

# Pentacarbonyl(cyclobutenyliden)chrom-Komplexe – Synthese, Struktur und nichtlineare optische Eigenschaften<sup>1</sup>

Helmut Fischer<sup>a,\*</sup>, Oliver Podschadly<sup>a</sup>, Gerhard Roth<sup>a</sup>, Stefan Herminghaus<sup>b</sup>,  
 Steffen Klewitz<sup>b</sup>, Jürgen Heck<sup>c</sup>, Stephan Houbrechts<sup>c</sup>, Timo Meyer<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560 M727, D-78434 Konstanz, Germany

<sup>b</sup> Fakultät für Physik, Universität Konstanz, D-78434 Konstanz, Germany

<sup>c</sup> Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, D-20146 Hamburg, Germany

Eingegangen 27 Dezember 1996

## Abstract

The pentacarbonyl(vinylidene)chromium complexes  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{R}']$  (**1**) [ $\text{C}(\text{R})\text{R}' = \text{CPh}_2$  (**a**),  $\text{C}(\text{CH}_2)_5$  (**b**),  $\text{CMe}_2$  (**c**),  $\text{C}(\text{Me})\text{H}$  (**d**)] react with 1-diethylamino-1-propyne,  $\text{MeC}\equiv\text{CNEt}_2$ , by regiospecific addition of the  $\text{C}\equiv\text{C}$  bond of the alkyne to the  $\text{C}=\text{C}$  bond of the vinylidene ligand to form the cyclobutenylidene complexes  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{C}(\text{R})\text{R}']$  (**2a–d**). The analogous reaction of  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$  with  $\text{MeC}\equiv\text{CNEt}_2$  affords via cycloaddition and formal [1,3]-H shift the complex  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{C}(\text{Me})\text{H}]$  (**3**). The cycloadditions of  $\text{Me}_2\text{NC}\equiv\text{CNMe}_2$  and  $\text{MeC}\equiv\text{COEt}$  to **1b** give  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)=\text{C}(\text{NMe}_2)=\text{C}(\text{CH}_2)_5]$  (**4**) and  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{OEt})=\text{C}(\text{CH}_2)_5]$  (**5**) respectively. The addition of (*S*)-2-methoxymethyl(*N*-1-propynyl)pyrrolidine (**6**) and (*R*)-methyl(1-propynyl)(1-phenylethyl)amine (**8**) with **1a–c** leads to *E/Z* mixtures of  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{R}^*)=\text{C}(\text{R})\text{R}']$  [ $\text{R}^* = (\text{S})$ -2-methoxymethyl pyrrolidinyl (**7a–c**),  $\text{R}^* = (\text{R})$ -N(Me)[CH(Me)Ph] (**9a–c**)]. In the reactions of **1a–c** with **6** predominantly the *E* isomer, in the reactions of **1a–c** with **8** predominantly the *Z* isomer is formed. All 3-amino substituted complexes exhibit a considerable solvatochromic behavior. The first hyperpolarizability  $\beta$  of **2b** was determined by hyper-Rayleigh scattering ( $\beta = 22 \times 10^{-30}$  esu). The Kurtz powder method was used to investigate the effectiveness in second harmonic generation of **2d**, **3**, **7a**, **7b**, and **9c**. Their efficiencies range from 4 to 35 times that of urea. The structures of **2b** and **Z-9b** were established by X-ray structural analyses. Together with the results of spectroscopic investigations, they reveal a strongly delocalized  $\pi$ -system  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{N}]$ .

## Zusammenfassung

Die Pentacarbonyl(vinyliden)chrom-Komplexe  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{R}']$  (**1**) [ $\text{C}(\text{R})\text{R}' = \text{CPh}_2$  (**a**),  $\text{C}(\text{CH}_2)_5$  (**b**),  $\text{CMe}_2$  (**c**),  $\text{C}(\text{Me})\text{H}$  (**d**)] reagieren mit 1-Diethylamino-1-propin,  $\text{MeC}\equiv\text{CNEt}_2$ , unter regiospezifischer Addition der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Alkyls an die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung des Vinylidenliganden und Bildung der Cyclobutenyliden-Komplexe  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{C}(\text{R})\text{R}']$  (**2a–d**). Die analoge Reaktion von  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$  mit  $\text{MeC}\equiv\text{CNEt}_2$  liefert unter Cycloaddition und formaler [1,3]-H-Verschiebung den Komplex  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})=\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{C}(\text{Me})\text{H}]$  (**3**). Die Cycloadditionen von  $\text{Me}_2\text{NC}\equiv\text{CNMe}_2$  und  $\text{MeC}\equiv\text{COEt}$  an **1b** geben  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)=\text{C}(\text{NMe}_2)=\text{C}(\text{CH}_2)_5]$  (**4**) bzw.  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{OEt})=\text{C}(\text{CH}_2)_5]$  (**5**). Die Additionen von (*S*)-2-Methoxymethyl(*N*-1-propynyl)pyrrolidin (**6**) und (*R*)-Methyl(1-propynyl)(1-phenylethyl)amin (**8**) an **1a–c** führen zu *E/Z*-Gemischen von  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{R}^*)=\text{C}(\text{R})\text{R}']$  [ $\text{R}^* = (\text{S})$ -2-Methoxymethylpyrrolidinyl (**7a–c**),  $\text{R}^* = (\text{R})$ -N(Me)[CH(Me)Ph] (**9a–c**)]. Bei den Reaktionen von **1a–c** mit **6** entsteht jeweils hauptsächlich das *E*-Isomer, bei den Reaktionen von **1a–c** mit **8** überwiegt das *Z*-Isomer. Alle 3-aminosubstituierten Komplexe zeigen solvatochromes Verhalten. Die erste Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  von **2b** wurde nach der Hyper-Rayleigh-Streuungsmethode bestimmt ( $\beta = 22 \times 10^{-30}$  esu). Die NLO-Effekte zweiter Ordnung von **2d**, **3**, **7a**, **7b**, und **9c** wurden mit Hilfe der Kurtz-Pulver-Methode ermittelt. Die Effekte sind zwischen 4- und 35-mal größer als die von Harnstoff. Die Strukturen von

\* Corresponding author.

<sup>1</sup> Herrn Professor Dr. Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet.

**2b** und **Z-9b** wurden röntgenstrukturanalytisch gesichert. Sie deuten, ebenso wie die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen, auf ein stark delokalisiertes  $\pi$ -System  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{N}]$  hin. © 1997 Elsevier Science S.A.

**Keywords:** Chromium; Cyclobutenylidene complexes; Vinylidene complexes; Ynamine; Cycloaddition; NLO; X-ray structural analysis; Solvatochromic effect

## 1. Einleitung

Von zwei- und mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen mit ungesättigten konjugierten Brücken ist zu erwarten, daß sie aufgrund von elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren ungewöhnliche physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen (Vergleiche z. B. Ref. [1]). Bimetallische Komplexe mit einem 'nackten'  $\text{C}_n$ -Brückenliganden wurden zum Beispiel als eine neue Klasse eindimensionaler Drähte vorgeschlagen (Vergleiche Ref. [2]). Zweikernige Komplexe mit unterschiedlichen Metall-Ligand-Endgruppen des konjugierten  $\pi$ -Systems sollten nichtlineare optische Eigenschaften (NLO) der 2. Ordnung (SHG) aufweisen [3].

Wir beobachteten kürzlich, daß Pentacarbonyl(vinyliden)wolfram-Komplexe mit Inaminen und Alkoxyalkinen unter Cycloaddition der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Alkins an die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung des Vinyliden-Komplexes zu Pentacarbonyl(cyclobutenyliden)wolfram-Komplexen reagieren [4,5]. Diese Verbindungen lassen sich als push-pull- $\pi$ -Systeme auffassen, in denen das  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment die Akzeptorgruppe und der Amino- oder Alkoxy substituent die Donorgruppe darstellen. Diese dipolaren Komplexe sollten somit nichtlineare optische Eigenschaften aufweisen.

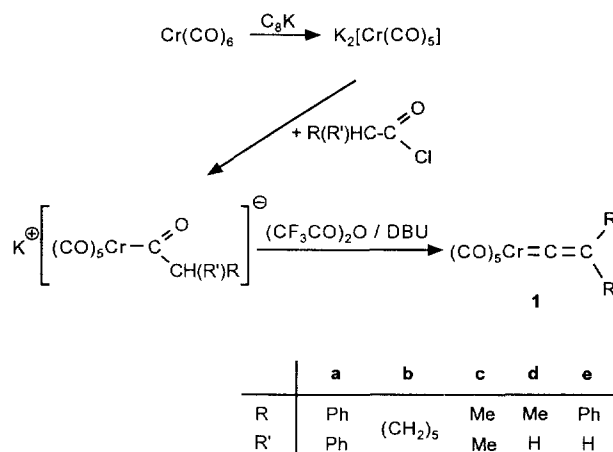
Wir berichten nun über Synthese und Eigenschaften von 3-aminosubstituierten Cyclobutenyliden-Komplexen des Chroms sowie über die nichtlinearen optischen Eigenschaften einiger ausgewählter Vertreter dieser Komplexklasse.

## 2. Präparative Ergebnisse

Die Ausgangsvinyliden-Komplexe **1a–e** wurden auf dem in Schema 1 skizzierten Reaktionsweg generiert [6,7].

Durch Reduktion von  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  mit  $\text{C}_8\text{K}$  wurde  $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  [8] erhalten, das anschließend mit Säurechloriden zu Acyl(pentacarbonyl)chromaten umgesetzt wurde. Diese wurden dann mit Trifluoressigsäureanhydrid/DBU in die entsprechenden Vinyliden-Komplexe **1a–e** überführt. Auf einem analogen Weg wurden bereits früher von Hughes und Mitarbeitern kationische Vinyliden-Komplexe des Eisens aus Acyl-Komplexen hergestellt [9].

Da die Vinyliden-Komplexe **1a–e** sehr thermolabil sind und sich bei Raumtemperatur in Lösung rasch

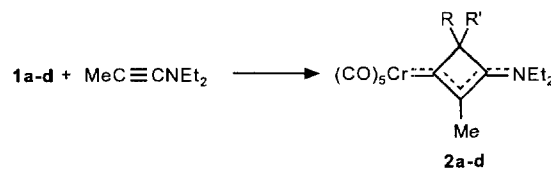


Schema 1.

zersetzen, wurden sie nicht isoliert sondern unmittelbar bei ca.  $-70^\circ\text{C}$  mit 1-Diethylaminopropin umgesetzt. Der Reaktionsverlauf von **1a–d** mit 1-Diethylaminopropin ließ sich gut anhand der Farbänderung der zunächst dunkelgrünen Lösungen nach gelb und des Verschwindens der charakteristischen  $\text{A}_{1-\nu}(\text{CO})$ -Absorption von **1a–d** bei 2080 bis  $2090\text{ cm}^{-1}$  verfolgen. Nach chromatographischer Aufarbeitung der Reaktionslösungen und Umkristallisieren wurden die gelben Pentacarbonyl(cyclobutenyliden)chrom-Komplexe **2a–d** erhalten (Schema 2).

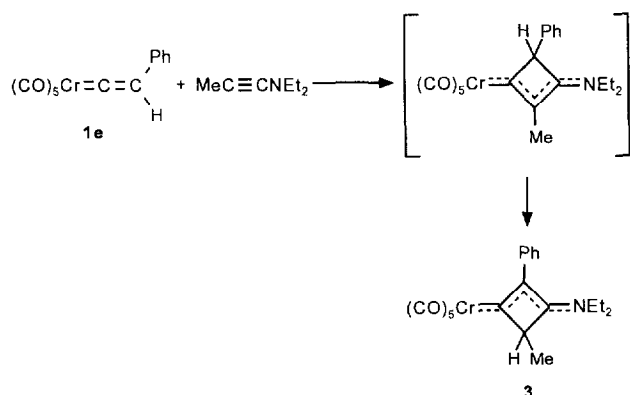
Als Produkt der Umsetzung von **1e** mit 1-Diethylaminopropin wurde nicht die analog zu den Komplexen **2a–d** substituierte Verbindung (Me an C2 und Ph und H an C4), sondern der Komplex **3** isoliert (Schema 3).

Die Struktur von **3** läßt sich eindeutig aus dem Vorliegen eines Dubletts und eines Quartetts (Integralverhältnis 3:1) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ableiten. Der Komplex **3** dürfte durch Tautomerisierung aus dem primär gebildeten Cycloaddukt gebildet werden. Zur Zeit ist noch ungeklärt, ob **3** über die Folge Deprotonierung–Reprotonierung oder über eine [1,3]-H-Wanderung im Primärprodukt entsteht.



R, R' = Ph, Ph (a), (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (b), Me, Me (c), H, Me (d)

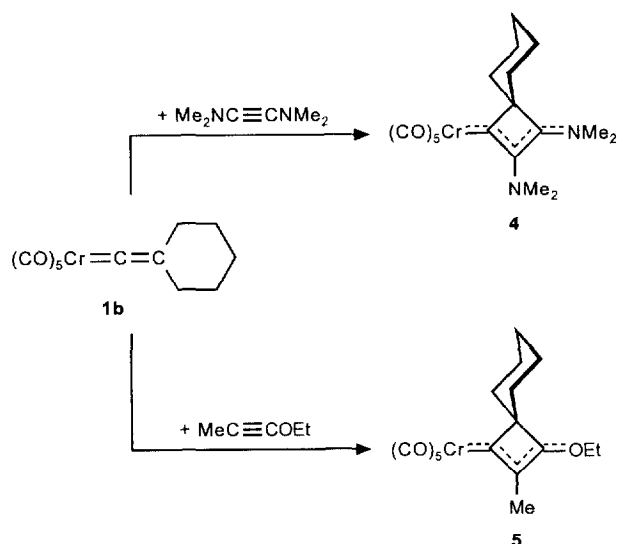
Schema 2.



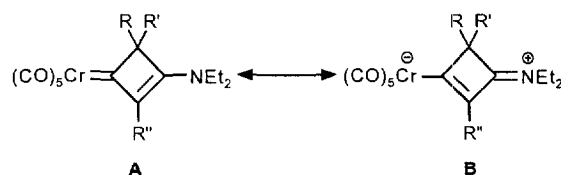
Schema 3.

Die analogen Reaktionen von **1b** mit Bis(diethylamino)ethin und Ethoxypropin im Überschuß lieferten die 1,2-bis(dimethylamino)substituierten und 3-alkoxy-substituierten Komplexe **4** und **5** (Schema 4). Keine Reaktion wurde hingegen zwischen **1b** und Ethoxyethin,  $\text{HC}\equiv\text{COEt}$ , beobachtet.

Im Unterschied zu den Vinyliden-Komplexen **1a–e** sind die Cyclobutenyliden-Komplexe bei Raumtemperatur sowohl in kristalliner Form als auch in Lösung stabil. Die Konstitution und die Struktur der neuen Komplexe wurde elementaranalytisch und spektroskopisch gesichert. Die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der 3-aminosubstituierten Komplexe **2–4** liegen im Vergleich mit denen von anderen neutralen Pentacarbonylchrom-Komplexen bei ungewöhnlich kleinen Wellenzahlen und sind bei noch tieferen Energien als die von Aminocarben-Komplexen wie z.B. des bis(amino)substituierten Alkenylcarben-Komplexes  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{CH}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{Ph}$  [10]. Dies spricht für einen beträchtlichen Anteil der Resonanzform **B** an der Gesamtbindungsbeschreibung (Schema 5).



Schema 4.



Schema 5.

In Übereinstimmung mit einem signifikanten Doppelbindungsanteil der C3–N-Bindung (siehe **B**) und damit einer beträchtlichen Barriere für die Rotation um diese Bindung beobachtet man für die beiden *N*-Ethyl-Gruppen in **2a–d** und **3** und die Methylgruppen des Aminosubstituenten in 3-Position von **4** sowohl in den  $^1\text{H}$ - als auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren getrennte Signalsätze. Die Methylgruppen des  $\text{NMe}_2$ -Substituenten in 2-Position von **4** erscheinen hingegen als ein Singulett.

Im Gegensatz zu den 3-aminosubstituierten Cyclobutenyliden-Komplexen erscheinen die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der 3-alkoxysubstituierten Verbindung **5** bei deutlich größeren Wellenzahlen, und für die Ethoxygruppe beobachtet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein Triplett und ein Quartett. Der dipolaren mesomeren Grenzstruktur **B** kommt offensichtlich bei dieser Verbindung nur untergeordnete Bedeutung zu.

Die Struktur von **2b** wurde zusätzlich durch eine an einem Einkristall durchgeführte Röntgenstrukturanalyse gesichert (Abb. 1). Sowohl das Cr- als auch das N-gebundene Ringkohlenstoffatom sind trigonal-planar koordiniert (Winkelsumme an C(6)  $359.9^\circ$ , an C(13)  $360.0^\circ$ ). Der Ring ist jedoch nicht planar, sondern leicht gefaltet. Die aus den Atomen C(6), C(7), C(14) und

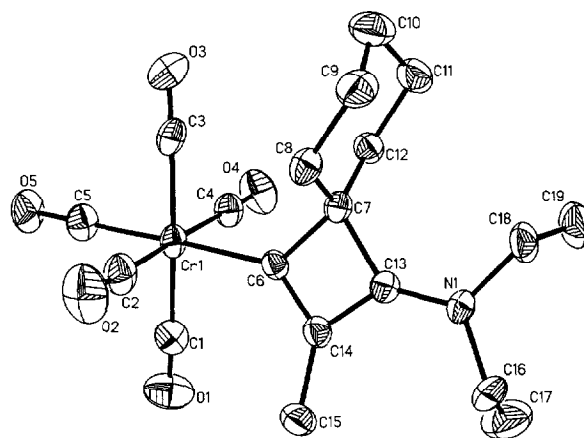


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungswinkel und Torsionswinkel ( $^\circ$ ): Cr(1)–C(5) 1.875(4), Cr(1)–C(6) 2.100(4), C(6)–C(7) 1.572(5), C(7)–C(13) 1.542(5), C(6)–C(14) 1.390(5), C(13)–C(14) 1.428(5), C(13)–N(1) 1.315(5), C(14)–C(15) 1.512(6); Cr(1)–C(6)–C(7) 131.2(3), Cr(1)–C(6)–C(14) 136.4(3), C(7)–C(6)–C(14) 92.3(3), C(6)–C(7)–C(13) 81.9(3), C(6)–C(14)–C(13) 92.8(3), C(7)–C(13)–C(14) 92.2(3); C(1)–Cr(1)–C(6)–C(14)  $-18.3(5)$ , C(7)–C(6)–C(14)–C(13)  $6.7(3)$ , C(6)–C(7)–C(13)–N(1)  $-80.5(4)$ .

C(7), C(13), C(14) gebildeten Ebenen schließen einen Winkel von  $170.8^\circ$  ein. Die Ebene C(6), C(7), C(14) ist nur wenig gegen die Ebene der *cis*-CO-Gruppen gedreht (Torsionswinkel C(1)–Cr(1)–C(6)–C(14)  $-18.3(5)^\circ$ ). Der Cr(1)–C(6)-Abstand liegt mit  $2.100(4)$  Å an der unteren Grenze des bei Aminocarben-Komplexen des Chroms üblicherweise beobachteten Bereichs ( $2.09$ – $2.19$  Å [11]). Die beiden Abstände C(6)–C(14) und C(13)–C(14) sind ähnlich, die C(6)–C(14)-Bindung ist sogar kürzer als die C(13)–C(14)-Bindung ( $1.390(5)$  Å gegenüber  $1.428(5)$  Å). Der Abstand des Ringkohlenstoffatoms C(13) vom planar koordinierten Stickstoffatom N(1) (Winkelsumme  $360.0^\circ$ ) ist ebenfalls sehr kurz ( $1.315(5)$  Å), kürzer als der für die  $C=C(sp^2)$ – $N(sp^2)$ -Einfachbindung (N planar koordiniert) gewöhnlich gefundene Abstand von  $1.355$  Å [12]. Diese Werte sprechen dafür, daß zum einen ein ausgedehntes  $\pi$ -System N(1)–C(13)–C(14)–C(6)–Cr(1) vorliegt und zum anderen der mesomeren Grenzform **B** (Schema 5) ein größeres Gewicht zukommt als der Form **A**. In Übereinstimmung mit einer starken  $\pi$ -Wechselwirkung des Donors  $NR_2$  in 3-Position mit dem Akzeptor  $(CO)_5Cr$  ist die *trans*-Cr–CO-Bindung mit  $1.875(4)$  Å signifikant kürzer als das Mittel der *cis*-Cr–CO-Bindungen ( $1.902$  Å).

Die Bedeutung der dipolaren Grenzstruktur **B** läßt erwarten, daß die Verbindungen **2**–**4** solvatochromes Verhalten zeigen. Diese Annahme wird durch die UV-Vis-Spektren bestätigt. Mit zunehmender Polarität des Solvens verschiebt sich das Maximum der einem MLCT-Übergang zuzuordnenden längstwelligsten Absorption zu kleineren Wellenlängen. Die Lage des Absorptionsmaximums  $\lambda_{max}$  der 3-Aminocyclobutenylen-Komplexe ist nahezu unabhängig von den Substituenten in 2- und 4-Position des Rings. Lediglich ein Austausch der Alkylgruppen am  $C(sp^3)$ -Brückenkohlenstoffatom C4 führt zu einer langwelligsten Verschiebung des Absorptionsmaximums um ca.  $20$  nm. Ein Wechsel des Substituenten an C2, also dem zentralen Kohlenstoffatom des  $\pi$ -Systems, von Me (in **2** und **5**) bzw.  $NMe_2$  (in **4**) zu Ph in **3** beeinflusst die Lage von  $\lambda_{max}$  nur geringfügig. Das Ausmaß des Solvenseffekts  $\Delta\tilde{\nu}$  (Pentan–DMF) ist weitgehend unabhängig von den Substituenten an C2 und C4. Alle  $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte liegen in dem engen Bereich zwischen  $\Delta\tilde{\nu} = 2125$   $cm^{-1}$  und  $2320$   $cm^{-1}$ . Aufgrund der im Vergleich mit  $NR_2$  geringeren Donoreigenschaft des Ethoxysubstituenten ist die Solvatochromie bei **5** erwartungsgemäß wesentlich weniger stark ausgeprägt ( $\Delta\tilde{\nu} = 1070$   $cm^{-1}$ ).

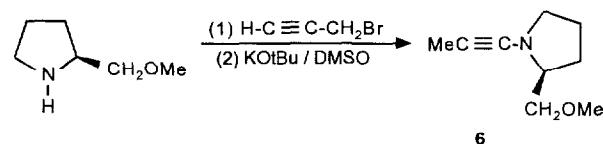
Da sich diese Cyclobutenylen-Komplexe als Donor–Akzeptor-substituierte  $\pi$ -Systeme auffassen lassen und somit nichtlineare optische (NLO) Eigenschaften aufweisen sollten, wurde an **2b**, stellvertretend für die übrigen Komplexe, die erste Hyperpolarisierbarkeit  $\beta$  bestimmt. Die Messungen wurden mit Hilfe der Hyper-Rayleigh-Streuungsmethode mit einem

Nd:YAG-Laser ( $\lambda = 1064$  nm) durchgeführt. Die Intensität des frequenzverdoppelten Streulichts ( $\lambda = 532$  nm) wurde als eine Funktion der Konzentration von **2b** in DMF ermittelt. Die Eigenabsorption von **2b** bei  $532$  nm ist dabei vernachlässigbar klein. Der  $\beta$ -Wert von **2b** beträgt  $22 \times 10^{-30}$  esu und ist damit vergleichbar dem von *p*-Nitroanilin ( $30 \times 10^{-30}$  esu [13]). Aus  $\beta$ , der Frequenz des Charge-Transfer-Übergangs von **2b** und der Frequenz des eingestrahlt Laserlichts errechnet sich die statische Hyperpolarisierbarkeit zu  $\beta_0 = 8.5 \times 10^{-30}$  esu.

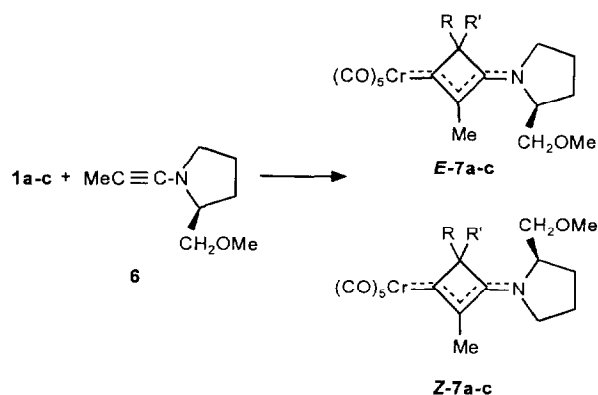
Eine Voraussetzung für das Auftreten makroskopischer nichtlinearer optischer Effekte in kristallinen Verbindungen ist, daß diese in einer azentrischen Raumgruppe kristallisieren. Diese Voraussetzung ist bei **2b** und, möglicherweise auch bei den anderen Komplexen **2**–**3**, nicht erfüllt. Einen Ausweg bietet die Einführung eines stereogenen Zentrums in den Komplex und die Synthese enantiomerenreiner bzw. diastereomerenreiner Verbindungen. Da die Einführung von Chiralität über die Substituenten am Pentacarbonyl(vinyliden)chrom-Komplex schwierig ist, wurde versucht, diese über chiral substituierte Inamine einzuführen. Die Wahl fiel zunächst auf (*S*)-2-Methoxymethyl(*N*-1-propinyl)pyrrolidin (**6**). Dieses ließ sich durch Reaktion von Propargylbromid mit (*S*)-2-Methoxymethylpyrrolidin [14] und nachfolgende basenkatalysierte [1,3]-H-Wanderung in enantiomerenreiner Form erhalten (Schema 6). (*S*)-2-Methoxymethylpyrrolidin wiederum ist nach Enders et al. [15] in nur wenigen Stufen aus (*S*)-Prolin gut zugänglich.

Die Vinyliden-Komplexe **1a**–**c** reagierten bei  $-20^\circ C$  im Verlauf von ca. einer Stunde mit dem Inamin **6** analog 1-Diethylaminopropin unter Cycloaddition. Nach chromatographischer Aufarbeitung wurden die Cyclobutenylen-Komplexe *E*- und *Z*-**7a**–**c** als Isomerenmische in 16–36% Ausbeute erhalten (Schema 7).

Die Isomere, die sich in der Anordnung der Aminosubstituenten bezüglich der C3–N-Bindung, die partiellen Doppelbindungscharakter besitzt, unterscheiden, ließen sich weder chromatographisch noch durch fraktionierende Kristallisation trennen. Bevorzugt wurde jeweils das *E*-Isomer gebildet, in dem die abstoßenden sterischen Wechselwirkungen zwischen den  $\alpha$ -Substituenten im Amin und den Substituenten an C2 und C4 des viergliedrigen Rings geringer als im *Z*-Isomer sind. Während das *E*/*Z*-Isomerenverhältnis bei den

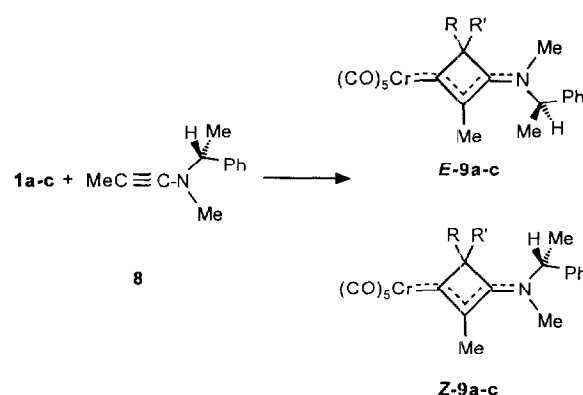


Schema 6.



R, R' = Ph, Ph (a), (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (b), Me, Me (c)

Schema 7.



R, R' = Ph, Ph (a), (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (b), Me, Me (c)

Schema 9.

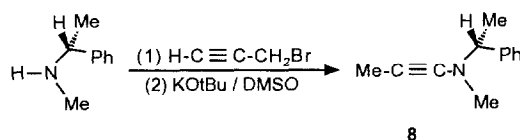
beiden an C4 alkylsubstituierten Komplexen **7b** und **7c** nahezu gleich ist [ $E/Z = 5.5:1$  (**7b**) und  $5:1$  (**7c**)], ist die Bildung des *E*-Isomers beim diphenylsubstituierten Komplex **7a** wesentlich stärker begünstigt ( $E/Z \approx 21:1$ ).

Die Vinyliden-Komplexe **1a–c** wurden zusätzlich noch mit einem zweiten chiralen Inamin, (*R*)-Methyl(1-propinyl)(1-phenylethyl)amin (**8**), umgesetzt. Inamin **8** ist durch Reaktion von (*R*)-Methyl(1-phenylethyl)amin mit Propargylbromid und anschließende [1,3]-H-Verschiebung zugänglich (Schema 8).

Die Reaktionen von **1a–c** mit **8** verliefen analog zu denen mit **6** und führten zu den Cyclobutenyliden-Komplexen **9a–c** (Schema 9). Diese fielen ebenfalls als *E/Z*-Isomerengemische an. Im Gegensatz zu **7a–c** wurde jedoch jeweils bevorzugt das *Z*-Isomer gebildet. Das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ermittelte *E/Z*-Verhältnis wich nur wenig von 1 ab und betrug 1:1.75 (**9a**), 1:2.0 (**9b**) und 1:1.3 (**9c**).

Die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von **7a–c** und **9a–c** entsprechen in Bandenlagen und Intensitätsverhältnissen weitgehend denen von **2a–c**, **3** und **4**. Die einzelnen <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der Isomere von **7a–c** und **9a–c** konnten mit Hilfe der NOESY-NMR-Spektren zugeordnet werden.

Die Struktur von **Z-9b** wurde zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert (Abb. 2). Der Komplex **Z-9b** kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$ . Die Voraussetzungen für das Auftreten makroskopischer nichtlinearer optischer Effekte sind damit gegeben. Strukturell stimmt **Z-9b** bezüglich der Geometrie des Vierrings, der konformativen Anordnung



Schema 8.

dieses Liganden und der Bindungslängen und -winkel weitgehend mit **2b** überein. Der Ring ist ebenfalls leicht gefaltet, der Faltungswinkel (Winkel der aus den Atomen C(6), C(7), C(9) und C(7), C(8), C(9) gebildeten Ebenen) beträgt 168.3°.

Erwartungsgemäß zeigen sowohl die Komplexe **7a–c** als auch **9a–c** ein ausgeprägtes solvatochromes Verhalten. Die längstwellige Absorption verschiebt sich mit zunehmender Polarität des Solvens hypsochrom. Das Ausmaß des Solvenseffekts  $\Delta \tilde{\nu}(\text{Pentan–DMF})$  ist vergleichbar mit dem der Komplexe **2–4** und ist nahezu unabhängig vom Substituenten in 4-Position des Rings. Die  $\Delta \tilde{\nu}$ -Werte liegen zwischen 2070 und 2170 cm<sup>−1</sup> (**7**) und 2230 und 2300 cm<sup>−1</sup> (**9**).

Die NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung (SHG) der Verbindungen **7a**, **7b**, **9b**, **9c** sowie der Komplexe **2d** und **3**, die an C4 ein stereogenes Zentrum besitzen, wurden unter Verwendung der Kurtz-Pulver-Methode

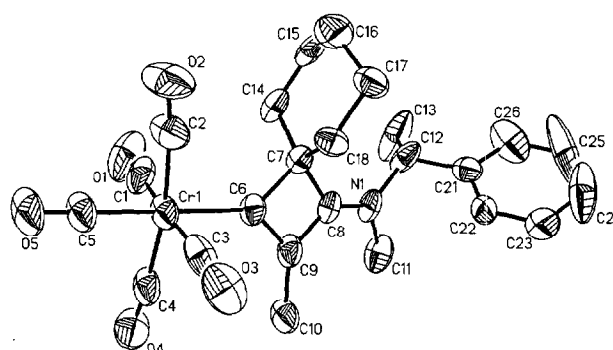


Abb. 2. Struktur von **Z-9b** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungswinkel und Torsionswinkel (°): Cr(1)–C(5) 1.862(5), Cr(1)–C(6) 2.073(5), C(6)–C(7) 1.565(7), C(7)–C(8) 1.542(7), C(6)–C(9) 1.403(7), C(8)–C(9) 1.422(7), C(8)–N(1) 1.304(6), C(9)–C(10) 1.487(9); Cr(1)–C(6)–C(7) 132.8(4), Cr(1)–C(6)–C(9) 134.7(4), C(7)–C(6)–C(9) 92.5(4), C(6)–C(7)–C(8) 81.7(4), C(6)–C(9)–C(8) 92.0(5), C(7)–C(8)–C(9) 92.7(4); C(2)–Cr(1)–C(6)–C(7) −12.5(5), C(7)–C(6)–C(9)–C(8) −8.4(4), N(1)–C(8)–C(9)–C(6) −166.6(6), C(9)–C(8)–N(1)–C(11) 6.1(9).

[16] und einer Wellenlänge von 1064 nm gemessen. Soweit möglich, wurden die Messungen unter standardisierten Bedingungen (Korngröße 0.1 mm) durchgeführt und die Ergebnisse mit denen von Harnstoff verglichen. Mit Ausnahme von **9b** zeigen alle Komplexe zum Teil beträchtliche SHG Signalintensitäten. Obwohl **9b** in einer azentrischen Raumgruppe kristallisiert (siehe Röntgenstrukturanalyse), konnte kein frequenzverdoppeltes Signal bei 532 nm nachgewiesen werden. Offensichtlich läßt sich durch Einführung von Chiralität zwar die Kristallisation in einer azentrischen Raumgruppe erreichen, dies führt aber noch nicht notwendigerweise zu meßbaren SHG-Effekten. Zu einem ähnlichen Schluß kamen bereits früher Jones und Mitarbeitern beim Studium der NLO-Effekte verschiedener  $\text{Tp}(\text{NO})(\text{X})\text{MY}$ -Komplexe ( $\text{Tp}$  = Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat;  $\text{X}$  = Cl, I;  $\text{M}$  = Mo, W) [17,18]. Die auf Harnstoff normierten SHG-Intensitäten waren 4 für **2d** und **7b** (nicht standardisiert), 10 für **3** und **9c** und 35 für **7a** (nicht standardisiert). Damit übertreffen die Cyclobutenyliden-Komplexe die meisten der bisher untersuchten metallorganischen Verbindungen deutlich, die im allgemeinen Werte von  $< 1$  aufweisen (Vergleiche z. B. Ref. [19]). Eine größere NLO-Effizienz weisen hingegen zum Beispiel *cis*- $[\text{CpFeC}_5\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-p]$  [20] und  $[\text{Tp}(\text{NO})(\text{Cl})\text{M}-\text{NHC}_6\text{H}_3\text{Me}-\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4\text{FeCp}]$  ( $\text{M}$  = Mo, W) [17] auf. Ein klarer Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der NLO-Effekte und der Struktur und dem Substitutionsmuster der Cyclobutenyliden-Komplexe ist nicht erkennbar. Hierfür werden noch mehr Vergleichsdaten benötigt.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden, wenn nicht anders vermerkt, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet ( $\text{CaH}_2$ , Na) und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. J.T. Baker, 60 F) wurde einige Stunden auf 90 °C erhitzt, anschließend im Ölpumpenvakuum von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit und unter Argon aufbewahrt. Die Ausbeuten beziehen sich auf reine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Ausgangsvinyliden-Komplexe **1a–c** wurden wie kürzlich von uns beschrieben [6,7], die Komplexe **1d** und **1e** analog generiert. Diphenylacetylchlorid [21], 1-Diethylamino-1-propin [14], Bis(dimethylamino)ethin [22] und Ethoxypropin [23] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Alle übrigen Verbindungen waren handelsübliche Produkte. IR-Spektren: Bio-Rad FTS 70 und Perkin-Elmer IR-Spektrometer 983G. NMR-Spektren: Bruker WM250, Bruker AC250 und Bruker DRX600 (NOESY-Spektren). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

wurden, wenn nicht anders vermerkt, bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Resonanzen sind entweder auf TMS oder, bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  ohne TMS-Zusatz, auf  $\text{CD}_2\text{HCOCD}_3$  ( $\delta$  = 2.04) bezogen. UV-VIS-Spektren: Hewlett-Packard Dioden-Array-Spektrometer 8452A. Massenspektren: Finnigan MAT 312, EI (70 eV) bzw. FAB (Matrix: Nitrobenzylalkohol). Als Laser für die NLO-SHG-Messungen nach der Kurtz Pulvermethode wurde ein Quanta-Ray GCR-16 verwendet.

#### 3.1. *Pentacarbonyl[(3-diethylamino-2-methyl-4,4-diphenyl)cyclobut-2-en-1-yliden]chrom (2a)*

Eine aus 1.76 g (8.0 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , 2.80 g (21 mmol)  $\text{C}_8\text{K}$  und 1.84 g (8.0 mmol) Diphenylacetylchlorid frisch bereitete Lösung von **1a** in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-70^\circ\text{C}$  mit 2.0 ml (20 mmol) 1-Diethylamino-1-propin versetzt. Im Verlauf von 90 min wird die dunkelgrüne Lösung auf Raumtemp. erwärmt. Sie färbt sich dabei gelb. Nach Zugabe von 40 ml Pentan werden die festen Bestandteile der resultierenden Suspension durch Filtrieren über eine 2 cm-Schicht von konditioniertem Kieselgel (Pentan- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1) abgetrennt. Das Solvens des tiefgelben Filtrats wird im Vakuum entfernt und der Rückstand bei  $-25^\circ\text{C}$  mit Pentan- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) an Flash-Kieselgel chromatographiert. Die intensiv gelbe Zone wird eluiert, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 20 ml Pentan- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30:1) umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle. Ausb. 1.3 g (34% bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ). Schmp.  $134^\circ\text{C}$ . IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$  2044 (m), 1964 (vw), 1928 (vs), 1914 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$  = 0.49 (t, 3H,  $J$  = 7.1 Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.45 (t, 3H,  $J$  = 7.1 Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.45 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.28 (q, 2H,  $J$  = 7.1 Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 3.74 (q, 2H,  $J$  = 7.1 Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 7.46 (m, 10 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$  = 282.6 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 226.4 (*trans*-CO), 219.9 (*cis*-CO), 169.7 (C2), 153.7 (C3), 140.9, 130.1, 129.3, 128.2 (Ph), 73.6 (C4), 45.6, 44.1 ( $\text{NCH}_2$ ), 14.8, 14.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 11.9 ( $=\text{CCH}_3$ ). UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm (log  $\epsilon$ ) [Solvens]): 454 (4.317) [Pentan], 428 (4.323) [ $\text{MeCOOEt}$ ], 430 (4.332) [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ], 428 (4.290) [ $\text{EtOH}$ ], 414 (4.278) [DMF]. EI-MS  $m/z$  (%): 481 (37) [ $\text{M}^+$ ], 341 (100) [ $\text{M} - 5\text{CO}$ ] $^+$ , 312 (26) [ $\text{M} - 5\text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$ ] $^+$ . Analyse: Gef.: C, 64.65; H, 4.84; N, 2.92%.  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{CrNO}_5$  ber.: C, 64.86; H, 4.82; N, 2.91%. Mol.-Gew. 481.47.

#### 3.2. *Pentacarbonyl[(3-diethylamino-2-methyl)-spiro[5.3]non-2-en-1-yliden]chrom (2b)*

Eine aus 0.22 g (1.0 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , 0.30 g (2.2 mmol)  $\text{C}_8\text{K}$  und 0.13 ml (1.0 mmol) Cyclohexylcarbonylchlorid frisch bereitete Lösung von **1b** in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird wie **1a** bei  $-70^\circ\text{C}$  mit 2.0 ml (20 mmol) 1-Diethylamino-1-propin versetzt. Die Aufarbeitung des

Reaktionsgemisches und die Chromatographie erfolgen analog. Umkristallisieren aus 30 ml Pentan-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30:1) liefert zitronengelbe Kristalle. Ausb. 2.02 g (50% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 104 °C. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$  2044 (m), 1959 (vw), 1935 (vs), 1927 (s), 1913 (s) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.30 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.33 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.4–1.8 (m, 6H, c-Hex), 1.9–2.0 (m, 2H, c-Hex), 2.1–2.3 (m, 2H, c-Hex), 2.17 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.51 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.54 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 286.3 (C<sub>Carben</sub>), 227.2 (*trans*-CO), 220.6 (*cis*-CO), 173.6 (C2), 150.5 (C3), 62.3 (C4), 47.8, 42.9 (NCH<sub>2</sub>), 32.5, 23.9, 23.3 (c-Hex), 14.9, 14.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.6 (=CCH<sub>3</sub>). UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm (log  $\epsilon$ ) [Solvens]): 430 (4.264) [Pentan], 406 (4.152) [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 404 (4.264) [MeCOOEt], 394 (4.228) [DMF]. FAB-MS  $m/z$  (%): 397 (50) [M]<sup>+</sup>, 285 (100) [M – 5CO]<sup>+</sup>, 206 (68) [Ligand + H]<sup>+</sup>. Analyse: Gef.: C, 57.80; H, 5.85; N, 3.40%. C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>CrNO<sub>5</sub> ber.: C, 57.43; H, 5.83; N, 3.53%. Mol.-Gew. 397.39.

### 3.3. Pentacarbonyl[(3-diethylamino-2,4,4-trimethyl)cyclobut-2-en-1-yliden]chrom (2c)

Die Reaktion einer aus 1.0 g (4.6 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub>, 1.4 g (10 mmol) C<sub>8</sub>K und 0.48 ml (4.6 mmol) Isobutyrylchlorid frisch bereiteten Lösung von **1c** in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 2.0 ml (20 mmol) 1-Diethylamino-1-propin bei –70 °C, die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und die Chromatographie erfolgen analog **1a**. Umkristallisieren aus 10 ml Pentan-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30:1) gibt gelbe Kristalle von **2c**. Ausb. 0.80 g (47% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 82 °C. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO})$  2045 (m), 1962 (vw), 1933 (s), 1918 (m) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.32 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.33 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.15 (s, 3H, =CCH<sub>3</sub>), 3.35 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.48 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 291.8 (C<sub>Carben</sub>), 226.5 (*trans*-CO), 219.9 (*cis*-CO), 174.1 (C2), 147.8 (C3), 58.9 (C4), 47.8, 42.9 (NCH<sub>2</sub>), 32.5 (CH<sub>3</sub>), 24.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.9, 14.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.2 (=CCH<sub>3</sub>). UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm (log  $\epsilon$ ) [Solvens]): 436 (4.393) [Pentan], 408 (4.329) [MeCOOEt], 410 (4.344) [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 408 (4.284) [EtOH], 396 (4.276) [DMF]. FAB-MS  $m/z$  (%): 357 (47) [M]<sup>+</sup>, 217 (100) [M – 5CO]<sup>+</sup>. Analyse: Gef.: C, 53.75; H, 5.35; N, 3.90%. C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>CrNO<sub>5</sub> ber.: C, 53.78; H, 5.36; N, 3.92%. Mol.-Gew. 357.33.

### 3.4. Pentacarbonyl[(3-diethylamino-2,4-dimethyl)cyclobut-2-en-1-yliden]chrom (2d)

Die Synthese von **2d** aus 0.50 g (2.3 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub>, 0.71 g (5.0 mmol) C<sub>8</sub>K und 0.21 ml (2.3 mmol) Propionylchlorid in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 2.0 ml (20 mmol) 1-Diethylamino-1-propin bei –70 °C und die chro-

matographische Aufarbeitung erfolgen analog **2c**. Nach Umkristallisation aus 3 ml Pentan-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30:1) erhält man **2d** als gelbgrüne, nadelförmige Kristalle. Ausb. 0.10 g (12% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 99 °C. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO})$  2046 (m), 1962 (vw), 1931 (s) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.31 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 3H, C(H)CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.31 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.50 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 285.2 (C<sub>Carben</sub>), 226.7 (*trans*-CO), 219.5 (*cis*-CO), 170.7 (C2), 149.4 (C3), 54.2 (C4), 44.2, 42.8 (NCH<sub>2</sub>), 17.9 (C(H)CH<sub>3</sub>), 14.3, 14.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.8 (=CCH<sub>3</sub>). UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm (log  $\epsilon$ ) [Solvens]): 436 (4.337) [Pentan], 410 (4.318) [MeCOOEt], 412 (4.340) [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 410 (4.333) [EtOH], 398 (4.284) [DMF]. EI-MS  $m/z$  (%): 343 (38) [M]<sup>+</sup>, 203 (100) [M – 5CO]<sup>+</sup>. Analyse: Gef.: C, 52.43; H, 5.02; N, 4.05%. C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>CrNO<sub>5</sub> ber.: C, 52.48; H, 4.99; N, 4.08%. Mol.-Gew. 343.30.

### 3.5. Pentacarbonyl[(3-diethylamino-4-methyl-2-phenyl)cyclobut-2-en-1-yliden]chrom (3)

Eine aus 0.22 g (1.0 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub>, 0.30 g (2.2 mmol) C<sub>8</sub>K und 0.13 ml (1.0 mmol) Phenylacetylchlorid bereitete Lösung von **1e** in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird analog **1a** mit 2.0 ml (20 mmol) 1-Diethylamino-1-propin umgesetzt und chromatographisch aufgearbeitet. Die Umkristallisation erfolgt aus 2 ml Pentan-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30:1). Dunkelgelbe Kristalle. Ausb. 0.14 g (34% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 126 °C. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO})$  2047 (m), 1969 (vw), 1935 (vs), 1926 (s) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.04 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.37 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.57 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.18 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.37 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.67 (q,  $J$  = 7.3 Hz, 1H, C(H)CH<sub>3</sub>), 7.4 (m, 5H, Ph). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>):  $\delta$  = 282.0 (C<sub>Carben</sub>), 227.6 (*trans*-CO), 220.3 (*cis*-CO), 172.1 (C2), 157.1 (C3), 136.3, 130.2, 129.5, 128.2 (Ph), 55.4 (C4), 45.1, 44.2 (NCH<sub>2</sub>), 18.8, 14.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.6 (C(H)CH<sub>3</sub>). UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm (log  $\epsilon$ ) [Solvens]): 442 (4.300) [Pentan], 414 (4.345) [MeCOOEt], 418 (4.360) [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 416 (4.344) [EtOH], 404 (4.308) [DMF]. EI-MS  $m/z$  (%): 405 (20) [M]<sup>+</sup>, 265 (100) [M – 5CO]<sup>+</sup>. Analyse: Gef.: C, 59.02; H, 4.73; N, 3.43%. C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>CrNO<sub>5</sub> ber.: C, 59.26; H, 4.72; N, 3.46%. Mol.-Gew. 405.37.

### 3.6. [2,3-Bis(dimethylamino)-spiro[5.3]non-2-en-1-yliden]pentacarbonylchrom (4)

Eine aus 1.76 g (8.0 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub>, 2.4 g (18 mmol) C<sub>8</sub>K und 1.04 ml (8.0 mmol) Cyclohexylcarbonylchlorid bereitete Lösung von **1b** in 65 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei –20 °C mit 40 ml Pentan versetzt und dann über Flash-Kieselgel filtriert. Das dunkelgrüne Filtrat wird bei

–20°C im Vakuum vorsichtig auf 20 ml eingengt. Nach Zugabe von 2.0 ml (23 mmol) Bis(dimethylamino)acetylen wird 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbt sich gelb. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Pentan aufgenommen und mit Pentan-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) an Flash-Kieselgel chromatographiert. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum und Umkristallisieren aus 25 ml Pentan-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) erhält man leuchtend gelbe Kristalle von **4**. Ausb. 0.6 g (19% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 126°C. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$  2040 (m), 1954 (w), 1922 (s), 1904 (s) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.4–1.8 (m, 6H, c-Hex), 1.9–2.0 (m, 2H, c-Hex), 2.1–2.3 (m, 2H, c-Hex), 2.73 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 3.27 (s, br. 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.35 (s, br. 3H, NCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 285.3 (C<sub>Carben</sub>), 226.6 (*trans*-CO), 220.5 (*cis*-CO), 175.4 (C2), 160.4 (C3), 57.8 (C4), 42.4, 32.2 (NCH<sub>3</sub>), 23.9, 23.3 (c-Hex). UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm (log  $\epsilon$ ) (Solvens)): 408 (4.192) [MeCOOEt], 412 (4.233) [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 398 (4.184) [DMF]. FAB-MS  $m/z$  (%): 398 (30) [M]<sup>+</sup>, 258 (100) [M – 5CO]<sup>+</sup>. Analyse: Gef.: C, 54.18; H, 5.52; N, 7.02%. C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ber.: C, 54.27; H, 5.57; N, 7.03%. Mol.-Gew. 398.38.

### 3.7. Pentacarbonyl[(3-ethoxy-2-methyl)-spiro[5.3]non-2-en-1-yliden]chrom (**5**)

Die Synthese und chromatographische Reinigung an Flash-Kieselgel (Laufmittel: Pentan-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7:3)) von **5** erfolgen analog der von **4** aus **1b** und 2 ml (15 mmol) Ethoxypropin. Orangeroter, amorpher Feststoff. Ausb. 0.11 g (13% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 73°C (Zers.). IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO})$  2052 (m), 1986 (s), 1949 (s), 1930 (s) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.1–1.6 (m, 7H, c-Hex, CH<sub>3</sub>), 1.7–1.9 (m, 4H, c-Hex), 2.0–2.2 (m, 2H, c-Hex), 2.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.46 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 332.1 (C<sub>Carben</sub>), 227.1 (*trans*-CO), 217.9 (*cis*-CO), 211.6 (C2), 186.0 (C3), 69.0 (OCH<sub>2</sub>), 34.9, 25.6, 24.8 (c-Hex), 15.2, 13.9 (CH<sub>3</sub>). UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm (log  $\epsilon$ ) [Solvens]): 442 (4.017) [Pentan], 430 (4.040) [MeCOOEt], 432 (4.189) [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 430 (4.046) [EtOH], 422 (3.977) [DMF]. FAB-MS  $m/z$  (%): 370 (15) [M]<sup>+</sup>, 230 (100) [M – 5CO]<sup>+</sup>. Analyse: Gef.: C, 53.62; H, 4.96%. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>CrO<sub>6</sub> ber.: C, 55.14; H, 4.90%. Mol.-Gew. 370.32.

### 3.8. (S)-2-Methoxymethyl(N-1-propinyl)pyrrolidin (**6**)

Zu einer Lösung von 25 ml (0.20 mol) (S)-(+)-2-Methoxymethylpyrrolidin in 100 ml Et<sub>2</sub>O werden langsam 10 ml (0.09 mol) Propargylbromid zugetropft. Die dunkelgelbe Reaktionslösung erwärmt sich, und es fällt ein farbloses Salz aus. Die Lösung wird 1 h am Rückfluß erhitzt, auf 0°C gekühlt und der Feststoff abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand destilliert.

Man erhält 11 ml (77% bez. auf Propargylbromid) (S)-2-Methoxymethyl(N-2-propinyl)pyrrolidin als farbloses Öl, Kp. 67°C (bei 17 mbar). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.5–2.0 (m, 4H, Pyrrolidin-H), 2.27 (t,  $J$  = 2.1 Hz, 1H,  $\equiv\text{CH}$ ), 2.65 (dt,  $J$  = 7.2 Hz, 1H, NCH), 2.8–3.1 (m, 2H, Pyrrolidin-H), 3.4 (m, 5H, OCH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>), 3.66 (d,  $J$  = 1.0 Hz, 2H,  $\equiv\text{CCH}_2$ ). Dieses wird unter Rühren zu einer Lösung von 0.58 g KO<sup>t</sup>Bu in 50 ml DMSO gegeben. Die Lösung wird 30 min gerührt und dann acht mal mit jeweils 50 ml eines 1:1-Gemisches aus Et<sub>2</sub>O-Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf –80°C gekühlt und filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird im Vakuum entfernt und der gelbe, ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält **6** als farbloses Öl. Das Produkt enthält jedoch noch ca. 10% DMSO (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt). Ausb. 2.6 g (23% bez. auf (S)-2-Methoxymethyl(N-2-propinyl)pyrrolidin), Kp. 75°C (bei 17 mbar). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.7–2.0 (m, 4H, Pyrrolidin-H), 1.89 (s, 3H,  $\equiv\text{CCH}_3$ ), 3.05 (dt,  $J$  = 7.0 Hz und 7.2 Hz, 1H, NCH), 3.2–3.5 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>, Pyrrolidin-H), 3.38 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.48 (d,  $J$  = 5.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>). FAB-MS  $m/z$  (%): 153 (18) [M]<sup>+</sup>, 108 (100) [M – CH<sub>2</sub>OMe]<sup>+</sup>. C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO, Mol.-Gew. 153.22. Für die nachfolgenden Umsetzungen wird das ca. 10% DMSO enthaltende Produkt ohne weitere Reinigung verwendet.

### 3.9. Pentacarbonyl[3-((S)-2-methoxymethylpyrrolidino)-2-methyl-4,4-diphenyl-cyclobut-2-en-1-yliden]chrom (**7a**)

Eine aus 0.37 g (1.7 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub>, 0.51 g (3.8 mmol) C<sub>8</sub>K und 0.40 ml (1.7 mmol) Diphenylacetylchlorid bereitete Lösung von **1a** in 8.5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei –20°C mit 40 ml Pentan versetzt und dann über Flash-Kieselgel filtriert. Das dunkelgrüne Filtrat wird bei –20°C im Vakuum auf 20 ml eingengt und dann mit 1.5 ml (S)-2-Methoxymethyl(N-1-propinyl)pyrrolidin versetzt und 60 min gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird bei –20°C mit Pentan-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> an Flash-Kieselgel chromatographiert. Die gelbe Zone wird aufgefangen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 5 ml Pentan umkristallisiert. Gelber, flockiger Feststoff. Ausb. 0.32 g (36% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 118°C. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO})$  2046 (m), 1970 (w), 1934 (s), 1929 (s) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *E/Z*-Isomerenmischung (*E/Z*-Verhältnis ca. 21):  $\delta$  = 1.4–2.1 (m, 4H, Pyrrolidin-CH<sub>2</sub>), 2.36 (s, 3H,  $\equiv\text{CCH}_3$ ), 3.0–3.2 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.42 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.49, 3.51 (2 d,  $J$  = 4.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.3 (m, 1H, NCH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 292.5 (C<sub>Carben</sub>), 226.8 (*trans*-CO), 218.6 (*cis*-CO), 165.7 (C2), 153.0 (C3), 140.3, 140.1, 129.5, 129.1, 128.4, 127.4, 127.3 (Ph), 76.4, 73.8, 72.8 (C4, OCH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>), 59.5, 48.3 (NCH, NCH<sub>2</sub>), 27.7, 22.5 (Ring-CH<sub>2</sub>), 14.3 ( $\equiv\text{CCH}_3$ ). UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm

(log  $\epsilon$ ) [Solvens]): 456 (4.369) [Pentan], 430 (4.312) [MeCOOEt], 432 (4.332) [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 430 (4.322) [EtOH], 414 (4.274) [DMF]. EI-MS  $m/z$  (%): 523 (40) [M]<sup>+</sup>, 383 (100) [M – 5CO]<sup>+</sup>. Analyse: Gef.: C, 64.05; H, 4.85; N, 2.69%. C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>CrNO<sub>6</sub> ber.: C, 64.24; H, 4.81; N, 2.68%. Mol.-Gew. 523.50.

3.10. *Pentacarbonyl[3-((S)-2-methoxymethylpyrrolidino)-2-methyl-spiro[5.3]non-2-en-1-yliden]chrom (7b)*

Die Synthese von **7b** erfolgt analog der von **7a**, die Chromatographie jedoch mit Diethylether anstatt Pentan–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Umkristallisation aus 4 ml Pentan ergibt gelbe Kristalle von **7b**. Ausb. 0.20 g (26% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 66 °C. IR (Pentan):  $\nu$ (CO) 2044 (m), 1959 (w), 1932 (s), 1914 (s) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *E/Z*-Isomerengemisch (*E/Z*-Verhältnis ca. 5.5):  $\delta$  = 1.1–1.7 (m, 8H, c-Hex, Pyrrolidin-CH<sub>2</sub>), 1.8–2.3 (m, 6H, c-Hex), 2.15 (s, 3H, =CCH<sub>3</sub>), 3.2–3.4 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.3, 3.4 (2 m, 2H, OCH<sub>3</sub>), 4.2, 4.3 (2 m, NCH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 286.4 (C<sub>Carben</sub>), 226.2 (*trans*-CO), 220.1 (*cis*-CO), 169.9 (C2); und *E*-Isomer:  $\delta$  = 151.8 (C3), 73.7 (C4), 63.7 (NCH), 59.6 (OCH<sub>2</sub>), 51.5 (OCH<sub>3</sub>), 33.5, 33.0, 27.5, 24.5, 23.3, 23.1 (CH<sub>2</sub>), 14.7 (CH<sub>3</sub>); *Z*-Isomer:  $\delta$  = 152.5 (C3), 73.4 (C4), 61.4 (NCH), 59.4 (OCH<sub>2</sub>), 49.0 (OCH<sub>3</sub>), 34.0, 27.0, 23.7, 23.6, 22.2 (CH<sub>2</sub>), 14.7 (CH<sub>3</sub>). UV-Vis ( $\lambda_{\max}$ , nm (log  $\epsilon$ ) [Solvens]): 434 (4.305) [Pentan], 408 (4.261) [MeCOOEt], 410 (4.269) [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 408 (4.261) [EtOH], 396 (4.223) [DMF]. EI-MS  $m/z$  (%): 439 (52) [M]<sup>+</sup>, 299 (100) [M – 5CO]<sup>+</sup>, 165. Analyse: Gef.: C, 57.00; H, 5.76; N, 3.15%. C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>CrNO<sub>6</sub> ber.: C, 57.40; H, 5.73; N, 3.19%. Mol.-Gew. 439.43.

3.11. *Pentacarbonyl[3-((S)-2-methoxymethylpyrrolidino)-2,4,4-trimethyl-cyclobut-2-en-1-yliden]chrom (7c)*

Synthese und Chromatographie von **7c** erfolgen analog **7b**. Mann erhält **7c** als gelbes Öl. 0.13 g (16% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). IR (Pentan):  $\nu$ (CO) 2044 (m), 1962 (w), 1932 (s), 1917 (s) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *E/Z*-Isomerengemisch (*E/Z*-Verhältnis ca. 5): *E*-Isomer:  $\delta$  = 1.32, 1.36 (2 s, CH<sub>3</sub>), 1.5–1.7, 2.0–2.2 (2 m, CH<sub>2</sub>), 2.13 (s, =CCH<sub>3</sub>), 3.38 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.4–3.6 (m, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>), 4.2 (m, br., NCH); *Z*-Isomer:  $\delta$  = 1.35, 1.45 (2 s, CH<sub>3</sub>), 1.5–1.7, 2.0–2.2 (2 m, CH<sub>2</sub>), 2.15 (s, =CCH<sub>3</sub>), 3.37 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.4–3.6 (m, OCH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>), 3.7 (m, br., NCH). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 293.2 (C<sub>Carben</sub>), 226.6 (*trans*-CO), 219.8 (*cis*-CO), 171.7 (C2), 148.5 (C3), 73.4 (C4), 59.6, 59.2, 58.8 (NCH, OCH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>), 48.8 (NCH<sub>2</sub>), 27.5, 24.4, 24.2, 22.8 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 13.8 (=CCH<sub>3</sub>). UV-Vis ( $\lambda_{\max}$ , nm (log  $\epsilon$ ) [Solvens]): 414 (4.080) [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. EI-MS  $m/z$  (%): 399 (55) [M]<sup>+</sup>, 259 (100) [M – 5CO]<sup>+</sup>. Analyse: Gef.: C, 57.37; H, 5.46; N,

3.50%. C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>CrNO<sub>6</sub> ber.: C, 57.14; H, 5.30; N, 3.51%. Mol.-Gew. 399.36.

3.12. *(R)-Methyl(propinyl)(1-phenylethyl)amin (8)*

(*R*)-1-Phenylethylamin wird analog der Vorschrift von Huebner et al. [24] für racemisches 1-Phenylethylamin zu (*R*)-Methyl(phenylethyl)amin methyliert und dann zu (*R*)-Methyl(2-propinyl)(1-phenylethyl)amin umgesetzt. Zu einer Lösung von 0.4 g KO<sup>t</sup>Bu in 50 ml DMSO werden 7 g (0.04 mol) (*R*)-Methyl(1-phenylethyl)amin gegeben und die Lösung 30 min gerührt. Diese wird anschließend acht mal mit jeweils 50 ml eines 1:1-Gemisches aus Et<sub>2</sub>O–Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält ein farbloses Öl. Das Produkt enthält noch ca. 10% DMSO (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt). Ausb. 3.0 g (42% bez. auf (*R*)-Methyl(1-phenylethyl)amin). Kp.: 80 °C/Vak. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.52 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, C(H)CH<sub>3</sub>), 1.90 (s, 3H, =CCH<sub>3</sub>), 2.53 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.82 (q, *J* = 6.9 Hz, 1H, C(H)CH<sub>3</sub>), 7.2–7.4 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). FAB-MS  $m/z$  (%): 173 (25) [M]<sup>+</sup>, 158 (28) [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 105 (100) [M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N, Mol.-Gew. 173.23.

3.13. *Pentacarbonyl[2-methyl-3-{methyl-(R)-(1-phenylethyl)amino}-4,4-diphenyl-cyclobut-2-en-1-yliden]chrom (9a)*

Eine aus 0.87 g (4.0 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub>, 1.2 g (8.9 mmol) C<sub>8</sub>K und 0.94 ml (4.0 mmol) Diphenylacetylchlorid bereitete Lösung von **1a** in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei –20 °C mit 40 ml Pentan versetzt und dann über Flash-Kieselgel filtriert. Das dunkelgrüne Filtrat wird bei –20 °C im Vakuum auf 20 ml eingengt und dann mit 1.5 ml **9** versetzt und 60 min gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird bei –20 °C mit Pentan–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) an Flash-Kieselgel chromatographiert. Die orange Zone wird aufgefangen, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus 20 ml Pentan umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle. Schmp. 135 °C. Ausb. 0.49 g (22% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). IR (Et<sub>2</sub>O):  $\nu$ (CO) 2044 (m), 1967 (w), 1930 (s), 1922 (s) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *E/Z*-Isomerengemisch (*E/Z*-Verhältnis 1:1.75): *E*-Isomer:  $\delta$  = 1.68 (d, *J* = 7.0 Hz, C(H)CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, =CCH<sub>3</sub>), 2.53 (s, NCH<sub>3</sub>), 5.42 (q, *J* = 7.0 Hz, C(H)CH<sub>3</sub>), 7.1–7.5 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); *Z*-Isomer:  $\delta$  = 1.21 (d, *J* = 6.8 Hz, C(H)CH<sub>3</sub>), 2.47 (s, =CCH<sub>3</sub>), 2.91 (s, NCH<sub>3</sub>), 4.89 (q, *J* = 6.8 Hz, C(H)CH<sub>3</sub>), 7.1–7.5 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 293.3 (C<sub>Carben</sub>), 225.8 (*trans*-CO), 218.6 (*cis*-CO), 168.7 (C2, *E*), 168.3 (C2, *Z*), 152.2 (C3, *E*), 149.9 (C3, *Z*), 139.5, 136.0, 130.0, 129.5, 129.2, 129.1, 128.8, 128.5, 128.2, 127.6, 127.4, 126.9, 126.8 (Ph), 73.6 (C4, *E*), 72.9 (C4, *Z*), 57.2 (NCH, *E*), 57.1 (NCH,

Z), 31.4 (CH<sub>3</sub>, *E*), 31.1 (CH<sub>3</sub>, *Z*), 15.1 (=CCH<sub>3</sub>, *Z*), 15.0 (=CCH<sub>3</sub>, *E*). UV–Vis ( $\lambda_{\max}$ , nm (log  $\epsilon$ ) [Solvens]): 460 (4.250) [Pentan], 434 (4.342) [MeCOOEt], 434 (4.367) [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 434 (4.320) [EtOH], 420 (4.312) [DMF]. EI-MS  $m/z$  (%): 543 (10) [M]<sup>+</sup>, 403 (100) [M – 5CO]<sup>+</sup>. Analyse: Gef.: C, 68.65; H, 4.67; N, 2.73%. C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>CrNO<sub>5</sub> ber.: C, 68.50; H, 4.64; N, 2.58%. Mol.-Gew. 543.54.

### 3.14. Pentacarbonyl[(2-methyl-3-{methyl-(*R*)-(1-phenyl-ethyl)amino}-spiro[5.3]non-2-en-1-yliden)chrom (9b)]

Synthese und Chromatographie von **9b** erfolgen analog **9a**. Umkristallisieren aus 15 ml Pentan liefert **9b** als gelbe Kristalle. Ausb. 0.70 g (37% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 112 °C. IR (Pentan):  $\nu$ (CO) (2044 (m), 1960 (vw), 1934 (s), 1929 (s), 1913 (s) cm<sup>-1</sup>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *E/Z*-Isomerengemisch (*E/Z*-Verhältnis ca. 1:2.0):  $\delta$  = 1.3–1.8, 1.9–2.0, 2.1–2.4 (m, c-Hex), 1.71 (d, *J* = 6.9 Hz, C(H)CH<sub>3</sub>, *E*), 1.73 (d, *J* = 7.0 Hz, C(H)CH<sub>3</sub>, *Z*), 2.16 (s, CH<sub>3</sub>, *E*), 2.19 (s, CH<sub>3</sub>, *Z*), 2.85 (s, NCH<sub>3</sub>, *Z*), 2.86 (s, NCH<sub>3</sub>, *E*), 5.30 (q, *J* = 7 Hz, C(H)CH<sub>3</sub>), 7.2–7.5 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 290.9 (C<sub>Carben</sub>), 227.3 (*trans*-CO), 220.1 (*cis*-CO), 174.4 (C2), 150.9 (C3), 136.9, 136.4, 129.3, 128.7, 126.8, 62.8 (C4), 59.5, 57.2 (NCPh), 33.2, 32.9, 32.4, 32.2, 31.7 (NCH<sub>3</sub>), 24.1, 23.8, 23.7, 23.1 (c-Hex), 16.3, 15.6 (C(Ph)CH<sub>3</sub>), 15.4 (=CCH<sub>3</sub>). UV–Vis ( $\lambda_{\max}$ , nm (log  $\epsilon$ ) [Solvens]): 436 (4.347) [Pentan], 410 (4.309) [MeCOOEt], 412 (4.314) [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 412 (4.308) [EtOH], 398 (4.270) [DMF]. MI-MS  $m/z$  (%): 459 (10) [M]<sup>+</sup>, 319 (100) [M – 5CO]<sup>+</sup>, 215 (62) [M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Analyse: Gef.: C, 61.99; H, 5.41; N, 3.12%. C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>NCrO<sub>5</sub> ber.: C, 62.73; H, 5.49; N, 3.05%. Mol.-Gew. 459.46.

### 3.15. Pentacarbonyl[3-{*N*-methyl-(*R*)-(1-phenyl-ethyl)amino}-2,4,4-trimethyl-cyclobut-2-en-1-yliden]chrom (9c)]

Synthese und Chromatographie von **9c** erfolgen analog **9a**. Man erhält **9c** als gelbes Öl. Ausb. 0.33 g (20% bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). IR (Pentan):  $\nu$ (CO) 2044 (m), 1962 (vw), 1932 (s), 1918 (s) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *E/Z*-Isomerengemisch (*E/Z*-Verhältnis ca. 1:1.3): *E*-Isomer:  $\delta$  = 1.41 (s, CH<sub>3</sub>), 1.49 (s, CH<sub>3</sub>), 1.75 (d, *J* = 6.7 Hz, C(H)CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, =CCH<sub>3</sub>), 2.70 (s, NCH<sub>3</sub>), 5.30 (q, *J* = 6.9 Hz, C(H)CH<sub>3</sub>), 7.2–7.4 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); *Z*-Isomer:  $\delta$  = 1.40 (s, CH<sub>3</sub>), 1.57 (s, CH<sub>3</sub>), 1.72 (d, *J* = 6.7 Hz, C(H)CH<sub>3</sub>), 2.25 (s, =CCH<sub>3</sub>), 2.84 (s, NCH<sub>3</sub>), 4.97 (q, *J* = 6.9 Hz, C(H)CH<sub>3</sub>), 7.2–7.4 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *E*-Isomer:  $\delta$  = 295.1 (C<sub>Carben</sub>), 226.5 (*trans*-CO), 219.8 (*cis*-CO), 174.3 (C2), 148.33 (C3), 136.1, 129.2, 128.8, 126.9 (Ph), 59.5 (C4), 57.7 (NCPh), 31.2 (NCH<sub>3</sub>), 25.3, 24.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.1 (C(Ph)CH<sub>3</sub>), 14.6 (=CCH<sub>3</sub>). *Z*-Isomer:  $\delta$  = 294.5

(C<sub>Carben</sub>), 226.4 (*trans*-CO), 219.7 (*cis*-CO), 174.1 (C2), 147.7 (C3), 136.8, 129.3, 128.9, 126.8, 59.3 (C4), 57.1 (NCPh), 30.7 (NCH<sub>3</sub>), 24.7, 24.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 16.2 (C(Ph)CH<sub>3</sub>), 14.8 (=CCH<sub>3</sub>). UV–Vis ( $\lambda_{\max}$ , nm (log  $\epsilon$ ) [Solvens]): 438 (4.393) [Pentan], 412 (4.334) [MeCOOEt], 414 (4.352) [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 414 (4.350) [EtOH], 400 (4.308) [DMF]. EI-MS  $m/z$  (%): 419 (18) [M]<sup>+</sup>, 279 (100) [M – 5CO]. Analyse: Gef.: C, 60.12; H, 5.09; N, 3.68%. C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>CrNO<sub>5</sub> ber.: C, 60.14; H, 5.05; N, 3.34%. Mol.-Gew. 419.40.

### 3.16. Röntgenstrukturanalysen von **2b** und **9b**

**2b**: C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>CrNO<sub>5</sub> (397.4), Kristallgröße 0.2 × 0.2 × 0.2 mm<sup>3</sup> (aus Pentan–CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 30:1 erhalten), triklin, *P* $\bar{1}$ , *a* = 8.983(5), *b* = 9.816(5), *c* = 11.947(6) Å,  $\alpha$  = 111.37(4)°,  $\beta$  = 95.10(4)°,  $\gamma$  = 95.20(4)°, *V* = 968.5(8) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2,  $d_{\text{calc}}$  = 1.363 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ (Mo K $\alpha$ ) = 0.602 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 416; Wyckoff-scan  $4 < 2\theta < 54^\circ$ , Scangeschwindigkeit variabel 2.0–29.3 deg min<sup>-1</sup> in  $\omega$ ;  $\Delta\omega$  = 1.00°, Temp. 239 K, 4508 gesammelte Reflexe, 4232 unabhängige Reflexe, 3233 Reflexe mit  $F > 2.0\sigma(F)$ ; 235 verfeinerte Parameter; *R* = 0.068, *R*<sub>w</sub> = 0.066. Größter Differenzpeak (größtes Differenzloch): +0.61 e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup> (–0.36 e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup>).

**Z-9b**: C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>CrNO<sub>5</sub> (459.5), Kristallgröße 0.5 × 0.5 × 0.5 mm<sup>3</sup> (aus Pentan erhalten), orthorhombisch, *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, *a* = 12.504(2), *b* = 13.129(5), *c* = 14.143(4) Å, *V* = 2321.9(11) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $d_{\text{calc}}$  = 1.314 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$ (Mo K $\alpha$ ) = 0.511 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 960; Wyckoff-scan  $4 < 2\theta < 54^\circ$ , Scangeschwindigkeit variabel 2.0–29.3 deg min<sup>-1</sup> in  $\omega$ ;  $\Delta\omega$  = 0.70°, Temp. 240 K, 2878 gesammelte Reflexe, 2856 unabhängige Reflexe, 2011 Reflexe mit  $F > 2.0\sigma(F)$ ; 280 verfeinerte Parameter; *R* = 0.062, *R*<sub>w</sub> = 0.056. Größter Differenzpeak (größtes Differenzloch): +0.30 e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup> (–0.29 e<sup>-</sup> Å<sup>-3</sup>).

Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten mit einem Siemens R3m/V-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  = 0.71073 Å). Die Strukturen wurden mit Patterson-Methoden unter Verwendung des Programmpakets Siemens SHELXTL PLUS (VMS) gelöst und verfeinert. Die Position der H-Atome wurden in idealisierter Geometrie ( $d_{\text{C-H}}$  = 0.96 Å) berechnet und ihre Koordinaten zusammen mit denen der daran gebundenen C-Atome als 'riding model' verfeinert. Vollständige Listen der Koordinaten und ihrer thermischen Parameter wurden hinterlegt.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-406321 (**2b**) und CSD-406322 (**Z-9b**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### 3.17. Hyper-Rayleigh-Streuungsmessung an **2b**

Die Messungen wurden mit einem Nd:YAG-Laser und einer Wellenlänge von  $\lambda = 1064\text{ nm}$  an Lösungen von **2b** in DMF bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Die niedrigste Konzentration betrug  $7.7 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , die höchste  $38 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Aus der Konzentrationsabhängigkeit des SHG-Signals wurde dann die erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit berechnet. Als Standard wurde *p*-Nitroanilin ( $\beta = 30 \times 10^{-30} \text{ esu}$  [13]) verwendet. Für Details zum experimentellen Aufbau siehe Ref. [25].

### 3.18. Bestimmung der SHG-Intensitäten nach der Kurz-Pulver-Methode

Die von einem Nd:YAG-Laser emittierten Infrarot-Lichtpulse (Q-switch-mode, 674 mJ, 10 ns, 10 Hz) wurden auf die Probe fokussiert. Das beim Auftreffen des Laserstrahls emittierte Licht des Primärstrahls (1064 nm) und der ersten Oberwelle (532 nm) wurde mittels eines Parabolreflektors und einer Sammellinse auf einen Photomultiplier fokussiert. Der Infrarot-Anteil wurde durch ein System von drei Kaltglasfiltern und einem Interferenzfilter ausgefiltert. Um zu vermeiden, daß der energiereiche Primärstrahl direkt auf den Photomultiplier traf, wurde ein Beamblocker zwischengeschaltet. Über einen Streulichtdetektor wurde die Infrarot-Streustrahlung registriert und in einem Mehrkanal-Oszilloskop gegen die im Detektor auftreffende restliche Infrarot-Streustrahlung verrechnet. Über jeweils 32 Meßpunkte wurde für jeden Kanal ein arithmetischer Mittelwert in mV errechnet.

Die kristallinen Cyclobutenylen-Komplexe wurden über verschiedene Standardsiebe nach der Partikelgröße sortiert. Es wurde eine Maschenweite von 0.1 mm ausgewählt, da diese Maschenweite die höchsten Ausbeuten und die homogensten Proben lieferte. Da die Komplexe **2d** und **7a** die Standardsiebe verklebten, mußte in diesen Fällen auf nichtstandardisierte Proben zurückgegriffen werden. Die pulverförmigen Proben einer definierten Korngröße wurden gleichmäßig auf einen Objektträger in einer Dicke von 0.1 mm aufgebracht und mit Hilfe eines Deckglases im Abstand von 0.1 mm vom Objektträger fixiert (Targetfläche: ca.  $55 \text{ mm}^2$ , Auftrefffläche des Primärstrahls:  $18 \text{ mm}^2$ ). Alle Messungen wurden als Vergleichsmessungen gegen Harnstoff durchgeführt. Für jede Korngröße und jede Probe wurde der Quotient  $x = (\text{Meßwert bei } 532 \text{ nm in mV}) / (\text{Meßwert bei } 1064 \text{ nm in mV})$  gebildet, das arithmetische Mittel der  $x$ -Werte mehrerer Meßreihen auf Harnstoff 'normiert' und daraus dann das Vielfache der Harnstoff-Aktivität bestimmt. Die Genauigkeit der so ermittelten Werte beträgt  $\pm 30\%$ .

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

### Literaturverzeichnis

- [1] (a) E.A. Maatta, D.D. Devore, *Angew. Chem.* 100 (1988) 583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 569. (b) M.H. Chisholm, *Angew. Chem.* 103 (1991) 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 673. (c) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* 104 (1992) 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 1101. (d) W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* 105 (1993) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 923. (e) H. Lang, *Angew. Chem.* 106 (1994) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 547. (f) U.H.F. Bunz, *Angew. Chem.* 108 (1996) 1047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 969. (g) M.J. Irwin, G. Jia, N.C. Payne, R.J. Puddephatt, *Organometallics* 15 (1996) 51 und dort zitierte Literatur.
- [2] (a) J.S. Schumm, D.L. Pearson, J.M. Tour, *Angew. Chem.* 106 (1994) 1445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 1360. (b) T. Bartik, B. Bartik, M. Brady, R. Dembinski, J.A. Gladysz, *Angew. Chem.* 108 (1996) 467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 414.
- [3] (a) D.W. Bruce, D. O'Hare (Red.), *Inorganic Materials*, Wiley, Chichester, 1992. (b) P. Wisian-Neilson, H.R. Allcock, K.J. Wynne (Red.), *Inorganic and Organometallic Polymers II: Advanced Materials and Intermediates*, ACS Symp. Ser. 572, American Chemical Society, Washington, DC, 1994.
- [4] H. Fischer, O. Podschadly, A. Früh, C. Troll, R. Stumpf, A. Schlageter, *Chem. Ber.* 125 (1992) 2667.
- [5] H. Fischer, H.-P. Volkland, A. Früh, R. Stumpf, *J. Organomet. Chem.* 491 (1995) 267.
- [6] H. Fischer, C.C. Karl, G. Roth, *Chem. Ber.* 129 (1996) 615.
- [7] H. Fischer, F. Leroux, G. Roth, R. Stumpf, *Organometallics* 15 (1996) 3723.
- [8] M.A. Schwindt, T. Lejon, L.S. Hegedus, *Organometallics* 9 (1990) 2814.
- [9] B.E. Boland, S.A. Fam, R.P. Hughes, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) C29.
- [10] E.O. Fischer, H.J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* 131 (1977) 57.
- [11] U. Schubert in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss (Red.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 73 ff.
- [12] F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*: (1987) S1.
- [13] M. Stähelin, D.M. Burland, J.E. Rice, *Chem. Phys. Lett.* 191 (1992) 245.
- [14] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [15] D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Prep. Proced. Int.* 17 (1985) 1.
- [16] S.K. Kurtz, T.T. Perry, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 3798.
- [17] B.J. Coe, C.J. Jones, J.A. McCleverty, D. Bloor, P.V. Kolinsky, R.J. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 1485.
- [18] B.J. Coe, C.J. Jones, J.A. McCleverty, *Polyhedron* 13 (1994) 2117.
- [19] (a) C.C. Frazier, M.A. Harvey, M.P. Cockerham, H.M. Hand, E.A. Chauchard, C.H. Lee, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 5703. (b) H.S. Nalwa, *Appl. Organomet. Chem.* 5 (1991) 349. (c) B.J. Coe, C.J. Jones, J.A. McCleverty, D. Bloor, P.V. Kolinsky, R.J. Jones, *Polyhedron* 13 (1994) 2107. (d) A.R. Dias, M.H. Garcia,

- J.C. Rodrigues, M.L.H. Green, S.M. Kuebler, J. Organomet. Chem. 475 (1994) 241. (e) B.J. Coe, C.J. Jones, J.A. McCleverty, D. Bloor, C. Cross, J. Organomet. Chem. 464 (1994) 225. (f) S.A. O'Reilly, P.S. White, J.L. Templeton, Chem. Mater. 8 (1996) 93.
- [20] M.L.H. Green, S.R. Marder, M.E. Thompson, J.A. Bandy, D. Bloor, P.V. Kolinsky, R.J. Jones, Nature 330 (1987) 360.
- [21] Organikum, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin, 16. Auflage, 1986.
- [22] R. van der Heiden, L. Brandsma, Synthesis (1987) 76.
- [23] W.M. Stalick, R.N. Hazlett, R.E. Morris, Synthesis (1988) 287.
- [24] C.F. Huebner, E.M. Donoghue, A.J. Plummer, P.A. Furness, J. Med. Chem. 9 (1966) 830.
- [25] K. Clays, A. Persoons, Rev. Sci. Instrum. 63 (1992) 3285.