-7 / **1d**: 142746-88-1 / **2a**: 142746-89-2 / **2b**: 142746-90-5 / **2c**: 142746-91-6 / **2d**: 142761-50-0 / **3b**: 142746-92-7 / **4a**: 142746-93-8 / **5a**: 17691-86-0 / **5b**: 142746-86-9 / **5c**: 142746-87-0 / **6**: 1483-68-7 / **7a**: 142746-94-9 / **7b**: 142746-95-0 / **7c**: 142746-96-1 / $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CNEt}_2$: 4231-35-0 / $\text{Et}_2\text{NC}\equiv\text{CNEt}_2$: 5323-13-7 / $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{COEt}$: 14273-06-4 / Me_2NCN : 1467-79-4 / Et_2NCN : 617-83-4 / $i\text{Pr}_2\text{NCN}$: 3085-76-5