

Pyridine und Pyridinium-Salze aus (β -Aminovinyl)carben-Komplexen (M = Cr, W) und Alkinen über 4(1H)-Pyridinyliden-Komplexe

Rudolf Aumann* und Peter Hinterding

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

Ein eingegangen am 13. Mai 1992

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

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 61^[1]. – Pyridines and Pyridinium Salts from (β -Aminovinyl)carbene Complexes (M = Cr, W) and Alkynes via 4(1H)-Pyridinylidene Complexes

Pyridines and pyridinium salts were obtained in good yields by the condensation of (β -aminovinyl)carbene complexes with alkynes. The reaction of [(Z)- β -(monoalkylamino)vinyl]carbene complexes [= 4-(monoalkylamino)-1-metalla-1,3-dienes] $L_nM=C(OEt)CH=CRNR^1$ (Z)-6a–f (R, R¹ = Ph, Me, iPr, nBu, CH₂Ph, CH₂OMe) with alkynes R²C≡CH 7a–c (R² = nBu, Ph, CH₂OMe) involves the highly regioselective formation of 4(1H)-pyridinylidene complexes $L_nM=C(CR^2=\overset{\text{CH}}{\text{C}})-CH=CR-NR^1$ 8a–j [$L_nM = (CO)_5\text{Cr}, (CO)_5\text{W}$]. Protonation

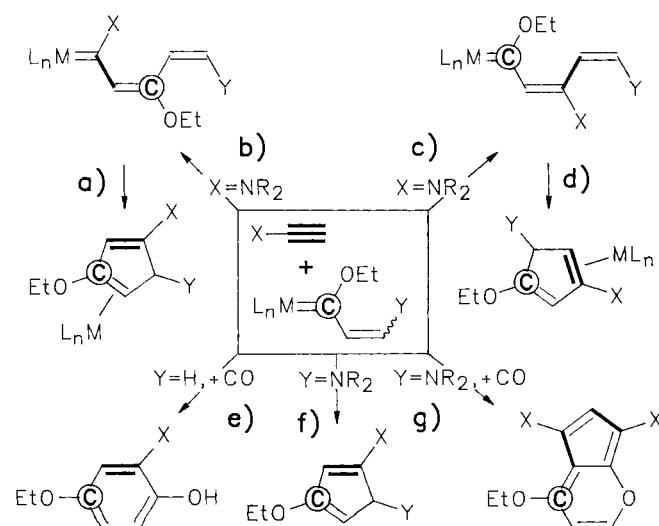
of 8 with HBF₄ leads to pyridinium salts 13 by the regiospecific substitution of the metal moiety L_nM by a proton. The reaction may conveniently be performed in a one-pot procedure. [(Z)- β -(H₂-Amino)vinyl]carbene chromium complexes, e.g. 14, react with alkynes to give pyridines, e.g. 15. The thermal decomposition of 6 yields enol ethers 11. A regiospecific 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^[2] aus α,β -ungesättigten Carben-Chromkomplexen und Alkinen zugänglich sind [Schema 1, e)]. Diese Reaktion erweist sich nunmehr als ein Spezialfall, wobei zunehmend deutlich wird, daß aus α,β -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 α,β -ungesättigten Carbenkomplexen [$L_nM = (CO)_5\text{Cr}, (CO)_5\text{W}$] 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≡C- in die M=C- bzw. C=C-Bindungen^[3]. Die 1-Metallatriene lassen sich zwar in Substanz isolieren, cyclisieren jedoch leicht zu Cyclopentadien-Komplexen^[3,4] mit entsprechend unterschiedlichen Substitutionsmustern [Schema 1, a) bzw. d)]. Die Bildung von Cyclopentadienen wird auch bei der Umsetzung α,β -ungesättigter [(E)- β -(Dialkylamino)vinyl]carben-Komplexe mit Alkinen beobachtet^[5] [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^[6] aus α,β -ungesättigten Carbenkomplexen und Alkinen genannt [Schema 1, g)].

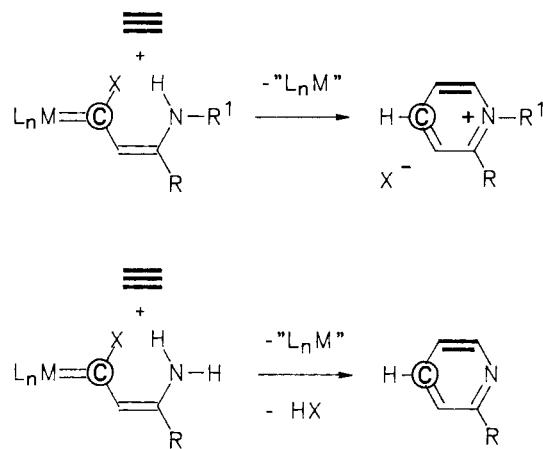
Wir berichten hier über einen weiteren Reaktionstyp dieser Reihe, bei dem aus (β -Aminovinyl)carben-Komplexen (= 4-Amino-1-metalla-1,3-dienen) und Alkinen erstmals und mit guten Ausbeuten Pyridin-Derivate erhalten werden. Nach dem in Schema 2 angegebenen Muster entstehen bei der Kondensation von [β -(Monoalkylamino)vinyl]carben-Komplexen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

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



(H₂-Amino)vinyl]carben-Komplexe mit Alkinen nach dem gleichen Prinzip Pyridine.

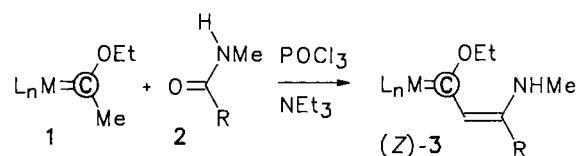
Schema 2. Prinzip zum Aufbau von Pyridinium-Salzen durch Kondensation (Z)-konfigurerter [β-(Monoalkylamino)vinyl]carben-Komplexe [$L_nM = Cr(CO)_5$ oder $W(CO)_5$] mit Alkinen bzw. von Pyridinen durch Kondensation von [β-(H₂-Amino)vinyl]carben-Komplexen mit Alkinen



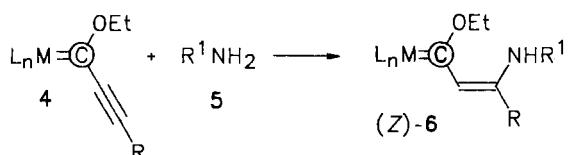
[β-(Monoalkylamino)vinyl]carben-Komplexe

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)



$L_nM = Cr(CO)_5$; $R = Me, Et, iPr, tBu, Ph$



4,5,6	L_nM	R	R^1
a	$Cr(CO)_5$	Ph	Me
b	$Cr(CO)_5$	Ph	iPr
c	$Cr(CO)_5$	Ph	Ph
d	$Cr(CO)_5$	Ph	Bz
e	$Cr(CO)_5$	nBu	Bz
f	$W(CO)_5$	Ph	Me

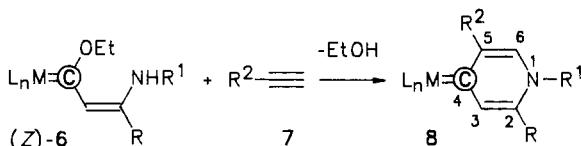
(= 4-Amino-1-metalla-1,3-diene) (Bz = Benzyl)

So wurden die Verbindungen (Z)-3 aus dem Methylcarben-Chromkomplex 1 und sekundären Amiden 2 mit $POCl_3/NEt_3$, als Kondensationsmittel erhalten^[7]. Anders als die in analoger Weise mit tertiären Amiden gewonnenen (E)-4-(Dialkylamino)-1-metalla-1,3-diene^[8] weisen die mit sekundären Amiden 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^[9] (Schema 3). Ebenso wie bei Reaktionen sekundärer Amine mit Alkincarben-Komplexen^[5,10] 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)-Pyridinylen-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)]^[4,5]. Erwärmt man (Z)-6a-f mit 7a-c (THF, 50–70°C, 12 h), so erhält man 4(1H)-Pyridinylen-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)-Pyridinylen-Komplexe 8 durch Kondensation von Alkinen 7 mit [β-(Monoalkylamino)vinyl]carben-Komplexen (Z)-6 unter Abspaltung von Ethanol sowie charakteristische ¹³C-NMR-Signale (Bz = Benzyl)



7: $R^2 = nBu$ (a), Ph (b), CH_2OMe (c)

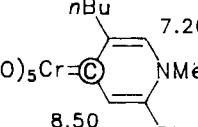
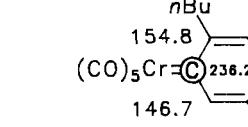
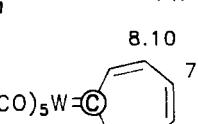
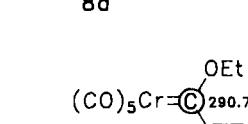
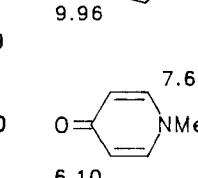
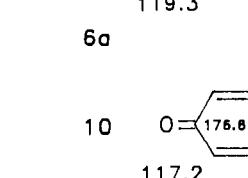
	L_nM	R	R^1	R^2	[%]	$\delta(C-4)$	$\delta(C-3)$	$\delta(C-5)$
a	$Cr(CO)_5$	Ph	Me	nBu	54	236.2	146.7	154.8 a)
b	$Cr(CO)_5$	Ph	iPr	nBu	48	235.0	146.8	155.0 a)
c	$Cr(CO)_5$	Ph	Ph		34	225.6	147.0	156.2 a)
d	$Cr(CO)_5$	Ph	nBu		42	243.2	146.8	154.3 b)
e	$Cr(CO)_5$	Ph	Bz	nBu	46	238.8	147.0	154.8 a)
f	$Cr(CO)_5$	Ph	Bz	Ph	19	242.0	147.4	153.6 a)
g	$Cr(CO)_5$	nBu	Bz	nBu	71	237.4	146.6	153.6 a)
h	$Cr(CO)_5$	nBu	Bz	Ph	57	240.1	147.1	154.9 b)
i	$Cr(CO)_5$	nBu	Bz	CH_2OMe	46	233.4	146.2	149.8 a)
j	$W(CO)_5$	Ph	Me	Ph	53	218.9	148.6	155.5 a)

a) in $CDCl_3$; b) in $CDCl_3/CS_2$

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

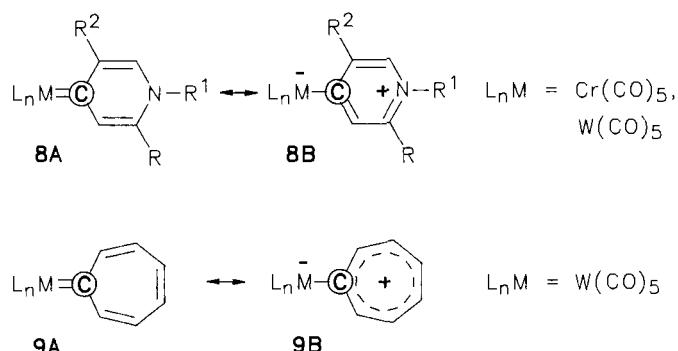
Die Konstitution von **8a–j** konnte anhand der spektroskopischen Daten ermittelt werden. Von **8a** wurde exemplarisch eine (vorläufige) Kristallstruktur-Analyse^[11] angefertigt, um die Konnektivität des N-heterocyclischen Ringgerüsts zu bestätigen. Das Substitutionsmuster der N-heterocyclischen Sechsring-Liganden 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 (δ -Werte); Zuordnung zu **8a** durch ^1H -NOE-Messungen und $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Shift-Korrelation

$\delta(^1\text{H})$:	$\delta(^{13}\text{C})$:
8a 	8a 
9 	6a 
10 	10 

Die ^{13}C -Signale der Ringliganden konnten durch $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Korrelations-Spektren zugeordnet werden. Dabei zeigte sich entgegen unserer Erwartung, daß die Signale der α -ständigen Kohlenstoffatome von **8** (z. B. **8a**, Schema 5), anders als bei (β -Aminovinyl)carben-Komplexen (z. B. **6a**, Schema 5) oder bei 4-Pyronen **10**, bei deutlich tieferem Feld auftreten als die der β -ständigen. Dies gilt auch für die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale von **8**, deren α -CH-Einheiten wie beim Tropyliden-Wolframkomplex **9**^[12a] (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 (β -Aminovinyl)carben-Komplexen^[7,8] 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 Cycloheptatrienyliden-Komplex^[12] **9A** ↔ **9B**.

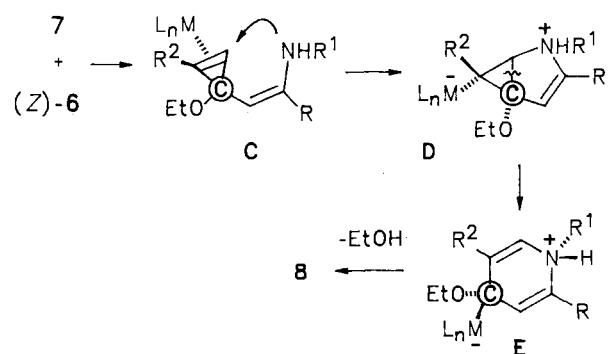


Die IR-Spektren von **8** zeigen im $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bereich die typischen Aufspaltungsmuster für $\text{M}(\text{CO})_5$ -Reste mit (durch den Beitrag der Pyridinium-Ylid-Resonanzform **8B**) langwellig verschobenen Banden [z. B. **8a**: in Hexan, cm^{-1} (%), 2043 (27), 1919 (100)], wobei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

Überlegungen zum Reaktionsablauf

Wir finden keine Regiosomere 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^[13]. 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.

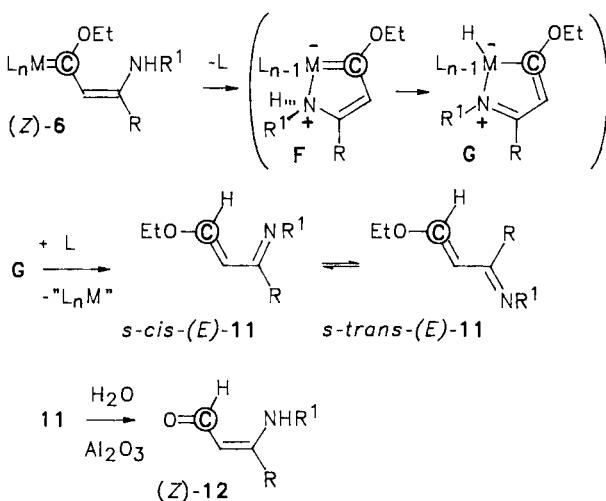
Schema 6. Überlegungen zur Deutung der Regiochemie des Einbaus der Alkin-Einheit 7 in die 4-Amino-1-metalla-1,3-diene (*Z*)-6 unter Bildung von **4(1*H*)-Pyridinyliden-Komplexen 8**



Enoether 11 durch Thermolyse von 6

Als Nebenreaktion bei der Umsetzung von 6 mit 7 zu 8 wird der thermische Zerfall von (Z)-6 zu Enoethern 11 beobachtet^[7]. Diese hydrolyseren bei der Aufarbeitung an Aluminiumoxid rasch zu Aldehyden (Z)-12 (Schema 7). Wenngleich die Bildung von Enoethern 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 Gleichgewichts-Gemisch aus Enoethern *s*-*cis*-(E)-11 und *s*-*trans*-(E)-11 über Chelat-Komplexe F und G

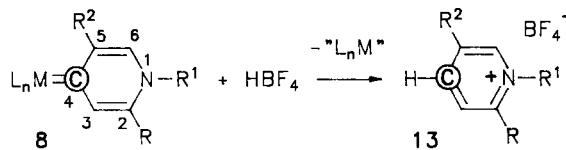


Erwärmte man die Komplexe (Z)-6 in Gegenwart von Pyridin 2 h auf 68°C, so entstehen [neben einem gelben L_nM(Pyridin)-Komplex] die Enoether 11. Diese weisen die (E)-Konfiguration auf (³J_{1,2} = 13 Hz). Die Thermolyse von (Z)-6 in Abwesenheit von Pyridin verläuft langsamer und weniger einheitlich. Neben (E)-11 entstehen in diesem Fall auch (geringe) Anteile an (Z)-11 (³J_{1,2} = 7 Hz). Laut AM1-Rechnungen^[14] ist die (Z)-Form um ca. 3 kcal/mol weniger stabil als die entsprechende (E)-Form [z. B. (Z)-11a: ΔH⁰ = 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^[9], sollten Monoalkylamino-Komplexe F eine höhere Labilität aufweisen. Die Isomerisierung von F nach G könnte durch Pyridin katalysiert werden. Laut ¹H-NMR-Spektren liegen die Enoether (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 Protonierung von **8**. Versetzt man Lösungen von **8** in Dichlormethan mit HBF₄, 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.

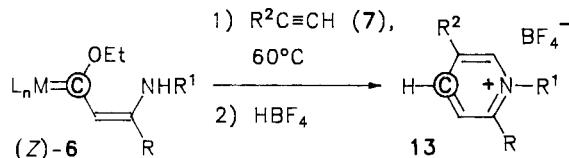
Schema 8. Protonierung der 4(1H)-Pyridinyldien-Komplexe **8** unter Bildung von Pyridinium-Salzen **13**



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 HBF₄ versetzt. Durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid mit Methanol/Dichlormethan lassen sich die Pyridinium-Salze **13** in guten Ausbeuten gewinnen (z. B. **13a** 90, **13g** 83%).

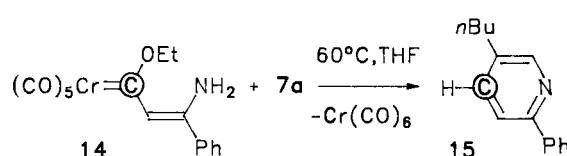
Schema 9. Gewinnung von Pyridinium-Salzen **13** aus (Z)-6, 7 und HBF₄ im Eintopf-Verfahren



Pyridin-Derivate aus dem [β-(H₂-Amino)vinyl]carben-Komplex 14 und Alkinen 7

Setzt man anstelle von [β-(Monoalkylamino)vinyl]carben-Komplexen (Z)-6 den [β-(H₂-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 Protonierung direkt zu einem metallfreien Pyridin.

Schema 10. Pyridin **15** aus dem [β-(H₂-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. — ^1H - und ^{13}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**^[9] 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)-**12a6a**^[9] 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**: ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 8.50 (1H, s, 3H), 7.55 (3H, m, *m*- und *p*-H, C_6H_5), 7.40 (2H, „d“, *o*-H, C_6H_5), 7.20 (1H, s, 6-H), 3.75 (3H, s, NCH_3), 3.19 (2H, „t“, verbreitert, 3J = 8 Hz, 5- CH_2 , *nBu*), 1.67 und 1.56 (je 2H, je m, je CH_2 , *nBu*), 1.01 (3H, t, 3J = 7 Hz, CH_3 , *nBu*). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 236.2 (Cr=C), 225.9 und 220.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 154.8 (C-5), 146.7 (CH, C-3), 133.0 (C-2), 137.1 (*i*-C, C_6H_5); 130.2, 130.1, 129.1 [1:1:4, je CH, C-6 und C-2 bis C-6 von C_6H_5], 44.1 (NCH_3); 38.7, 33.7, 22.6 (je CH_2 , *nBu*), 14.0 (CH_3 , *nBu*). — IR (Hexan), 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) [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: ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 10.86 (1H, breit, NH), 9.03 (1H, d, 3J = 2.2 Hz, HCO), 7.3–7.1 (5H, m, C_6H_5), 5.02 (1H, d, 3J = 2.2 Hz, 2-H), 2.89 (3H, d, 3J = 5.3 Hz, NCH_3). — IR (NaCl), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu}$ = 3242 [$\nu(\text{N–H})$], 1614 [$\nu(\text{C=O})$]. — GC/MS (70 eV), *m/z* (%): 161 (70) [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**^[9] wurden wie oben mit 82 mg (1.00 mmol) 1-Hexin (**7a**) umgesetzt. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid (s.o.) erhält man 85 mg **8b** (48%), gelbe Kristalle aus Diethylether/Petrolether (1:1), Zers.-P. 119°C. — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 8.41 (1H, s, 3H), 7.56 (3H, „t“, *m*- und *p*-H, C_6H_5), 7.36 (2H, „d“, *o*-H, C_6H_5), 7.27 (1H, s, 6-H), 4.57 (1H, sept, NCH), 3.22 (2H, „t“, verbreitert, 3J = 7.4 Hz, CH_2 , *nBu*), 1.67 und 1.57 (je 2H, je m, je CH_2 , *nBu*), 1.47 (6H, d, 3J = 6.7 Hz, 2- CH_3 , *iPr*), 1.02 (3H, t, 3J = 7.1 Hz, CH_3 , *nBu*). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 235.0 (Cr=C), 225.8 und 220.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 155.0 (C-5), 146.8 (CH, C-3), 136.6 und 133.3 (C-2 und *i*-C, C_6H_5); 130.0,

129.2, 128.9 [1:2:2, C-2 bis C-6, C_6H_5], 124.4 (CH, C-6), 55.0 (NCH); 39.0, 33.8, 22.6 (je CH_2 , *nBu*), 23.2 (2 CH₃, *iPr*), 14.0 (CH₃, *nBu*). — IR (Hexan), 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) [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**^[9] 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. — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 8.66 (1H, s, 3-H), 7.58–7.29 (10H, m, 2 C_6H_5), 7.20 (1H, s, 6-H), 3.74 (3H, s, NCH_3). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 225.6 (Cr=C); 223.0 und 219.7 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 156.2 (C-5), 147.0 (CH, C-3); 143.3, 135.8, 133.0 (C-2 und 2 *i*-C, C_6H_5); 130.4, 130.3, 129.9, 129.3, 129.2, 128.7, 128.6, 128.2, 128.1 [1:1:1:1:2:1:2:1, je CH, C-6 und je C-2 bis C-6 von 2 C_6H_5], 43.8 (NCH_3). — IR (Hexan), 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**^[9] 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**: ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 8.72 (1H, s, 3-H), 7.76–7.04 (11H, m, 6-H und 2 C_6H_6), 3.27 (2H, „t“, verbreitert, 3J = 8 Hz, CH_2 , *nBu*), 1.54 und 1.33 (je 2H, je m, je CH_2 , *nBu*), 1.02 (3H, t, 3J = 7.2 Hz, CH_3 , *nBu*). — ^{13}C -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 4:1): δ = 243.2 (Cr=C); 225.7, 220.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 154.3 (C-5), 146.8 (CH, C-3); 139.9, 134.8, 133.2 (C-2 und 2 *i*-C, C_6H_5); die chemischen Verschiebungen von C-6 und 2 C_6H_5 konnten nicht eindeutig zugeordnet werden; 38.7, 33.6, 22.7 (je CH_2 , *nBu*), 14.0 (CH₃, *nBu*). — IR (Hexan), 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) [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**^[9] 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. — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 8.53 (1H, s, 3-H), 7.47 (3H, „t“, *m*- und *p*-H, C_6H_5), 7.35 (3H, verbreitert, *m*- und *p*-H, Benzyl), 7.29 (2H, „d“, *o*-H, C_6H_5), 7.18 (1H, s, 6-H), 6.90 (2H, verbreitert, *o*-H, Benzyl), 5.17 (2H, s, NCH_2), 3.19 (2H, „t“, verbreitert, 3J = 8.3 Hz, CH_2 , *nBu*), 1.60 und 1.47 (je 2H, je m, je CH_2 , *nBu*), 0.99 (3H, t, 3J = 7.1 Hz, CH_3 , *nBu*). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 238.8 (Cr=C), 225.8 und 220.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 154.8 (C-5), 147.0 (CH, C-3); 136.8, 134.2, 132.9 (C-2 und 2 *i*-C, C_6H_5); 130.2, 129.3, 129.2, 129.1, 129.0, 128.9, 126.9 (1:1:1:2:2:2, je CH, C-6 und C-2 bis C-6 von 2 C_6H_5), 58.8 (NCH_2); 38.7, 33.5, 22.5 (je CH_2 , *nBu*), 13.9 (CH₃, *nBu*). — IR (Hexan), 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) [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**^[9] 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: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.70 (1H, s, 3-H), 7.55 – 7.27 (14H, m, 6-H und 2 C₆H₅ sowie *p*- und *m*-H, Benzyl), 6.90 (2H, verbreitert, *o*-H, Benzyl), 5.19 (2H, s, NCH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 242.0 (Cr=C), 225.7 und 219.6 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 153.6 (C-5), 147.4 (CH, C-3); 143.4, 137.1, 134.0, 132.9 (C-2 und 3 *i*-C, C₆H₅); 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 C₆H₅], 58.8 (NCH₂). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ̄ = 2042.6 (20), 1925.0 (100) [v(C≡O)]; (KBr): 1581.6 [v(C=C)]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 513 (4) [M⁺], 485 (4), 429 (4), 373 (16), 321 (48), 231 (100), 91 (86).

C₂₉H₁₉CrNO₅ (513.5) Ber. C 67.84 H 3.73 N 2.73
Gef. C 67.71 H 4.08 N 2.68

12f: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 11.2 (1H, s, breit, NH), 9.11 (1H, d, ³J = 2 Hz, HCO), 7.45 – 7.17 (10H, m, 2 C₆H₅), 5.10 (1H, d, ³J = 2 Hz, 2-H), 4.37 (2H, d, ³J = 6.4 Hz, NCH₂). – GC/MS (70 eV), *m/z* (%): 237 (20) [M⁺], 220 (35), 104 (30), 91 (100).

(*1*-Benzyl-2,5-dibutyl-4(1*H*)-pyridinyliden)pentacarbonylchrom (**8g**) und (*Z*)-3-(Benzylamino)-2-heptenal (**12g**): 175 mg (0.40 mmol) **6e**^[9] 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: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 8.40 (1H, s, 3-H), 7.16 und 6.71 (3:2H, je m, C₆H₅), 6.69 (1H, s, 6-H), 4.73 (2H, s, NCH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 237.4 (Cr=C); 225.9, 220.4 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 153.6 (C-5), 146.6 (CH, C-3); 137.6, 133.7 (C-2 und *i*-C, CH₂C₆H₅); 130.1, 129.6, 129.1, 126.3 (1:2:1:2, je CH, C-6 und C-2 bis C-6 von CH₂C₆H₅], 58.1 (NCH₂); 38.4, 33.4, 30.9, 22.5, 22.2 (1:1:2:1:1, je CH₂, *n*Bu); 13.9, 13.5 (je CH₃, *n*Bu). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ̄ = 2042.6 (20), 1921.1 (100) [v(C≡O)]; (KBr): 1573.9 [v(C=C)]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 473 (8) [M⁺], 445 (4), 432 (10), 417 (8), 338 (34), 333 (46), 281 (30), 239 (70), 196 (60), 149 (64), 106 (74), 91 (100).

C₂₅H₂₇CrNO₅ (473.5) Ber. C 63.42 H 5.75 N 2.96
Gef. C 63.10 H 5.31 N 2.83

12g: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 11.26 (1H, breit, NH), 8.96 (1H, d, ³J = 2.6 Hz, HCO); 7.34, 7.24 (2:3H, je m, C₆H₅), 4.96 (1H, d, ³J = 2.6 Hz, 2-H), 4.46 (2H, d, ³J = 6.3 Hz, NCH₂), 2.21 (2H, t, ³J = 8 Hz, CH₂, *n*Bu), 1.51 und 1.35 (je 2H, je m, je CH₂, *n*Bu), 0.91 (3H, t, ³J = 7 Hz, CH₃, *n*Bu). – ¹³C-NMR (CDCl₃/CS₂ 2:1): δ = 185.5 (HCO), 137.2 (*i*-C, C₆H₅), 128.3, 127.3, 126.4 [2:1:2, C-2 bis C-6 von C₆H₅], 95.7 (C-2), 46.2 (NCH₂), 30.9, 29.6, 22.2 (je CH₂, *n*Bu), 13.4 (CH₃, *n*Bu). – IR (KBr), cm⁻¹: ̄ = 3230 [v(NH)], 3057, 2961, 2928, 1609 [v(CO)], 1578, 1196. – GC/MS (70 eV), *m/z* (%): 217 (16) [M⁺], 200 (14), 188 (10), 175 (40), 146 (38), 91 (100).

(*1*-Benzyl-2-butyl-5-phenyl-4(1*H*)-pyridinyliden)pentacarbonylchrom (**8h**): 175 mg (0.40 mmol) **6e**^[9] 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. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.64 (1H, s, 3-H), 7.39 (8H, verbreitert, C₆H₅ sowie *m*- und *p*-H, Benzyl), 7.17 (1H, s, 6-H), 7.04 (2H, verbreitert, *o*-H, Benzyl), 5.26 (2H, s, NCH₂), 2.72 (3H, t, ³J = 7.5 Hz, CH₂, *n*Bu), 1.67 und 1.45 (je 2H, je verbreitert, je CH₂, *n*Bu),

0.92 (3H, *J* = 7.5 Hz, CH₃, *n*Bu). – ¹³C-NMR (CDCl₃/CS₂ 4:1): δ = 240.1 (Cr=C); 225.6, 220.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 154.9 (C-5), 147.1 (CH, C-3); 136.5, 134.2, 132.9 (C-2 und 2 *i*-C, C₆H₅); 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 C₆H₅], 58.7 (NCH₂); 38.7, 33.4, 22.5 (je CH₂, *n*Bu), 13.9 (CH₃, *n*Bu). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ̄ = 2042.6 (20), 1925.0 (100) [v(C≡O)]; (KBr): 1622.1 [v(C=C)]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 493 (1.2) [M⁺], 437 (4.4), 409 (3.7), 381 (4.7), 353 (4), 302 (20), 259 (820), 169 (66), 91 (100).

C₂₇H₂₃CrNO₅ (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(1*H*)-pyridinyliden)pentacarbonylchrom (**8i**): 175 mg (0.40 mmol) **6e**^[9] 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. – ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 8.33 (1H, s, 3-H), 7.16 und 7.08 (1:3H, m, 6-H sowie *m*- und *p*-H, C₆H₅), 6.69 (2H, *m*-o-H, C₆H₅), 4.84 und 4.69 (je 2H, je s, OCH₂ und NCH₂), 3.39 (3H, s, OCH₃), 2.28 (2H, t, ³J = 7.4 Hz, 2-CH₂); 1.38 und 1.19 (je 2H, je m, je CH₂, *n*Bu), 0.76 (3H, t, ³J = 7.2 Hz, CH₃, *n*Bu). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 233.4 (Cr=C), 225.2 und 220.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 149.8 (C-55), 146.2 (CH, C-3); 138.7 und 133.7 (C-3 und *i*-C, C₆H₅); 129.8, 129.5, 129.0, 126.2 (1:2:1:2, je CH, C-6 und C-2 bis C-6 von C₆H₅], 75.5 (OCH₂), 58.5 (NCH₂), 31.0, 22.2 (je CH₂, *n*Bu, 2-CH₂ nicht zugeordnet, eventuell dynamisch verbreitert), 13.6 (CH₃, *n*Bu). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ̄ = 2042.6 (20), 1928.8 (100) [v(C≡O)]; (KBr): 1585 [v(C=C)]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 461 (10) [M⁺], 433 (8), 405 (6), 377 (4), 349 (16), 321 (38), 291 (24), 91 (100).

C₂₃H₂₃CrNO₆ (461.5) Ber. C 59.87 H 5.02 N 3.04
Gef. C 59.10 H 5.31 N 2.83

Pentacarbonyl(1-methyl-2,5-diphenyl-4(1*H*)-pyridinyliden)wolfram (**8j**): 205 mg (0.40 mmol) **6f**^[9] 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.). – ¹H-NMR (CDCl₃): 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 C₆H₅], 3.74 (3H, s, NCH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 218.9 (W=C); 205.5 und 200.4 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, ¹J(¹⁸³W)¹³C] = 127 Hz, W(CO)₅], 155.5 (C-5), 148.6 (CH, C-3), 144.0, 140.2, 132.7 (C-2 und 2 *i*-C, C₆H₅); 132.0, 130.4, 129.7, 129.3, 129.0, 128.2, 128.0 (1:1:2:2:2:1, je CH, C-6 und C-2 bis C-6 von 2 C₆H₅], 44.2 (NCH₃). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ̄ = 2052.3 (20), 1921.1 (100) [v(C≡O)]; (KBr): 1616.3 [breit, v(C=C)]. – MS (70 eV), *m/z* (%): 569 (10) [M⁺ (bezogen auf W¹⁸⁴)], 541 (10), 513 (1), 485 (12), 457 (12), 429 (14), 231 (100), 202 (40), 102 (44).

C₂₃H₁₅NWO₅ (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) [D₅]Pyridin in 2 ml C₆D₆ 2 h auf 60°C erwärmt. Laut ¹H-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**: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.5 – 6.7 (10H, m, 2 C₆H₅), 6.28 (1H, d, ³J = 13.1 Hz, 1-H), 6.01 (1H, d, ³J = 13.1 Hz, 2-H), 4.39 (2H, s, NCH₂), 2.90 (2H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂), 0.61 (3H, t, ³J = 7 Hz, CH₃, Et). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 165.4 (C-3), 158.0 (CH, C-1), 137.1 (*i*-C, 1 C₆H₅, *i*-C der zweiten C₆H₅-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 C₆H₅ sowie Signale von *s-trans*-

(*E*)-11f überlagert], 111.8 (CH, C-2), 65.6 (OCH₂), 55.9 (NCH₂), 14.4 (CH₃, Et).

s-trans-(*E*)-11f: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.5 – 6.7 (10H, m, 2 C₆H₅), 6.41 (1H, d, ³J = 12.8 Hz, 1-H), 5.52 (1H, d, ³J = 12.8 Hz, 2-H), 4.21 (2H, s, NCH₂), 3.02 (2H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂), 0.60 (3H, t, ³J = 7 Hz, CH₃, Et). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 168.1 (C-3), 158.8 (CH, C-1), 141.1 (i-C, 1 C₆H₅, i-C der zweiten C₆H₅-Gruppe nicht ermittelt), 129.3, 128.7, 126.5 [1:2:1, C-2 bis C-6, 2 C₆H₅, weitere Aromaten-Signale im bei *s-cis*-(*E*)-11f angegebenen Bereich], 101.4 (CH, C-2), 66.2 (OCH₂), 56.9 (NCH₂), 14.6 (CH₃, Et). – GC/MS (70 eV, *s-cis/s-trans*-Gemisch), *m/z* (%): 265 [M⁺] (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) [D₃]Pyridin in 2 ml C₆D₆ 2 h auf 60°C erwärmt. Laut ¹H-NMR-Spektrum der Lösung liegt ein 2:1-*s-cis/s-trans*-Gemisch von (*E*-11g) vor.

s-cis-(*E*)-11g: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.21, 7.02, 6.78 (2:2:1H, je m, C₆H₅), 6.55 (1H, d, ³J = 12.9 Hz, 1-H), 5.47 (1H, d, ³J = 12.9 Hz, 2-H), 4.32 (2H, s, NCH₂), 3.00 (2H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂), 2.13 (2H, t, CH₂, nBu); 1.50, 0.98 (je 2H, je m, je CH₂, nBu), 0.86 (3H, t, ³J = 7 Hz, CH₃, Et).

s-trans-(*E*)-11g: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.21, 7.02, 6.78 (2:2:1H, je m, C₆H₅), 6.65 (1H, d, ³J = 13.1 Hz, 1-H), 5.54 (1H, d, ³J = 13.1 Hz, 2-H), 4.32 (2H, s, NCH₂), 3.12 (2H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂), 1.81 (2H, t, CH₂, nBu); 1.10, 0.80 (je 2H, je m, je CH₂, nBu), 0.51 (3H, t, ³J = 7 Hz, CH₃, Et). – GC/MS (70 eV, *s-cis/s-trans*-Gemisch), *m/z* (%): 246 (6) [M⁺ + 1], 245 (2) [M⁺], 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) HBF₄ (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)₆ mit Methanol eine farblose Fraktion mit 130 mg 13g (83%), farbloses Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃/CS₂ 2:1): δ = 9.53 (1H, s, 6-H), 8.29 (1H, d, ³J = 8 Hz, 4-H), 7.91 (1H, d, ³J = 8.1 Hz, 3-H); 7.35, 7.20 (3:2H, je m, C₆H₅), 6.17 (2H, s, NCH₂), 3.04 (2H, t, ³J = 7.6 Hz, 2-CH₂), 2.85 (2H, t, ³J = 7.6 Hz, 5-CH₂); 1.68, 1.55 (je 2H, je m, je CH₂, nBu), 1.38 (4H, m, 2 CH₂, nBu), 0.89 (6H, m, 2 CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃/CS₂ 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, C₆H₅); 128.8, 128.5, 128.2, 126.8 (2:1:1:2, je CH, C-2 bis C-6 von C₆H₅ und C-3), 60.2 (NCH₂); 31.8, 31.4, 31.3, 29.7, 21.8, 21.6 (je CH₂, 2 nBu); 13.2, 13.0 (2 CH₃, nBu). – IR (KBr), cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 2955, 2930, 2870, 1634, 1114 – 1040 [v(BF₄)].

C₂₀H₂₈BF₄N · CH₂Cl₂ (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-Versfahren 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 HBF₄ (54proz. in Diethylether). Nach ca. 1 h scheiden sich farblose Kristalle von Cr(CO)₆ ab. Die überstehende Lösung wird an Aluminiumoxid chromatographiert. Mit Dichlormethan/Diethylether (1:1) eluiert man zuerst das restliche Cr(CO)₆ mit nicht-umgesetztem 7a. Mit Dichlormethan/Methanol (1:1) erhält man anschließend eine gelbe Fraktion mit 185 mg 13a (90%), rötlches Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃/CS₂ 2:1): δ = 9.81 (1H, s, 6-H), 8.31 (1H, d, ³J = 7 Hz, 4-H), 7.75 (1H, d, ³J = 7 Hz, 3-H); 7.56 (5H, s, C₆H₅), 4.40 (3H, s, NCH₃), 2.88 (2H, t, ³J = 7 Hz, CH₂, nBu), 1.71 und 1.37 (je 2H, je m, je CH₂, nBu),

0.91 (3H, t, ³J = 7 Hz, CH₃, nBu). – ¹³C-NMR (CDCl₃/CS₂ 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, C₆H₅); 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 (NCH₃); 31.2, 31.0, 21.3 (je CH₂, nBu), 12.8 (CH₃, nBu). – IR (KBr), cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 2995, 2939, 2874, 1636, 1471, 1065 [v(BF₄)].

1-Benzyl-5-butyl-2-phenylpyridinium-tetrafluoroborat (13e) durch Eintopf-Versfahren 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 HBF₄ (54proz. in Diethylether). Nach ca. 2 h scheiden sich farblose Kristalle von Cr(CO)₆ ab. Die überstehende Lösung wird an Aluminiumoxid chromatographiert. Mit Dichlormethan/Diethylether (1:1) eluiert man zuerst restliches Cr(CO)₆ und nicht-umgesetztes 7a; mit Dichlormethan/Methanol (1:1) wird anschließend eine gelbe Fraktion mit 175 mg 13e (82%) eluiert, rötlches Öl. – ¹H-NMR (CDCl₃/CS₂ 2:1): δ = 9.79 (1H, s, 6-H), 8.39 (1H, d, ³J = 7.4 Hz, 4-H), 7.79 (1H, d, ³J = 7.5 Hz, 3-H); 7.59 – 7.49, 7.38, 7.24 – 7.15 (4:2:3H, je m, 2 C₆H₅), 5.28 (2H, s, NCH₂), 2.89 (2H, t, ³J = 7 Hz, CH₂, nBu), 1.71 und 1.35 (je 2H, je m, je CH₂, nBu), 0.91 (3H, t, ³J = 7 Hz, CH₃, nBu). – ¹³C-NMR (CDCl₃/CS₂ 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, C₆H₅ und CH₂C₆H₅); 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 (NCH₂); 31.6, 31.5, 21.6 (je CH₂, nBu), 13.1 (CH₃, nBu). – IR (KBr), cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 1628, 1456, 1067 [v(BF₄)].

C₂₂H₂₄BF₄N · CDCl₃ (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^[19] (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)₆ durch Kristallisation, Zentrifugieren und Dekantieren möglichst vollständig abgetrennt. In der Mutterlauge befinden sich 95 mg 15 (66%), gelbliches Öl. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 8.61 (1H, d, ⁴J = 2 Hz, 6-H), 7.43 (1H, d, ³J = 8 Hz, 4-H), 8.27, 7.34, 7.24 (2:2:1H, „d“, „t“, „d“, C₆H₅), 7.11 (1H, dd, ³J = 8, ⁴J = 2 Hz, 3-H), 2.29 (2H, t, ³J = 7.6 Hz, CH₂, nBu), 1.38 und 1.19 (je 2H, je m, je CH₂, nBu), 0.84 (3H, t, ³J = 8 Hz, CH₃, nBu). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 154.8 (C-2), 149.6 (CH, C-6), 139.3 (i-C, C₆H₅), 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, C₆H₅); 33.1, 32.2, 22.1 (je CH₂, nBu), 13.7 (CH₃, nBu). – IR (NaCl), cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 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⁺], 168 (100), 141 (12), 115 (20), 77 (4).

C₁₅H₁₇N (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.

^[2] ^[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. Manganielo, 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. Zoebisch, 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