

Organische Synthesen mit Übergangsmetall-Komplexen, 61<sup>[1]</sup>

# Pyridine und Pyridinium-Salze aus ( $\beta$ -Aminovinyl)carben-Komplexen ( $M = Cr, W$ ) und Alkinen über 4(1*H*)-Pyridinyliden-Komplexe

Rudolf Aumann\* und Peter Hinterding

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Orléans-Ring 23, W-4400 Münster

Eingegangen am 13. Mai 1992

**Key Words:**  $\beta$ -Aminovinylcarbene complexes of chromium and tungsten / 4(1*H*)-Pyridinylidene complexes / Pyridines via alkenyl carbene complexes and alkynes / Pyridinium salts via vinyl carbene complexes and alkynes / Enol ethers from  $\beta$ -aminovinylcarbene complexes

**Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 61<sup>[1]</sup>.** – Pyridines and Pyridinium Salts from ( $\beta$ -Aminovinyl)carbene Complexes ( $M = Cr, W$ ) and Alkynes via 4(1*H*)-Pyridinylidene Complexes

Pyridines and pyridinium salts were obtained in good yields by the condensation of ( $\beta$ -aminovinyl)carbene complexes with alkynes. The reaction of [(*Z*)- $\beta$ -(monoalkylamino)vinyl]carbene complexes [= 4-(monoalkylamino)-1-metalla-1,3-dienes]  $L_nM=C(OEt)CH=CRNHR^1$  (*Z*)-**6a–f** ( $R, R^1 = Ph, Me, iPr, nBu, CH_2Ph, CH_2OMe$ ) with alkynes  $R^2C\equiv CH$  **7a–c** ( $R^2 = nBu, Ph, CH_2OMe$ ) involves the highly regioselective formation of 4(1*H*)-pyridinylidene complexes  $L_nM=C(CR^2=CH)CH=CR-NR^1$  **8a–j** [ $L_nM = (CO)_5Cr, (CO)_5W$ ]. Protonation

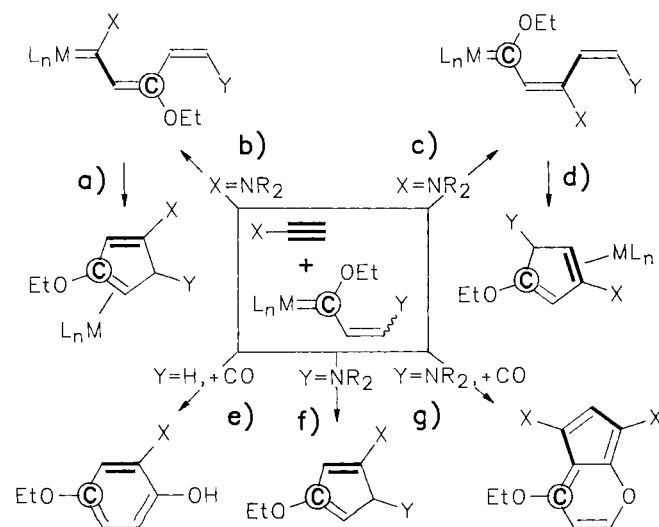
of **8** with  $HBF_4$  leads to pyridinium salts **13** by the regioselective substitution of the metal moiety  $L_nM$  by a proton. The reaction may conveniently be performed in a one-pot procedure. {[(*Z*)- $\beta$ -( $H_2$ -Amino)vinyl]carbene}chromium complexes, e.g. **14**, react with alkynes to give pyridines, e.g. **15**. The thermal decomposition of **6** yields enol ethers **11**. A regioselective formation of (*E*)-**11** is observed in the thermolysis of **6** in the presence of pyridine.

Fischer-Carben-Komplexe sind in letzter Zeit immer häufiger für Organische Synthesen eingesetzt worden. Besonders bekannt ist z.B. die sog. Dötz-Reaktion, durch die 1,4-Dioxyaromaten<sup>[2]</sup> aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carben-Chromkomplexen und Alkinen zugänglich sind [Schema 1, e)]. Diese Reaktion erweist sich nunmehr als ein Spezialfall, wobei zunehmend deutlich wird, daß aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten

Carbenkomplexen und Alkinen sehr unterschiedliche Produkte entstehen können. Diese werden durch die Substituenten sowohl an der 1-Metalla-1,3-dien- als auch an der Alkin-Einheit festgelegt. Man erhält z.B. aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbenkomplexen [ $L_nM = (CO)_5Cr, (CO)_5W$ ] und 1-Aminoalkinen 2-Amino- und 4-Amino-1-metalla-1,3,5-triene [Schema 1, b) und c)] durch miteinander konkurrierende Insertionen der  $C\equiv C$ - in die  $M=C$ - bzw.  $C=C$ -Bindungen<sup>[3]</sup>. Die 1-Metallatriene lassen sich zwar in Substanz isolieren, cyclisieren jedoch leicht zu Cyclopentadien-Komplexen<sup>[3,4]</sup> mit entsprechend unterschiedlichen Substitutionsmustern [Schema 1, a) bzw. d)]. Die Bildung von Cyclopentadienen wird auch bei der Umsetzung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter [(*E*)- $\beta$ -(Dialkylamino)vinyl]carben-Komplexe mit Alkinen beobachtet<sup>[5]</sup> [Schema 1, f)]. Im Gegensatz zu den erstgenannten Reaktionen a) und d) sind metallorganische Zwischenstufen in diesem Fall nicht charakterisiert worden. Wir gehen jedoch davon aus, daß es sich bei diesen um 6-Amino-1-metalla-1,3,5-triene handeln dürfte. Ferner sei in diesem Zusammenhang die Bildung von Cyclopenta[*b*]pyranen<sup>[6]</sup> aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbenkomplexen und Alkinen genannt [Schema 1, g)].

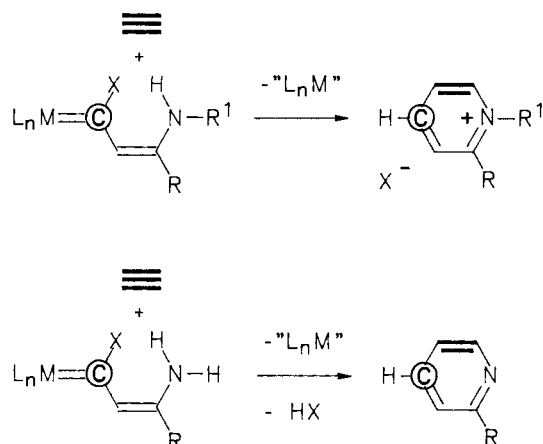
Wir berichten hier über einen weiteren Reaktionstyp dieser Reihe, bei dem aus ( $\beta$ -Aminovinyl)carben-Komplexen (= 4-Amino-1-metalla-1,3-dienen) und Alkinen erstmals und mit guten Ausbeuten Pyridin-Derivate erhalten werden. Nach dem in Schema 2 angegebenen Muster entstehen bei der Kondensation von [ $\beta$ -(Monoalkylamino)vinyl]carben-Komplexen mit Alkinen Pyridinium-Salze. Ferner liefern [ $\beta$ -

Schema 1. Grundmuster a)–g) einiger Reaktionen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Fischer-Carben-Komplexe (= 1-Metalla-1,3-diene) mit Alkinen [ $L_nM = Cr(CO)_5$  bzw.  $W(CO)_5$ ]



(H<sub>2</sub>-Amino)vinyl]carben-Komplexe mit Alkinen nach dem gleichen Prinzip Pyridine.

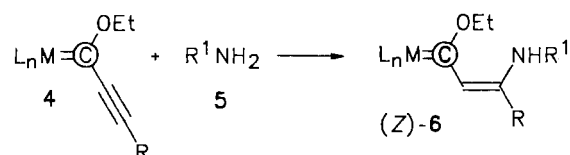
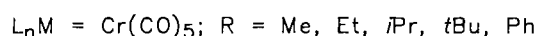
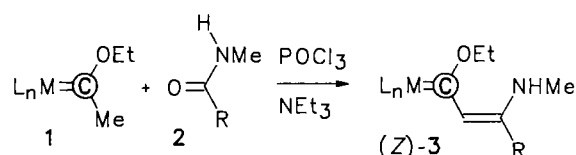
Schema 2. Prinzip zum Aufbau von Pyridinium-Salzen durch Kondensation (*Z*)-konfigurierter [β-(Monoalkylamino)vinyl]carben-Komplexe [L<sub>n</sub>M = Cr(CO)<sub>5</sub> oder W(CO)<sub>5</sub>] mit Alkinen bzw. von Pyridinen durch Kondensation von [β-(H<sub>2</sub>-Amino)vinyl]carben-Komplexen mit Alkinen



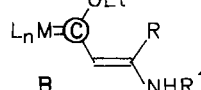
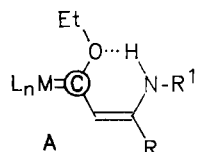
### [β-(Monoalkylamino)vinyl]carben-Komplexe

Zur Darstellung von [β-(Monoalkylamino)vinyl]carben-Komplexen stehen zwei Verfahren zur Verfügung, die eine ausreichende Variationsbreite bezüglich des Substitutionsmusters aufweisen (Schema 3).

Schema 3. Zwei Verfahren zur Gewinnung stereochemisch einheitlicher [(*Z*)-β-(Monoalkylamino)vinyl]carben-Komplexe (= 4-Amino-1-metalla-1,3-diene) (Bz = Benzyl)



4,5,6	L <sub>n</sub> M	R	R <sup>1</sup>
a	Cr(CO) <sub>5</sub>	Ph	Me
b	Cr(CO) <sub>5</sub>	Ph	<i>i</i> Pr
c	Cr(CO) <sub>5</sub>	Ph	Ph
d	Cr(CO) <sub>5</sub>	Ph	Bz
e	Cr(CO) <sub>5</sub>	<i>n</i> Bu	Bz
f	W(CO) <sub>5</sub>	Ph	Me



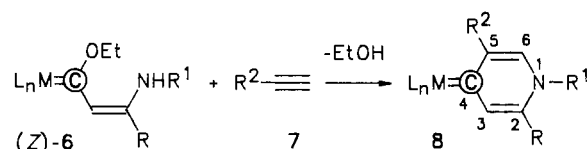
(= 4-Amino-1-metalla-1,3-diene) (Bz = Benzyl)

So wurden die Verbindungen (*Z*)-3 aus dem Methylcarben-Chromkomplex 1 und sekundären Amidinen 2 mit POCl<sub>3</sub>/NEt<sub>3</sub> als Kondensationsmittel erhalten<sup>[7]</sup>. Anders als die in analoger Weise mit tertiären Amidinen gewonnenen (*E*)-4-(Dialkylamino)-1-metalla-1,3-diene<sup>[8]</sup> weisen die mit sekundären Amidinen zugänglichen 4-(Monoalkylamino)-1-metalla-1,3-diene ausschließlich die (*Z*)-Konfiguration auf. Alternativ zum genannten Darstellungs-Verfahren können 4-(Monoalkylamino)-1-metalla-1,3-diene (*Z*)-6 aus Alkincarben-Komplexen 4 und primären Aminen hergestellt werden<sup>[9]</sup> (Schema 3). Ebenso wie bei Reaktionen sekundärer Amine mit Alkincarben-Komplexen<sup>[5,10]</sup> tritt auch bei der Einwirkung primärer Amine auf Alkincarben-Komplexe 4 in Konkurrenz zur (gewünschten) Addition an C-3 eine Substitution an C-1 ein. Das Produktverhältnis läßt sich jedoch durch die Reaktionstemperatur gut kontrollieren. Bei 20°C ist die Addition an C-3 bevorzugt und führt stereochemisch einheitlich jeweils zum (*Z*)-Produkt. Die (*Z*)-Konfiguration wird eventuell durch Wasserstoff-Brücken gemäß A (Schema 3) stabilisiert. Ein (*E*)-konfigurierter Komplex vom Typ B (Schema 3) wurde bisher nicht beobachtet.

### 4(1H)-Pyridinyliden-Komplexe 8

[(*Z*)-β-(Monoalkylamino)vinyl]carben-Komplexe 6 reagieren mit Alkinen anders als [(*E*)-β-(Dialkylamino)vinyl]carben-Komplexe [Schema 1 f) und g)]<sup>[4,5]</sup>. Erwärmt man (*Z*)-6a–f mit 7a–c (THF, 50–70°C, 12 h), so erhält man 4(1H)-Pyridinyliden-Komplexe 8a–j mit 19–71% Ausbeute (Schema 4). Diese lassen sich durch Chromatographie an Aluminiumoxid isolieren und sind relativ beständig, was überrascht, da die M=C-Bindung nicht unmittelbar durch ein Heteroatom, sondern vinylog über Enamin-Einheiten

Schema 4. 4(1H)-Pyridinyliden-Komplexe 8 durch Kondensation von Alkinen 7 mit [β-(Monoalkylamino)vinyl]carben-Komplexen (*Z*)-6 unter Abspaltung von Ethanol sowie charakteristische <sup>13</sup>C-NMR-Signale (Bz = Benzyl)



7: R<sup>2</sup> = *n*Bu (a), Ph (b), CH<sub>2</sub>OMe (c)

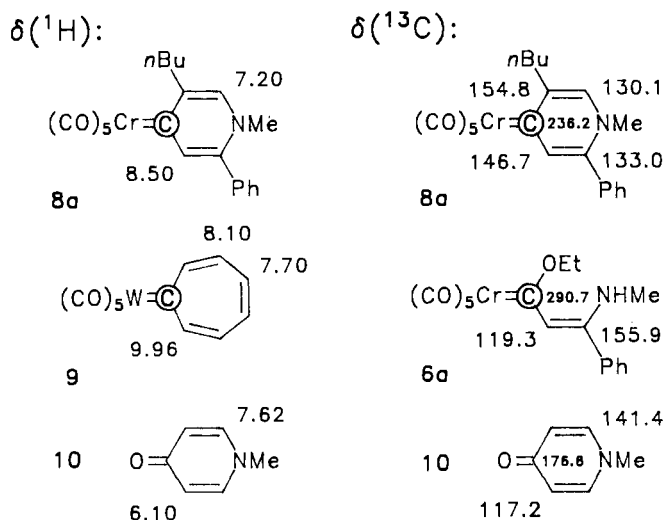
8	L <sub>n</sub> M	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	[%]	δ(C-4)	δ(C-3)	δ(C-5)
a	Cr(CO) <sub>5</sub>	Ph	Me	<i>n</i> Bu	54	236.2	146.7	154.8 a)
b	Cr(CO) <sub>5</sub>	Ph	<i>i</i> Pr	<i>n</i> Bu	48	235.0	146.8	155.0 a)
c	Cr(CO) <sub>5</sub>	Ph	Me	Ph	34	225.6	147.0	156.2 a)
d	Cr(CO) <sub>5</sub>	Ph	Ph	<i>n</i> Bu	42	243.2	146.8	154.3 b)
e	Cr(CO) <sub>5</sub>	Ph	Bz	<i>n</i> Bu	46	238.8	147.0	154.8 a)
f	Cr(CO) <sub>5</sub>	Ph	Bz	Ph	19	242.0	147.4	153.6 a)
g	Cr(CO) <sub>5</sub>	<i>n</i> Bu	Bz	<i>n</i> Bu	71	237.4	146.6	153.6 a)
h	Cr(CO) <sub>5</sub>	<i>n</i> Bu	Bz	Ph	57	240.1	147.1	154.9 b)
i	Cr(CO) <sub>5</sub>	<i>n</i> Bu	Bz	CH <sub>2</sub> OMe	46	233.4	146.2	149.8 a)
j	W(CO) <sub>5</sub>	Ph	Me	Ph	53	218.9	148.6	155.5 a)

a) in CDCl<sub>3</sub>; b) in CDCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>

stabilisiert ist. Die Komplexe bilden eine neue Gruppe von Carben-Chrom-(bzw. -Wolfram-)komplexen, die nicht durch  $\alpha$ -ständige Heteroatome stabilisiert sind.

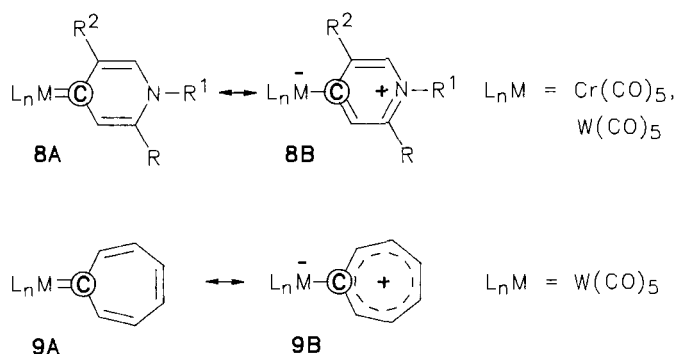
Die Konstitution von **8a–j** konnte anhand der spektroskopischen Daten ermittelt werden. Von **8a** wurde exemplarisch eine (vorläufige) Kristallstruktur-Analyse<sup>[11]</sup> angefertigt, um die Konnektivität des N-heterocyclischen Ringgerüsts zu bestätigen. Das Substitutionsmuster der N-heterocyclischen Sechsring-Liganden von **8** ist gleichartig;  $R^2$  befindet sich jeweils an C-5 in unmittelbarer Nachbarschaft zum Carbenkohlenstoffatom (C-4). Entsprechend zeigt z.B. **8a** NO-Effekte zwischen 3-H und *o*-H in 2-Ph, zwischen *o*-H in 2-Ph und  $NCH_3$ , zwischen  $NCH_3$  und 6-H sowie zwischen 6-H und 5- $CH_2$ . Im Fall  $R = R^2$  (also bei **8c, f, g** und **j**) sind die Signale der aromatischen CH-Einheiten nicht isochron. Da eine Spiegelebene dadurch ausscheidet, wird das angegebene Substitutionsmuster indirekt bestätigt.

Schema 5. Vergleich von  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Parametern ( $\delta$ -Werte); Zuordnung zu **8a** durch  $^1H$ -NOE-Messungen und  $^{13}C$ ,  $^1H$ -Shift-Korrelation



Die  $^{13}C$ -Signale der Ringliganden konnten durch  $^{13}C$ ,  $^1H$ -Korrelations-Spektren zugeordnet werden. Dabei zeigte sich entgegen unserer Erwartung, daß die Signale der  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatome von **8** (z. B. **8a**, Schema 5), anders als bei ( $\beta$ -Aminovinyl)carben-Komplexen (z. B. **6a**, Schema 5) oder bei 4-Pyronen **10**, bei deutlich tieferem Feld auftreten als die der  $\beta$ -ständigen. Dies gilt auch für die chemischen Verschiebungen der  $^1H$ -NMR-Signale von **8**, deren  $\alpha$ -CH-Einheiten wie beim Tropylden-Wolframkomplex **9**<sup>[12a]</sup> (Schema 5) bei tiefstem Feld absorbieren. Charakteristisch für **8** sind die Signale der Carbenkohlenstoffatome im Bereich  $\delta = 233$ –243 bei den Chrom-Verbindungen **8a–i** und 219 bei der Wolfram-Verbindung **8j** (Schema 4). Diese sind verglichen mit ( $\beta$ -Aminovinyl)carben-Komplexen<sup>[7,8]</sup> auffallend stark nach höherem Feld verschoben, was wir auf den Resonanz-Beitrag einer (aromatischen) Pyridinium-Ylid-Grenzstruktur **8B** zurückzuführen. Die Bindungsver-

hältnisse sind ähnlich wie beim Cycloheptatrienylden-Komplex<sup>[12]</sup> **9A**  $\leftrightarrow$  **9B**.

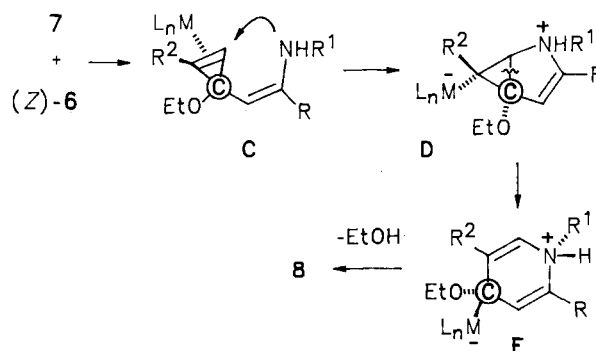


Die IR-Spektren von **8** zeigen im  $\nu(C\equiv O)$ -Bereich die typischen Aufspaltungsmuster für  $M(CO)_5$ -Reste mit (durch den Beitrag der Pyridinium-Ylid-Resonanzform **8B**) langwellig verschobenen Banden [z. B. **8a**: in Hexan,  $cm^{-1}$  (%), 2043 (27), 1919 (100)], wobei sich innerhalb der Reihe **8a–j** erwartungsgemäß keine signifikante Substituenten-Abhängigkeit ergibt.

### Überlegungen zum Reaktionsablauf

Wir finden keine Regioisomere von **8** und gehen daher davon aus, daß der Einbau der Alkin-Einheit in das Molekül mit hoher Regioselektivität erfolgt. Die Regiochemie läßt sich deuten, wenn man ein Primäraddukt **C** aus **7** und (*Z*)-**6** annimmt (Schema 6), so daß (im Prinzip) beide Alkin-Kohlenstoffatome für den nachfolgenden Ringschluß zur Verfügung stehen. Cyclopropen-Komplexe dieses Typs sind unlängst in anderem Zusammenhang aus Benzyliden-Wolframkomplexen und Alkinen hergestellt und kristallographisch charakterisiert worden<sup>[13]</sup>. Durch eine intramolekulare Cyclisierung von **C** zu **D** würde die Regiochemie von **8** festgelegt. Dabei sollte die Aminofunktion erwartungsgemäß am niedriger substituierten Kohlenstoff der Cyclopropen-Einheit angreifen und so ein Homopyrrol **D** entstehen. Letzteres könnte unter Cyclopropyl/Allyl-Umlagerung über eine Zwischenstufe **E** zu **8** zerfallen.

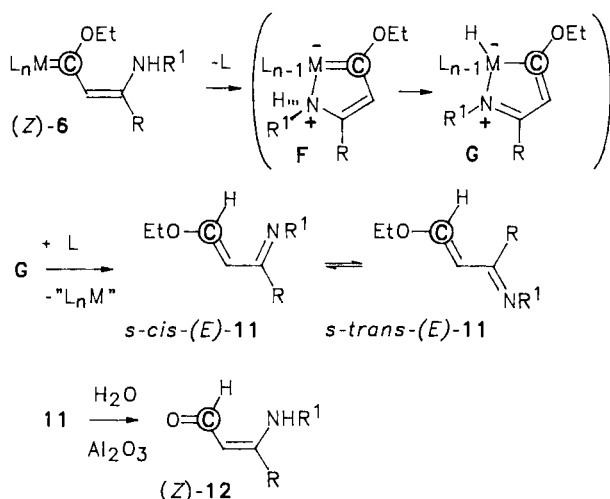
Schema 6. Überlegungen zur Deutung der Regiochemie des Einbaus der Alkin-Einheit **7** in die 4-Amino-1-metalla-1,3-diene (*Z*)-**6** unter Bildung von 4(1*H*)-Pyridinylden-Komplexen **8**



### Enolether 11 durch Thermolyse von 6

Als Nebenreaktion bei der Umsetzung von **6** mit **7** zu **8** wird der thermische Zerfall von (Z)-**6** zu Enolethern **11** beobachtet<sup>[7]</sup>. Diese hydrolysieren bei der Aufarbeitung an Aluminiumoxid rasch zu Aldehyden (Z)-**12** (Schema 7). Wenngleich die Bildung von Enolethern **11** durch den thermischen Zerfall der 4-Amino-1-metalla-1,3-diene (Z)-**6** in unserem Zusammenhang eine unerwünschte Nebenreaktion darstellt, verdient dieser Prozeß als solcher die volle Aufmerksamkeit.

Schema 7. Thermischer Zerfall von (Z)-**6** zu einem Gleichgewichtsgemisch aus Enolethern *s-cis*-(E)-**11** und *s-trans*-(E)-**11** über Chelat-Komplexe **E** und **F**

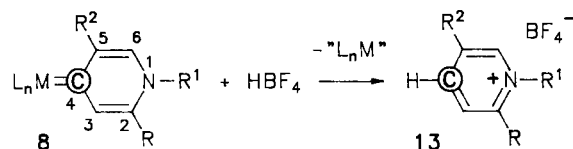


Erwärmt man die Komplexe (Z)-**6** in Gegenwart von Pyridin 2 h auf 68°C, so entstehen [neben einem gelben L<sub>n</sub>M(Pyridin)-Komplex] die Enolether **11**. Diese weisen die (E)-Konfiguration auf (<sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 13 Hz). Die Thermolyse von (Z)-**6** in Abwesenheit von Pyridin verläuft langsamer und weniger einheitlich. Neben (E)-**11** entstehen in diesem Fall auch (geringe) Anteile an (Z)-**11** (<sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 7 Hz). Laut AM1-Rechnungen<sup>[14]</sup> ist die (Z)-Form um ca. 3 kcal/mol weniger stabil als die entsprechende (E)-Form [z. B. (Z)-**11a**: ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup> = 15.29 kcal/mol, (E)-**11a**: 11.98]. Pyridin katalysiert einerseits den Zerfall von (Z)-**6** zu **11** und fördert andererseits die Bildung der thermodynamisch stabileren (E)-Isomeren. Dies könnte durch eine nachträglich katalysierte Isomerisierung von (Z)-**11** zu (E)-**11** oder durch die in Schema 7 angegebene Reaktionsfolge geschehen. Wir stellen uns vor, daß (Z)-**6** nach Abspaltung eines Kohlenmonoxid-Liganden L über die Chelatkomplexe **F** und **G** durch reduktive Eliminierung (E)-**11** ergibt. Während Dialkylamino-Komplexe vom Typ **F** beständig sind<sup>[9]</sup>, sollten Monoalkylamino-Komplexe **F** eine höhere Labilität aufweisen. Die Isomerisierung von **F** nach **G** könnte durch Pyridin katalysiert werden. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektren liegen die Enolether (E)-**11** als *s-cis*/*s-trans*-Gemische vor. Da es sich um Push-Pull-Systeme handelt, verläuft deren wechselseitige Umwandlung offensichtlich so langsam, daß bei 30°C und 300 MHz beide Formen scharfe Protonensignale ergeben.

### Pyridinium-Salze 13 durch Protonierung von 8

Für einen Resonanzbeitrag der Ylid-Struktur **8B** (s.o.) spricht neben den spektroskopischen Befunden (s.o.) auch der Verlauf der Protolyse von **8**. Versetzt man Lösungen von **8** in Dichlormethan mit HBF<sub>4</sub>, so bilden sich die Pyridinium-Salze **13**. Dabei wird der Metallrest durch ein Proton ersetzt. Dies kann (bei Fischer-Carben-Komplexen) nicht direkt, sondern nur indirekt über eine Protonierung am Metall und eine nachfolgende reduktive Eliminierung geschehen. Durch die Polarisierung der Ylid-Form **8B** wird dieser Reaktionsweg unterstützt.

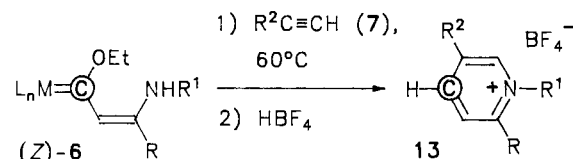
Schema 8. Protonierung der 4(1H)-Pyridinyliden-Komplexe **8** unter Bildung von Pyridinium-Salzen **13**



### Pyridinium-Salze 13 im Einstufen-Verfahren

Die Gewinnung von Pyridinium-Salzen **13** aus (Z)-**6** und **7** gelingt auch ohne zwischenzeitliche Isolierung von Metallkomplexen **8** im Einstufen-Verfahren. Dazu werden (Z)-**6** und **7** in THF 4 h auf 60°C erwärmt, der Reaktionsansatz wird anschließend eingedampft. Der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit HBF<sub>4</sub> versetzt. Durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid mit Methanol/Dichlormethan lassen sich die Pyridinium-Salze **13** in guten Ausbeuten gewinnen (z. B. **13a** 90, **13g** 83%).

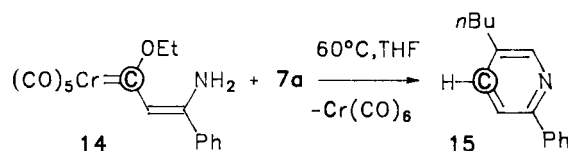
Schema 9. Gewinnung von Pyridinium-Salzen **13** aus (Z)-**6**, **7** und HBF<sub>4</sub> im Eintopf-Verfahren



### Pyridin-Derivate aus dem [β-(H<sub>2</sub>-Amino)vinyl]carben-Komplex 14 und Alkinen 7

Setzt man anstelle von [β-(Monoalkylamino)vinyl]carben-Komplexen (Z)-**6** den [β-(H<sub>2</sub>-Amino)vinyl]carben-Komplex **14** mit einem Alkin um (THF, 65°C), so isoliert man keine Pyridinium-Salze, sondern ein Pyridin **15**. Offensichtlich zerfällt der intermediär gebildete Metallkomplex vom Typ **8** unter intramolekularer Protolyse direkt zu einem metallfreien Pyridin.

Schema 10. Pyridin **15** aus dem [β-(H<sub>2</sub>-Amino)vinyl]carben-Komplex **14** und einem Alkin im Eintopf-Verfahren



Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. Die Experimente wurden zum Teil von Frau Ch. Thomas durchgeführt.

## Experimenteller Teil

Umsetzungen und Aufarbeitungen erfolgten unter Inertgas. Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR- bzw. BB-, DEPT-, NOE- und „Gated-Decoupling“-Messungen). — IR: Digilab FTS 45. — MS: Finnigan MAT 312. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100 bzw. ICN Alumina N, Akt. 1. — Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. —  $R_f$ -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests. — Petroletherfraktion: 40–60°C.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Pentacarbonyl[4(1H)-pyridinyliden]-Komplexe 8a–j sowie der Aldehyde 12:* 0.40 mmol 3-Aminoalkenyliden-Komplexe 6a–f<sup>[9]</sup> in 4 ml trockenem THF werden mit 1.00 mmol Alkin 7a–c in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasfläschchen 12 h auf 70°C erwärmt (Dunkelfärbung). Man chromatographiert an neutralem Aluminiumoxid (Säule 15 × 2 cm) und erhält mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) gelbe Fraktionen mit 8a–j, anschließend mit Dichlormethan/Diethylether eine farblose Fraktion mit 12.

*(5-Butyl-1-methyl-2-phenyl-4(1H)-pyridinyliden)pentacarbonylchrom (8a) und (Z)-β-(Methylamino)zimtaldehyd [(Z)-12a]:* 153 mg (0.40 mmol) 6a<sup>[9]</sup> wurden wie oben mit 82 mg (1.00 mmol) 1-Hexin (7a) umgesetzt. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid (s.o.) erhält man 8a (90 mg, 54%, gelbe Kristalle aus Diethylether/Petrolether 1:1, Schmp. 118°C) und 12a (15 mg, 23%, 8a:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.50 (1H, s, 3H), 7.55 (3H, m, *m*- und *p*-H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.40 (2H, „d“, *o*-H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.20 (1H, s, 6-H), 3.75 (3H, s,  $\text{NCH}_3$ ), 3.19 (2H, „t“, verbreitert,  $^3J$  = 8 Hz, 5- $\text{CH}_2$ , *n*Bu), 1.67 und 1.56 (je 2H, je m, je  $\text{CH}_2$ , *n*Bu), 1.01 (3H, t,  $^3J$  = 7 Hz,  $\text{CH}_3$ , *n*Bu). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 236.2 (Cr=C), 225.9 und 220.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 154.8 (C-5), 146.7 (CH, C-3), 133.0 (C-2), 137.1 (*i*-C,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.2, 130.1, 129.1 [1:1:4, je CH, C-6 und C-2 bis C-6 von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ], 44.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 38.7, 33.7, 22.6 (je  $\text{CH}_2$ , *n*Bu), 14.0 ( $\text{CH}_3$ , *n*Bu). — IR (Hexan),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu}$  = 2042.6 (27), 1919.2 (100) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]; (KBr): 1591.3 [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]. — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 417 (46) [ $\text{M}^+$ ], 389 (16), 361 (10), 305 (65), 277 (80), 168 (85), 55 (100).  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{CrNO}_5$  (417.4) Ber. C 60.43 H 4.59 N 3.36 Gef. C 60.38 H 4.69 N 3.35

**12a:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.86 (1H, breit, NH), 9.03 (1H, d,  $^3J$  = 2.2 Hz, HCO), 7.3–7.1 (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.02 (1H, d,  $^3J$  = 2.2 Hz, 2-H), 2.89 (3H, d,  $^3J$  = 5.3 Hz,  $\text{NCH}_3$ ). — IR (NaCl),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu}$  = 3242 [ $\nu(\text{N}-\text{H})$ ], 1614 [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]. — GC/MS (70 eV),  $m/z$  (%): 161 (70) [ $\text{M}^+$ ], 160 (100), 146 (14), 144 (42), 103 (42), 77 (39).

*(5-Butyl-1-isopropyl-2-phenyl-4(1H)-pyridinyliden)pentacarbonylchrom (8b):* 163 mg (0.40 mmol) 6b<sup>[9]</sup> wurden wie oben mit 82 mg (1.00 mmol) 1-Hexin (7a) umgesetzt. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid (s.o.) erhält man 8b (48%), gelbe Kristalle aus Diethylether/Petrolether (1:1), Zers.-P. 119°C. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.41 (1H, s, 3H), 7.56 (3H, „t“, *m*- und *p*-H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.36 (2H, „d“, *o*-H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.27 (1H, s, 6-H), 4.57 (1H, sept, NCH), 3.22 (2H, „t“, verbreitert,  $^3J$  = 7.4 Hz,  $\text{CH}_2$ , *n*Bu), 1.67 und 1.57 (je 2H, je m, je  $\text{CH}_2$ , *n*Bu), 1.47 (6H, d,  $^3J$  = 6.7 Hz, 2  $\text{CH}_3$ , *i*Pr), 1.02 (3H, t,  $^3J$  = 7.1 Hz,  $\text{CH}_3$ , *n*Bu). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 235.0 (Cr=C), 225.8 und 220.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 155.0 (C-5), 146.8 (CH, C-3), 136.6 und 133.3 (C-2 und *i*-C,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.0,

129.2, 128.9 [1:2:2, C-2 bis C-6,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ], 124.4 (CH, C-6), 55.0 (NCH); 39.0, 33.8, 22.6 (je  $\text{CH}_2$ , *n*Bu), 23.2 (2  $\text{CH}_3$ , *i*Pr), 14.0 ( $\text{CH}_3$ , *n*Bu). — IR (Hexan),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu}$  = 2042.6 (20), 1919.2 (100) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]; (KBr): 1585.5 und 1574.9 [je  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]. — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 445 (14) [ $\text{M}^+$ ], 417 (13), 389 (11), 361 (12), 333 (20), 305 (76), 211 (66), 168 (100), 115 (72).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{CrNO}_5$  (441.4) Ber. C 62.02 H 5.20 N 3.14  
Gef. C 62.21 H 5.30 N 3.15

*Pentacarbonyl(1-methyl-2,5-diphenyl-4(1H)-pyridinyliden)chrom (8c):* 153 mg (0.40 mmol) 6a<sup>[9]</sup> wurden wie oben mit 102 mg (1.00 mmol) Phenylacetylen (7b) umgesetzt. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid (s.o.) erhält man 60 mg 8c (34%), gelbes Pulver, Zers.-P. 146°C. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.66 (1H, s, 3-H), 7.58–7.29 (10H, m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.20 (1H, s, 6-H), 3.74 (3H, s,  $\text{NCH}_3$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 225.6 (Cr=C), 223.0 und 219.7 [1:4, *trans*- und *cis*-CO,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 156.2 (C-5), 147.0 (CH, C-3), 143.3, 135.8, 133.0 (C-2 und 2 *i*-C,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.4, 130.3, 129.9, 129.3, 129.2, 128.7, 128.6, 128.1 [1:1:1:1:2:1:1:2:1, je CH, C-6 und je C-2 bis C-6 von 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ], 43.8 ( $\text{NCH}_3$ ). — IR (Hexan),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu}$  = 2042.6 (30), 1923 (100) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]; (KBr): 1633.

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{CrNO}_5$  (437.4) Ber. C 63.16 H 3.46 N 3.20  
Gef. C 63.09 H 3.78 N 3.00

*(5-Butyl-1,2-diphenyl-4(1H)-pyridinyliden)pentacarbonylchrom (8d):* 177 mg (0.40 mmol) 6c<sup>[9]</sup> wurden wie oben mit 82 mg (1.00 mmol) 1-Hexin (7a) bei 50°C umgesetzt. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid (s.o.) erhält man 80 mg 8d (42%), gelbes Öl, durch 12d verunreinigt. — 8d:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.72 (1H, s, 3-H), 7.76–7.04 (11H, m, 6-H und 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.27 (2H, „t“, verbreitert,  $^3J$  = 8 Hz,  $\text{CH}_2$ , *n*Bu), 1.54 und 1.33 (je 2H, je m, je  $\text{CH}_2$ , *n*Bu), 1.02 (3H, t,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $\text{CH}_3$ , *n*Bu). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$  4:1):  $\delta$  = 243.2 (Cr=C), 225.7, 220.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 154.3 (C-5), 146.8 (CH, C-3), 139.9, 134.8, 133.2 (C-2 und 2 *i*-C,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); die chemischen Verschiebungen von C-6 und 2  $\text{C}_6\text{H}_5$  konnten nicht eindeutig zugeordnet werden; 38.7, 33.6, 22.7 (je  $\text{CH}_2$ , *n*Bu), 14.0 ( $\text{CH}_3$ , *n*Bu). — IR (Hexan),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu}$  = 2042.6 (25), 1919.2 (100) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]; (KBr): 1620 und 1585 [je  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]. — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 479 (18) [ $\text{M}^+$ ], 451 (12), 423 (8), 395 (10), 367 (20), 339 (88), 288 (36), 261 (40), 57 (100).

*(1-Benzyl-5-butyl-2-phenyl-4(1H)-pyridinyliden)pentacarbonylchrom (8e):* 183 mg (0.40 mmol) 6d<sup>[9]</sup> wurden wie oben mit 82 mg (1.00 mmol) 1-Hexin (7a) bei 50°C umgesetzt. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid (s.o.) erhält man 90 mg 8e (46%), gelbes Pulver, Schmp. 87°C. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.53 (1H, s, 3-H), 7.47 (3H, „t“, *m*- und *p*-H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.35 (3H, verbreitert, *m*- und *p*-H, Benzyl), 7.29 (2H, „d“, *o*-H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.18 (1H, s, 6-H), 6.90 (2H, verbreitert, *o*-H, Benzyl), 5.17 (2H, s,  $\text{NCH}_2$ ), 3.19 (2H, „t“, verbreitert,  $^3J$  = 8.3 Hz,  $\text{CH}_2$ , *n*Bu), 1.60 und 1.47 (je 2H, je m, je  $\text{CH}_2$ , *n*Bu), 0.99 (3H, t,  $^3J$  = 7.1 Hz,  $\text{CH}_3$ , *n*Bu). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 238.8 (Cr=C), 225.8 und 220.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 154.8 (C-5), 147.0 (CH, C-3), 136.8, 134.2, 132.9 (C-2 und 2 *i*-C,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 130.2, 129.3, 129.2, 129.1, 129.0, 128.9, 126.9 [1:1:1:2:2:2:2, je CH, C-6 und C-2 bis C-6 von 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ], 58.8 ( $\text{NCH}_2$ ), 38.7, 33.5, 22.5 (je  $\text{CH}_2$ , *n*Bu), 13.9 ( $\text{CH}_3$ , *n*Bu). — IR (Hexan),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\tilde{\nu}$  = 2042.6 (20), 1919.2 (100) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]; (KBr): 1585.5, 1573.9 [je  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]. — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 493 (10) [ $\text{M}^+$ ], 465 (8), 437 (4), 409 (2), 381 (18), 353 (24), 301 (22), 168 (100).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{CrNO}_5$  (493.5) Ber. C 65.72 H 4.70 N 2.84  
Gef. C 65.47 H 4.77 N 2.70

*(1-Benzyl-2,5-diphenyl-4(1H)-pyridinyliden)pentacarbonylchrom (8f) und (Z)-β-(Benzylamino)zimtaldehyd (12f):* 183 mg (0.40 mmol) 6d<sup>[9]</sup> wurden wie oben mit 102 mg (1.00 mmol) Phenylace-

tylen (**7b**) bei 50°C umgesetzt. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid (s.o.) erhält man **8f** (40 mg, 19%, gelbes Pulver, Schmp. 115°C, Zers.); durch Eluieren mit Dichlormethan/Methanol (1:1) gewinnt man eine farblose Fraktion mit **12f** (15 mg, 16%, farbloses Öl). Die geringe Ausbeute an **8f** ist auf dessen rasche Zersetzung beim Chromatographieren zurückzuführen.

**8f**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.70 (1H, s, 3-H), 7.55–7.27 (14H, m, 6-H und 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> sowie *p*- und *m*-H, Benzyl), 6.90 (2H, verbreitert, *o*-H, Benzyl), 5.19 (2H, s, NCH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 242.0 (Cr=C), 225.7 und 219.6 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)<sub>5</sub>], 153.6 (C-5), 147.4 (CH, C-3); 143.4, 137.1, 134.0, 132.9 (C-2 und 3 *i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130.3, 130.0, 129.6, 129.4, 129.3, 129.1, 128.2, 128.0, 126.9, (1:2:1:2:2:3:2:1:2, je CH, C-6 und C-2 bis C-6 von 3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 58.8 (NCH<sub>2</sub>). — IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2042.6 (20), 1925.0 (100) [ $\nu$ (C≡O)]; (KBr): 1581.6 [ $\nu$ (C=C)]. — MS (70 eV), *m/z* (%): 513 (4) [M<sup>+</sup>], 485 (4), 429 (4), 373 (16), 321 (48), 231 (100), 91 (86).

C<sub>29</sub>H<sub>19</sub>CrNO<sub>5</sub> (513.5) Ber. C 67.84 H 3.73 N 2.73  
Gef. C 67.71 H 4.08 N 2.68

**12f**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.2 (1H, s, breit, NH), 9.11 (1H, d, <sup>3</sup>J = 2 Hz, HCO), 7.45–7.17 (10H, m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.10 (1H, d, <sup>3</sup>J = 2 Hz, 2-H), 4.37 (2H, d, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, NCH<sub>2</sub>). — GC/MS (70 eV), *m/z* (%): 237 (20) [M<sup>+</sup>], 220 (35), 104 (30), 91 (100).

(1-Benzyl-2,5-dibutyl-4(1H)-pyridinyliden)pentacarboxylchrom (**8g**) und (Z)-3-(Benzylamino)-2-heptenal (**12g**): 175 mg (0.40 mmol) **6e**<sup>[9]</sup> wurden wie oben mit 82 mg (1.00 mmol) 1-Hexin (**7a**) bei 50°C umgesetzt. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid (s.o.) erhält man **8g** (135 mg, 71%, gelbes Öl). Durch Eluieren mit Dichlormethan/Methanol (1:1) gewinnt man eine farblose Fraktion aus **12g** (20 mg, 12%, farbloses Öl), das durch den partiellen Zerfall von **6e** entstanden ist.

**8g**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub>): δ = 8.40 (1H, s, 3-H), 7.16 und 6.71 (3:2H, je m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.69 (1H, s, 6-H), 4.73 (2H, s, NCH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 237.4 (Cr=C); 225.9, 220.4 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)<sub>5</sub>], 153.6 (C-5), 146.6 (CH, C-3); 137.6, 133.7 (C-2 und *i*-C, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130.1, 129.6, 129.1, 126.3 (1:2:1:2, je CH, C-6 und C-2 bis C-6 von CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 58.1 (NCH<sub>2</sub>); 38.4, 33.4, 30.9, 22.5, 22.2 (1:1:2:1:1, je CH<sub>2</sub>, *n*Bu); 13.9, 13.5 (je CH<sub>3</sub>, *n*Bu). — IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2042.6 (20), 1921.1 (100) [ $\nu$ (C≡O)]; (KBr): 1573.9 [ $\nu$ (C=C)]. — MS (70 eV), *m/z* (%): 473 (8) [M<sup>+</sup>], 445 (4), 432 (10), 417 (8), 338 (34), 333 (46), 281 (30), 239 (70), 196 (60), 149 (64), 106 (74), 91 (100).

C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>CrNO<sub>5</sub> (473.5) Ber. C 63.42 H 5.75 N 2.96  
Gef. C 63.10 H 5.31 N 2.83

**12g**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.26 (1H, breit, NH), 8.96 (1H, d, <sup>3</sup>J = 2.6 Hz, HCO); 7.34, 7.24 (2:3H, je m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.96 (1H, d, <sup>3</sup>J = 2.6 Hz, 2-H), 4.46 (2H, d, <sup>3</sup>J = 6.3 Hz, NCH<sub>2</sub>), 2.21 (2H, t, <sup>3</sup>J = 8 Hz, CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 1.51 und 1.35 (je 2H, je m, je CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 0.91 (3H, t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>, *n*Bu). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub> 2:1): δ = 185.5 (HCO), 137.2 (*i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.3, 127.3, 126.4 [2:1:2, C-2 bis C-6 von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 95.7 (C-2), 46.2 (NCH<sub>2</sub>), 30.9, 29.6, 22.2 (je CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 13.4 (CH<sub>3</sub>, *n*Bu). — IR (KBr), cm<sup>-1</sup>:  $\tilde{\nu}$  = 3230 [ $\nu$ (NH)], 3057, 2961, 2928, 1609 [ $\nu$ (CO)], 1578, 1196. — GC/MS (70 eV), *m/z* (%): 217 (16) [M<sup>+</sup>], 200 (14), 188 (10), 175 (40), 146 (38), 91 (100).

(1-Benzyl-2-butyl-5-phenyl-4(1H)-pyridinyliden)pentacarboxylchrom (**8h**): 175 mg (0.40 mmol) **6e**<sup>[9]</sup> wurden wie oben mit 102 mg (1.00 mmol) Phenylacetylen (**7b**) bei 50°C umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung ergab 113 mg **8h** (57%), gelbes Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.64 (1H, s, 3-H), 7.39 (8H, verbreitert, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> sowie *m*- und *p*-H, Benzyl), 7.17 (1H, s, 6-H), 7.04 (2H, verbreitert, *o*-H, Benzyl), 5.26 (2H, s, NCH<sub>2</sub>), 2.72 (3H, t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 1.67 und 1.45 (je 2H, je verbreitert, je CH<sub>2</sub>, *n*Bu),

0.92 (3H, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>3</sub>, *n*Bu). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub> 4:1): δ = 240.1 (Cr=C); 225.6, 220.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)<sub>5</sub>], 154.9 (C-5), 147.1 (CH, C-3); 136.5, 134.2, 132.9 (C-2 und 2 *i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130.1, 129.3, 129.2, 129.0, 128.9, 126.8 (1:1:2:2:3:2, je CH, C-6 und C-2 bis C-6 von 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 58.7 (NCH<sub>2</sub>); 38.7, 33.4, 22.5 (je CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 13.9 (CH<sub>3</sub>, *n*Bu). — IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2042.6 (20), 1925.0 (100) [ $\nu$ (C≡O)]; (KBr): 1622.1 [ $\nu$ (C=C)]. — MS (70 eV), *m/z* (%): 493 (1.2) [M<sup>+</sup>], 437 (4.4), 409 (3.7), 381 (4.7), 353 (4), 302 (20), 259 (820), 169 (66), 91 (100).

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>CrNO<sub>5</sub> (493.5) Ber. C 65.72 H 4.70 N 2.84  
Gef. C 65.42 H 4.77 N 2.42

(1-Benzyl-2-butyl-5-(methoxymethyl)-4(1H)-pyridinyliden)pentacarboxylchrom (**8i**): 175 mg (0.40 mmol) **6e**<sup>[9]</sup> wurden wie oben mit 70 mg (1.00 mmol) 3-Methoxy-1-propin (**7c**) bei 50°C umgesetzt. Bei der Aufarbeitung durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid erhält man 85 mg **8i** (46%), gelbes Pulver, Schmp. 108°C, Zers. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub>): δ = 8.33 (1H, s, 3-H), 7.16 und 7.08 (1:3H, m, 6-H sowie *m*- und *p*-H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.69 (2H, *m*-*o*-H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.84 und 4.69 (je 2H, je s, OCH<sub>2</sub> und NCH<sub>2</sub>), 3.39 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.28 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2-CH<sub>2</sub>); 1.38 und 1.19 (je 2H, je m, je CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 0.76 (3H, t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>, *n*Bu). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 233.4 (Cr=C), 225.2 und 220.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)<sub>5</sub>], 149.8 (C-55), 146.2 (CH, C-3); 138.7 und 133.7 (C-3 und *i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129.8, 129.5, 129.0, 126.2 (1:2:1:2, je CH, C-6 und C-2 bis C-6, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 75.5 (OCH<sub>2</sub>), 58.5 (NCH<sub>2</sub>); 31.0, 22.2 (je CH<sub>2</sub>, *n*Bu, 2-CH<sub>2</sub> nicht zugeordnet, eventuell dynamisch verbreitert), 13.6 (CH<sub>3</sub>, *n*Bu). — IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2042.6 (20), 1928.8 (100) [ $\nu$ (C≡O)]; (KBr): 1585 [ $\nu$ (C=C)]. — MS (70 eV), *m/z* (%): 461 (10) [M<sup>+</sup>], 433 (8), 405 (6), 377 (4), 349 (16), 321 (38), 291 (24), 91 (100).

C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>CrNO<sub>6</sub> (461.5) Ber. C 59.87 H 5.02 N 3.04  
Gef. C 59.10 H 5.31 N 2.83

Pentacarboxyl(1-methyl-2,5-diphenyl-4(1H)-pyridinyliden)wolfram (**8j**): 205 mg (0.40 mmol) **6f**<sup>[9]</sup> wurden wie oben mit 102 mg (1.00 mmol) Phenylacetylen (**7b**) umgesetzt. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid (s.o.) erhält man 120 mg **8j** (0.21 mmol, 53%), gelbe Kristalle, Schmp. 114°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.76 (1H, s, 3-H); 7.59, 7.47, 7.44, 7.42, 7.40 (3:3:2:1:2H, je m, 4-H und 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.74 (3H, s, NCH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 218.9 (W=C); 205.5 und 200.4 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W<sup>13</sup>C) = 127 Hz, W(CO)<sub>5</sub>], 155.5 (C-5), 148.6 (CH, C-3), 144.0, 140.2, 132.7 (C-2 und 2 *i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 132.0, 130.4, 129.7, 129.3, 129.0, 128.2, 128.0 (1:1:2:2:2:2:1, je CH, C-6 und C-2 bis C-6 von 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 44.2 (NCH<sub>3</sub>). — IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%):  $\tilde{\nu}$  = 2052.3 (20), 1921.1 (100) [ $\nu$ (C≡O)]; (KBr): 1616.3 [breit,  $\nu$ (C=C)]. — MS (70 eV), *m/z* (%): 569 (10) [M<sup>+</sup> (bezogen auf W<sup>184</sup>)], 541 (10), 513 (1), 485 (12), 457 (12), 429 (14), 231 (100), 202 (40), 102 (44).

C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>NWO<sub>5</sub> (569.2) Ber. C 48.53 H 2.66 N 2.46  
Gef. C 48.30 H 2.77 N 2.84

Enolether **11** durch Thermolyse von **6** in Gegenwart von Pyridin: (E)-3-(Benzylimino)-1-ethoxy-3-phenyl-1-propen [(E)-**11f**]: 200 mg (0.44 mmol) (Z)-**6d** werden mit 37 mg (0.44 mmol) [D<sub>5</sub>]Pyridin in 2 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 2 h auf 60°C erwärmt. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Lösung entsteht ein 4:5-*s-cis*/*s-trans*-Gemisch von (E)-**11f**. Der Metallrest wird auf das Pyridin übertragen.

*s-cis*-(E)-**11f**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.5–6.7 (10H, m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.28 (1H, d, <sup>3</sup>J = 13.1 Hz, 1-H), 6.01 (1H, d, <sup>3</sup>J = 13.1 Hz, 2-H), 4.39 (2H, s, NCH<sub>2</sub>), 2.90 (2H, q, <sup>3</sup>J = 7 Hz, OCH<sub>2</sub>), 0.61 (3H, t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 165.4 (C-3), 158.0 (CH, C-1), 137.1 (*i*-C, 1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *i*-C der zweiten C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe nicht ermittelt); 129.1, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.0, 127.7, 126.6 [1:2:2:2:2:3:3:1, C-2 bis C-6, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> sowie Signale von *s-trans*-

(*E*)-**11f** überlagert], 111.8 (CH, C-2), 65.6 (OCH<sub>2</sub>), 55.9 (NCH<sub>2</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>, Et).

*s-trans*-(*E*)-**11f**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.5–6.7 (10H, m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.41 (1H, d, <sup>3</sup>J = 12.8 Hz, 1-H), 5.52 (1H, d, <sup>3</sup>J = 12.8 Hz, 2-H), 4.21 (2H, s, NCH<sub>2</sub>), 3.02 (2H, q, <sup>3</sup>J = 7 Hz, OCH<sub>2</sub>), 0.60 (3H, t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>, Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 168.1 (C-3), 158.8 (CH, C-1), 141.1 (*i*-C, 1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *i*-C der zweiten C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe nicht ermittelt), 129.3, 128.7, 126.5 [1:2:1, C-2 bis C-6, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, weitere Aromaten-Signale im bei *s-cis*-(*E*)-**11f** angegebenen Bereich], 101.4 (CH, C-2), 66.2 (OCH<sub>2</sub>), 56.9 (NCH<sub>2</sub>), 14.6 (CH<sub>3</sub>, Et). — GC/MS (70 eV, *s-cis/s-trans*-Gemisch), *m/z* (%): 265 [M<sup>+</sup>] (40), 250 (9), 236 (15), 220 (12), 191 (30), 105 (100), 77 (60).

(*E*)-3-(Benzylimino)-1-ethoxy-1-hepten [(*E*)-**11g**]: 50 mg (0.11 mmol) (*Z*)-**6e** werden mit 9 mg (0.11 mmol) [D<sub>5</sub>]Pyridin in 2 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 2 h auf 60°C erwärmt. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Lösung liegt ein 2:1-*s-cis/s-trans*-Gemisch von (*E*-**11g**) vor.

*s-cis*-(*E*)-**11g**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.21, 7.02, 6.78 (2:2:1H, je m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.55 (1H, d, <sup>3</sup>J = 12.9 Hz, 1-H), 5.47 (1H, d, <sup>3</sup>J = 12.9 Hz, 2-H), 4.32 (2H, s, NCH<sub>2</sub>), 3.00 (2H, q, <sup>3</sup>J = 7 Hz, OCH<sub>2</sub>), 2.13 (2H, t, CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 1.50, 0.98 (je 2H, je m, je CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 0.86 (3H, t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>, Et).

*s-trans*-(*E*)-**11g**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.21, 7.02, 6.78 (2:2:1H, je m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.65 (1H, d, <sup>3</sup>J = 13.1 Hz, 1-H), 5.54 (1H, d, <sup>3</sup>J = 13.1 Hz, 2-H), 4.32 (2H, s, NCH<sub>2</sub>), 3.12 (2H, q, <sup>3</sup>J = 7 Hz, OCH<sub>2</sub>), 1.81 (2H, t, CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 1.10, 0.80 (je 2H, je m, je CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 0.51 (3H, t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>, Et). — GC/MS (70 eV, *s-cis/s-trans*-Gemisch), *m/z* (%): 246 (6) [M<sup>+</sup> + 1], 245 (2) [M<sup>+</sup>], 216 (14), 200 (42), 170 (14), 158 (20), 104 (26), 91 (100).

1-Benzyl-2,5-dibutylpyridinium-tetrafluoroborat (**13g**) durch Protonierung von **8g**: 200 mg (0.42 mmol) **8g** in 20 ml Dichlormethan wurden mit 38 mg (0.43 mmol) HBF<sub>4</sub> (50proz. in Diethylether) versetzt. Die gelbe Lösung entfärbt sich rasch. Man chromatographiert an Aluminiumoxid mit Ether und erhält nach einem Vorlauf mit 75 mg (96%) Cr(CO)<sub>6</sub> mit Methanol eine farblose Fraktion mit 130 mg **13g** (83%), farbloses Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub> 2:1): δ = 9.53 (1H, s, 6-H), 8.29 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 4-H), 7.91 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 3-H), 7.35, 7.20 (3:2H, je m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.17 (2H, s, NCH<sub>2</sub>), 3.04 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2-CH<sub>2</sub>), 2.85 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 5-CH<sub>2</sub>), 1.68, 1.55 (je 2H, je m, je CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 1.38 (4H, m, 2 CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 0.89 (6H, m, 2 CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub> 2:1): δ = 155.5 und 141.0 (C-2 und C-5), 145.8, 145.2 (je CH, C-4 und C-6), 132.6 (*i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.8, 128.5, 128.2, 126.8 (2:1:1:2, je CH, C-2 bis C-6 von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-3), 60.2 (NCH<sub>2</sub>), 31.8, 31.4, 31.3, 29.7, 21.8, 21.6 (je CH<sub>2</sub>, 2 *n*Bu), 13.2, 13.0 (2 CH<sub>3</sub>, *n*Bu). — IR (KBr), cm<sup>-1</sup>: ν̃ = 2955, 2930, 2870, 1634, 1114–1040 [ν(BF<sub>4</sub>)].

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>BF<sub>4</sub>N · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (454.2) Ber. C 55.54 H 6.66 N 3.08  
Gef. C 56.93 H 6.79 N 3.05

5-Butyl-1-methyl-2-phenylpyridinium-tetrafluoroborat (**13a**) durch Eintopf-Verfahren aus (*Z*)-**6a** und **7a**: 250 mg (0.66 mmol) (*Z*)-**6a** wurden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit 200 mg (2.44 mmol) 1-Hexin (**7a**) in THF 5 h auf 60°C erwärmt. Man dampft ein (20°C/15 Torr), nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf und versetzt mit 0.6 mmol HBF<sub>4</sub> (54proz. in Diethylether). Nach ca. 1 h scheiden sich farblose Kristalle von Cr(CO)<sub>6</sub> ab. Die überstehende Lösung wird an Aluminiumoxid chromatographiert. Mit Dichlormethan/Diethylether (1:1) eluiert man zuerst das restliche Cr(CO)<sub>6</sub> mit nicht-umgesetztem **7a**. Mit Dichlormethan/Methanol (1:1) erhält man anschließend eine gelbe Fraktion mit 185 mg **13a** (90%), rötliches Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub> 2:1): δ = 9.81 (1H, s, 6-H), 8.31 (1H, d, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 4-H), 7.75 (1H, d, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 3-H), 7.56 (5H, s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.40 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.88 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 1.71 und 1.37 (je 2H, je m, je CH<sub>2</sub>, *n*Bu),

0.91 (3H, t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>, *n*Bu). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub> 2:1): δ = 151.6 und 141.5 (C-2 und C-5), 146.2 und 144.2 (je CH, C-4 und C-6), 130.3 (*i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.1, 128.3, 128.2, 128.1 (1:2:1:2, je CH, C-2 bis C-6 von Ph und C-3), 46.1 (NCH<sub>3</sub>), 31.2, 31.0, 21.3 (je CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 12.8 (CH<sub>3</sub>, *n*Bu). — IR (KBr), cm<sup>-1</sup>: ν̃ = 2995, 2939, 2874, 1636, 1471, 1065 [ν(BF<sub>4</sub>)].

1-Benzyl-5-butyl-2-phenylpyridinium-tetrafluoroborat (**13e**) durch Eintopf-Verfahren aus (*Z*)-**6e** und **7a**: 250 mg (0.55 mmol) (*Z*)-**6e** werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit 200 mg (2.44 mmol) 1-Hexin (**7a**) in THF 5 h auf 60°C erwärmt. Man engt ein (20°C/15 Torr), nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf und versetzt mit 0.6 mmol HBF<sub>4</sub> (54proz. in Diethylether). Nach ca. 2 h scheiden sich farblose Kristalle von Cr(CO)<sub>6</sub> ab. Die überstehende Lösung wird an Aluminiumoxid chromatographiert. Mit Dichlormethan/Diethylether (1:1) eluiert man zuerst restliches Cr(CO)<sub>6</sub> und nicht-umgesetztes **7a**; mit Dichlormethan/Methanol (1:1) wird anschließend eine gelbe Fraktion mit 175 mg **13e** (82%) eluiert, rötliches Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub> 2:1): δ = 9.79 (1H, s, 6-H), 8.39 (1H, d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 4-H), 7.79 (1H, d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 3-H), 7.59–7.49, 7.38, 7.24–7.15 (4:2:3H, je m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.28 (2H, s, NCH<sub>2</sub>), 2.89 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 1.71 und 1.35 (je 2H, je m, je CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 0.91 (3H, t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>, *n*Bu). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub> 2:1): δ = 152.1 und 142.4 (C-2 und C-5), 145.9 und 142.2 (je CH, C-4 und C-6), 132.9 und 130.7 (2 *i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.5, 129.4, 128.6, 128.4, 127.5 (1:1:3:4:2, je CH, C-2 bis C-6 von Ph und Bz, C-3), 60.7 (NCH<sub>2</sub>), 31.6, 31.5, 21.6 (je CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 13.1 (CH<sub>3</sub>, *n*Bu). — IR (KBr), cm<sup>-1</sup>: ν̃ = 1628, 1456, 1067 [ν(BF<sub>4</sub>)].

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>4</sub>N · CDCl<sub>3</sub> (509.6) Ber. C 54.21 H 5.14 N 2.75  
Gef. C 52.96 H 5.09 N 2.81

5-Butyl-2-phenylpyridin (**15**): 250 mg (0.68 mmol) (3-Amino-1-ethoxy-3-phenyl-2-propenyliden)pentacarbonylchrom<sup>[9]</sup> (**14**) werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit 200 mg (2.5 mmol) 1-Hexin (**7a**) in trockenem THF 7 h auf 60°C erwärmt. Anschließend wird bei 20°C/15 Torr eingedampft und der Rückstand dreimal mit je 4 ml Petrolether extrahiert. Man dampft ein und nimmt mit 3 ml Petrolether erneut auf. Bei –20°C wird Cr(CO)<sub>6</sub> durch Kristallisation, Zentrifugieren und Dekantieren möglichst vollständig abgetrennt. In der Mutterlauge befinden sich 95 mg **15** (66%), gelbliches Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 8.61 (1H, d, <sup>4</sup>J = 2 Hz, 6-H), 7.43 (1H, d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 4-H), 8.27, 7.34, 7.24 (2:2:1H, „d“, „t“, „d“, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.11 (1H, dd, <sup>3</sup>J = 8, <sup>4</sup>J = 2 Hz, 3-H), 2.29 (2H, t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 1.38 und 1.19 (je 2H, je m, je CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 0.84 (3H, t, <sup>3</sup>J = 8 Hz, CH<sub>3</sub>, *n*Bu). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 154.8 (C-2), 149.6 (CH, C-6), 139.3 (*i*-C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.4 (CH, C-4), 136.3 (C-5), 128.4 (CH, C-3), 128.5, 126.6, 119.9 (2:2:1, C-2 bis C-6, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 33.1, 32.2, 22.1 (je CH<sub>2</sub>, *n*Bu), 13.7 (CH<sub>3</sub>, *n*Bu). — IR (NaCl), cm<sup>-1</sup>: ν̃ = 2957.5, 2929.9, 2871.6, 2859.4, 1699.4, 1596.8, 1561.3, 1474.7, 1378.8, 1019.9, 842.6, 778.7, 739.6, 693.2, 647.3. — GC/MS (70 eV): *m/z* (%): 211 (50) [M<sup>+</sup>], 168 (100), 141 (12), 115 (20), 77 (4).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N (211.3) Ber. C 85.26 H 8.11 N 6.63  
Gef. C 85.12 H 8.00 N 6.50

[1] 60. Mitteilung: R. Aumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1627–1633.  
[2a] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 672–673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 644–645. — [2b] K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2033–2038. — [2c] P.-C. Tang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1132–1134. — [2d] Übersicht: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**. — [2e] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573–594; *Angew. Chem.*

- Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587–608; W. D. Wulff, *Adv. Met. Org. Chem.* **1988**, *1*, 209–393.
- [3] R. Aumann, H. Heinen, P. Hinterding, N. Sträter, B. Krebs, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1229–1236.
- [4] R. Aumann, H. Heinen, M. Dartmann, B. Krebs, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2343–2347, und dort angegebene Literatur.
- [5] M. Duetsch, R. Lackmann, F. Stein, A. de Meijere, *Synlett* **1991**, 324–326.
- [6] F. Stein, M. Duetsch, R. Lackmann, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1669–1671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1658–1661.
- [7] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2047–2053.
- [8] [8a] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 365–370. — [8b] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 611–620. — [8c] L. Lattuada, E. Lincandro, A. Papagni, S. Maiorana, A. C. Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1092–1093.
- [9] R. Aumann, P. Hinterding, in Vorbereitung.
- [10] E. O. Fischer, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, C47–52.
- [11] B. Krebs und F. Rogel, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, **1992**.
- [12] [12a] N. T. Allison, Y. Kawada, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5224–5226. — [12b] P. E. Riley, R. E. Davis, N. T. Allison, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2458–2460. — [12c] F. J. Manganiello, M. D. Radcliffe, W. M. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *228*, 273–279.
- [13] H. Fischer, J. Hofmann, E. Mauz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1013–1014; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 998–999.
- [14] M. J. S. Dewar, E. G. Zebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.

[210/92]

## CAS-Registry-Nummern

(Z)-6a: 127998-78-1 / (Z)-6b: 143123-20-0 / (Z)-6d: 143123-21-1 / (Z)-6e: 143123-22-2 / (Z)-6g: 143123-23-3 / (Z)-6j: 143123-24-4 / 7a: 693-02-7 / 7b: 536-74-3 / 7c: 627-41-8 / 8a: 143123-11-9 / 8b: 143123-12-0 / 8c: 143123-13-1 / 8d: 143123-14-2 / 8e: 143123-15-3 / 8f: 143123-16-4 / 8g: 143142-46-5 / 8h: 143123-17-5 / 8i: 143123-18-6 / 8j: 143123-19-7 / (E,X)-11f: 143123-03-9 / (E,X)-11g: 143123-04-0 / (Z)-12a: 143123-00-6 / (Z)-12f: 143123-01-7 / (Z)-12g: 143123-02-8 / 13a: 143123-08-4 / 13e: 143123-10-8 / 13g: 143123-06-2 / 14: 143123-25-5 / 15: 100907-37-7