

1-Metalla-1,3,5-triene und 1-Metalla-1,3-dien-5-ine von Chrom und Wolfram durch Insertion von Alkinen in M=C- bzw. C=C-Bindungen von 1-Metalla-1,3-dienen bzw. 1-Metalla-1-en-2-inen

Rudolf Aumann^{*a}, Heinrich Heinen^a, Peter Hinterding^a, Norbert Sträter^{*b} und Bernt Krebs^{*b}

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

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster^b,
Corrensstraße 36, W-4400 Münster

Eingegangen am 6. November 1990

Key Words: Carbene complexes of chromium and tungsten / 1-Metalla-1,3,5-trienes / 1-Metalla-1,3-dien-5-yne / Insertion of alkynes into M=C and C=C bonds / [2 + 2] Cycloaddition reactions of carbene complexes and alkynes

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 51¹⁾. – 1-Metalla-1,3,5-trienes and 1-Metalla-1,3-dien-5-yne of Chromium and Tungsten by Insertion of Alkinen into M=C and C=C Bonds of 1-Metalla-1,3-dienes and 1-Metalla-1-en-3-yne, respectively

1-Metalla-1,3,5-trienes $L_nM=C(NEt_2)-C(Me)=C(OEt)-CH=CHPh$ (**3**, **4**) and $L_nM=C(OEt)-CH=C(NEt_2)-C(Me)=CHPh$ (**5**), $L_nM=Cr(CO)_5$ (**a**), $W(CO)_5$ (**b**)) are obtained for the first time from the corresponding 1-metalla-1,3-dienes $L_nM=C(OEt)-CH=CHPh$ (**1a, b**) under very mild conditions by the insertion of the electron-rich alkyne $Et_2N-C\equiv C-Me$ (**2**) into the M=C and the C=C bonds, respectively, of **1**. The chelate

complex $L_n-\bar{W}=C(OEt)-CH=C(NEt_2)-C(Me)=CHPh$ (**6b**) and the cyclobutene carbene complex **7b** are isolated as minor side products. 1-Metalla-1,3-dien-5-yne $L_nM=C(NEt_2)-C(Me)=C(OEt)-C\equiv CPh$ (**9, 10**), $L_nM=Cr(CO)_5$ (**a**), $W(CO)_5$ (**b**)) are formed with high regio- and stereoselectivity on insertion of **2** into the M=C bonds of 1-metalla-1-en-3-yne **8**. X-ray data are given for the tungsten complex **3b**.

1-Metalla-1,3-diene $M=C-C=C$, 1-Metalla-1-en-3-ine $M=C-C\equiv C$, 1-Metalla-1,3,5-triene $M=C-C=C-C=C$ und 1-Metalla-1,3-dien-5-ine $M=C-C=C-C\equiv C$ gehören zur Gruppe der Carbenkomplexe. Sie besitzen alternierende 4- π - bzw. 6- π -Elektronensysteme, die als solche in Reaktionen der Verbindungen einbezogen werden. Die von uns vorgeschlagene Klassifizierung weist auf strukturelle Gemeinsamkeiten dieser Verbindungen hin, die durch die allgemeinere Bezeichnung „Carbenkomplex“ nicht zum Ausdruck kommen. Reaktionen solcher Systeme wurden bisher nur vereinzelt und lediglich von 1-Metalla-1,3-dienen untersucht. Letztere sind leicht zugänglich²⁾ und ermöglichen unkonventionell verlaufende Cyclisierungen zu carbocyclischen und N-heterocyclischen Verbindungen³⁾.

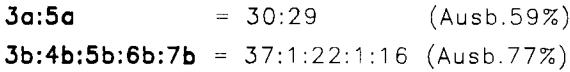
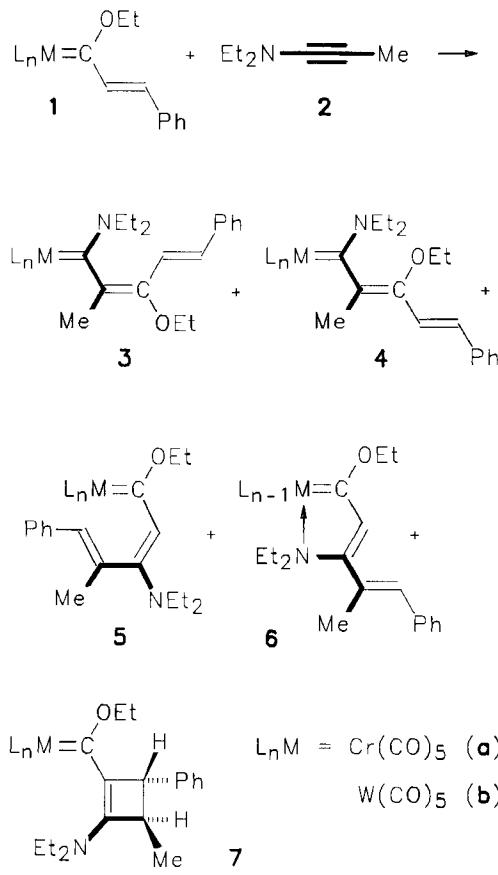
Wir berichten hier über ein effizientes Verfahren zur Vinyllogisierung von 1-Metalla-1,3-dienen **1** und 1-Metalla-1-en-3-inen **8** durch Insertion elektronenreicher Alkinen in M=C- bzw. (erstmal) auch in C=C-Bindungen solcher Verbindungen. In beiden Fällen entstehen aus alternierenden 4- π - alternierende 6- π -Elektronensysteme. Zwar sind [4 + 2]-Cycloadditionen von 1,3-Dienen oder 1,3-Dipolen^{2a,5)}, nicht jedoch [2 + 2]-Additionen von Alkinen an C=C-Bindungen von **1** bekannt. Letztere werden rasch

an die M=C⁴⁾, nicht aber an die C=C-Bindungen addiert. Daher lassen sich aus dem 1-Chromadien **1a** mit *nicht-polarisierten* Alkinen durch Insertion an der Cr=C-Bindung in mehrstufigen Reaktionssequenzen Cyclohexadienone⁶⁾ [unter Abspaltung von Cr(CO)₆] herstellen. *Elektronenreiche* Alkine hingegen bilden mit **1** bei 0°C keine Cyclohexadienone, sondern 1-Metalla-1,3,5-triene **3–6** (isolierte Gesamtausbeuten 59 bzw. 78%, Tab. 1), in denen die Konfigurationen **3** und **5** bei weitem überwiegen. Man kann den Verlauf dieser Reaktion aus dem Substitutionsmuster sowie den relativen Konfigurationen von Haupt- und Nebenprodukten plausibel rekonstruieren.

1-Metalla-1,3,5-triene, die nach unserem Verfahren leicht erhalten werden, sind als „nicht-klassische“ Synthese-Bausteine von Interesse. Wir fanden, daß sie bereits unter milden Bedingungen spontan zu Cyclopentadienen^{3e)} cyclisieren. Schema 2 zeigt eine hierfür typische Reaktionssequenz, in der **3** bei 20°C zunächst zu einem zwitterionischen (kristallographisch charakterisierten) Cyclopentadien-Komplex isomerisiert. Aus diesem wird der Cyclopentadien-Ligand beim Erwärmen freigesetzt und nachfolgend z. B. zu einem Cyclopentenon-Derivat hydrolysiert^{3e)}. Die Darstellung von Cyclopentadienen gemäß der von uns angegebenen Reaktionssequenz aus 1-Metalla-1,3-dienen $L_nM=C-C=C$ und Alkinen über 1-Metalla-1,3,5-triene ist von anderer Seite bisher noch nicht beschrieben worden.

¹⁾ Kristallstruktur-Analyse.

Schema 1. 1-Metalla-1,3,5-triene **3–6** aus 1-Metalla-1,3-dienen **1** und dem elektronenreichen Alkin **2**



Strukturzuordnung von 3 – 7

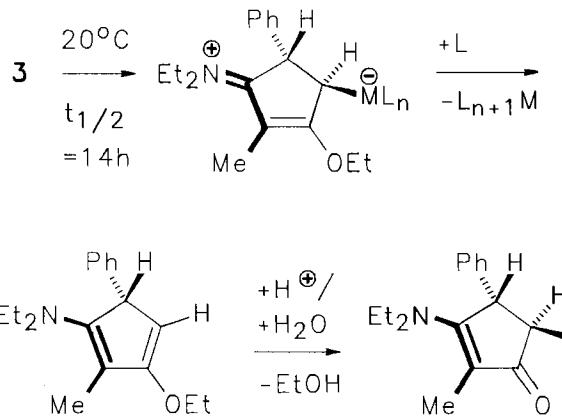
Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 1-Ethoxycarben-Komplexe 5–7 zeigen Signale der OCH_2 -Gruppen bei vergleichsweise tiefem Feld (in C_6D_6 bei $\delta = 4.45$ –4.62). Dadurch lassen

Tab. 1. ^{13}C -NMR- δ -Werte für $\text{M}=\text{C}$ (in C_6D_6), $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen (in Hexan) mit Intensitäten in Klammern und isolierte Ausbcuten λ von 3–7 und **9**, **10** bei Umsetzung in Petrolether [a: $\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$, b: $\text{W}(\text{CO})_5$]

¹³ C δ(M=C)			IR ν(C≡O) [cm ⁻¹] (%)			A (%)
3a	271.5	2052.3 (13)	1967.4 (3)	1932.7 (100)	1919.2 (33)	29
5a	282.9	2048.4 (20)		1926.9 (100)		30
9a	270.1	2052.3 (13)	1969.3 (5)	1932.7 (100)	1915.3 (50)	69
10a	^{a)}	2052.3 (13)	1969.3 (5)	1936.5 (100)	1930.7 (98)	1915.3 (60)
11a	^{a)}	2048.4 (20)		1928.8 (100)		2
3b	253.5	2061.9 (15)	1967.4 (4)	1932.7 (100)	1917.2 (44)	22
4b	^{a)}	2060.0 (15)	1967.4 (4)	1930.7 (100)	1917.2 (50)	2
5b	267.2	2056.1 (13)		1925.0 (100)		37
6b	^{a)}	2025.3 (50)		1938.5 (100)	1930.7 (90)	1892.2 (70)
7b	266.4	2058.0 (20)	1969.3 (9)	1930.7 (100)		16
9b	251.7	2061.9 (13)	1967.4 (5)	1930.7 (100)	1915.3 (50)	73
10b	^{a)}	2060.0 (15)	1967.4 (5)	1934.6 (95)	1928.8 (100)	1913.4 (60)

a) Nicht ermittelt.

Schema 2. Cyclopentadien-Derivate durch (spontan ablaufende) thermische Cyclisierung von 1-Metalla-1,3,5-trienen 3



sich 1-Ethoxy- leicht von 1-Aminocarben-Komplexen **3**, **4** unterscheiden. Für die Strukturzuordnung hilfreich sind ferner die Lage der ^{13}C -NMR-Signale der $\text{M}=\text{C}$ -Einheiten sowie die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingungsfrequenzen im IR-Spektrum (Tab. 1)^{2b}. $^3J = 16$ Hz ist charakteristisch für die *trans*-Konfiguration der $\text{CH}=\text{CH}$ -Einheit von **3** und **4**. In **5** beträgt die „W-Kopplung“ zwischen der 4-CH_3 -Gruppe und 5-H $^4J = 1.3$ Hz. Weder bei **5** noch bei **6** ist eine 5J -Kopplung zwischen 2-H und 5-H erkennbar. Der Cyclobutenring von **7** ist durch eine $\text{H}-\text{C}-\text{CH}_3$ -Einheit ($^3J = 6.9$ Hz) und eine *trans*-Anordnung der Ringprotonen ($^3J = 1.2$ Hz) charakterisiert. Der $\text{C}=\text{C}(\text{OEt})$ -Bindung von **3b** ordnen wir die (*E*)-Konfiguration zu, da das ^1H -NMR-Signal der 2-CH_3 -Gruppe bei tieferem Feld auftritt als beim (*Z*)-Isomer **4b**^{2b} und ein positiver ^1H -NOE-Effekt zwischen 2-CH_3 - und OCH_2 beobachtet wird. Die (*E*)-Konfiguration von **3b** wurde schließlich durch eine Kristallstruktur-Analyse der Verbindung bestätigt.

Die Konfiguration von **5b** folgt aus ^1H -NOE-Messungen, wobei die Bestrahlung von 2-H eine Intensitätszunahme des Signals von NCH_2 um 10% und von NCH_2CH_3 um 3% bewirkt. Die Signalintensität von 2,6-H in Ph nimmt um 9% zu bei Bestrahlung von 5-H, um 3% bei Bestrahlung

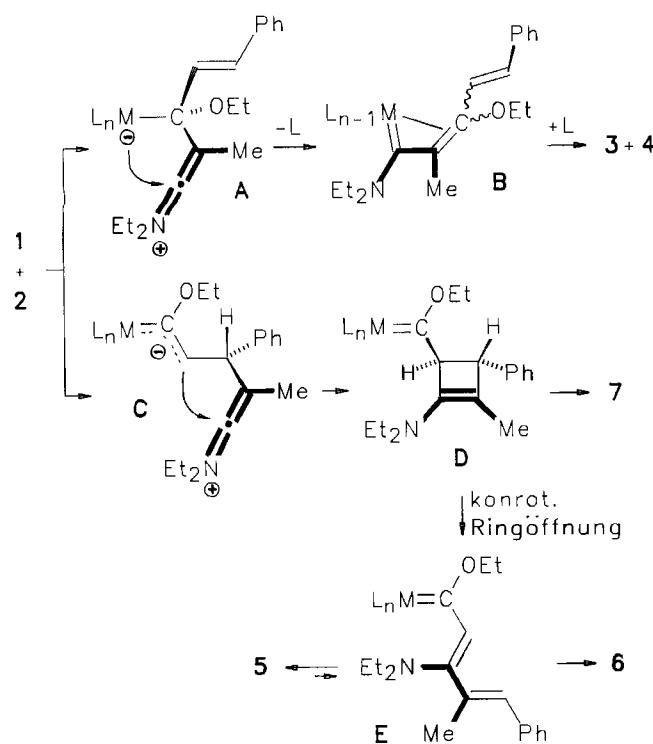
von 4-CH_3 . Für den Chelatring von **6b** sprechen Lage und Aufspaltungsmuster der $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ -Frequenzen der $\text{W}(\text{CO})_4$ -Einheit im IR-Spektrum.

Entstehung der Komplexe 3–7

Die Komplexe **3**–**7** lassen sich in zwei Gruppen einteilen: in 1-Aminocarben- und 1-Ethoxycarben-Komplexe. Beide Verbindungsklassen entstehen offensichtlich nebeneinander. Man erhält bei Umsetzung von **1** mit **2** (abweichend von den *isolierten* Ausbeuten, Tab. 1) in Petrolether ein Produktverhältnis **3b**:**5b** = ca. 1:1 (laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gesamten Reaktionsansatzes), bei Umsetzung in THF jedoch **3b**:**5b** = ca. 1:2. Der deutliche Einfluß der Lösungsmittel-Polarität auf die Produktverteilung legt die Annahme nahe, daß das Konkurrenzverhältnis durch die Ausbildung zwitterionischer Zwischenstufen kontrolliert wird. Diese könnten z.B. die Strukturen **A** und **C** aufweisen und durch miteinander konkurrierende 1,2- bzw. 1,4-Additionen von **2** an **1** entstanden sein (Schema 3). Aus **A** ist über Zwischenstufen **B** zwangsläufig die Bildung von **3** und **4** denkbar. Das Isomerenverhältnis der 1-Aminocarben-Komplexe **3b**:**4b** beträgt 37:1, wobei erwartungsgemäß das (*E*)-Isomer^{2b)} überwiegt.

Die Strukturen der Produkte **5**–**7** lassen sich am besten deuten, wenn man davon ausgeht, daß **C** zunächst den Vierring **D** bildet. Einen Hinweis hierauf liefert Verbindung **7**, die durch (katalysierte) 1,3-Wasserstoffwanderung aus **D** entstanden sein könnte. Rascher als die Isomerisierung von **D** zu **7** tritt offensichtlich eine (konrotatorische) elektrocyclische Ringöffnung zu **E** ein. **E** weist (*Z*)-Konfiguration an

Schema 3. Zwischenstufen der Addition des elektronenreichen Alkins **2** an 1-Metalla-1,3-diene **1**

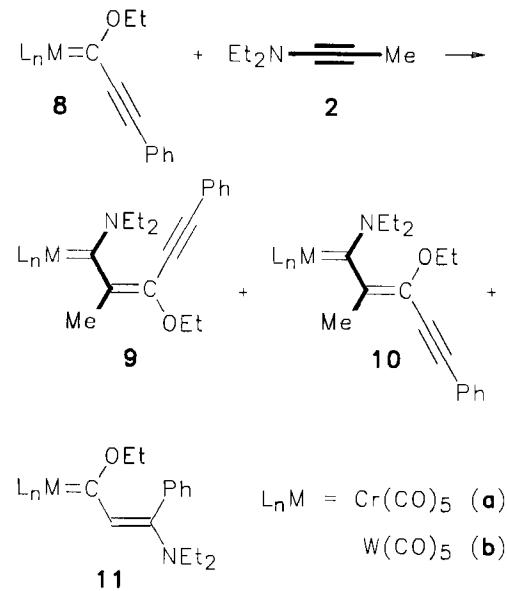


der C-2–C-3-Bindung auf. Diese Doppelbindung ist jedoch nicht konfigurationsstabil^{2b)}. Entsprechend wird **E** nur zu geringem Teil (unter Konfigurationserhaltung) in den Chelat-Komplex **6** umgewandelt, wohingegen unter (*Z*)/(*E*)-Isomerisierung das Metallatrien **5** als Hauptprodukt gebildet wird.

1-Metalla-1,3-dien-5-ine **9** und **10**

Wesentlich selektiver als 1-Metalla-1,3-diene **1** addieren 1-Metalla-1-en-3-ine **8** das elektronenreiche Alkin **2** ausschließlich an der $\text{M}=\text{C}$ -Bindung zu 1-Aminocarben-Komplexen **9** und **10**. Dabei überwiegt die Bildung von (*E*)-Isomeren **9a,b** bei weitem (Schema 4, Tab. 1). Die Konfigurationszuordnung stützt sich auf 2D- $^1\text{H-NOE}$ -Messungen an **9b**, aus denen die räumliche Nachbarschaft von 2- CH_3 - und 3- OCH_2 -Gruppen klar hervorgeht. Als Vorstufen von **9** und **10** kommen Zwischenstufen vom Typ **A** in Betracht (Schema 3). Erwartungsgemäß wird **2** nicht an die Dreifachbindung von **8** addiert, da Allen-artige Vorstufen vom Typ **C** energetisch wenig begünstigt sind. Die Herkunft der in geringer Menge auftretenden Nebenprodukte **11** ist nicht geklärt. Deren Strukturzuordnung erfolgte in Anlehnung Lit.^{2b)}.

Schema 4. 1-Metalla-1,3-dien-5-ine **9** und **10** durch selektive Insertion des elektronenreichen Alkins **2** in die $\text{M}=\text{C}$ -Bindungen von 1-Metalla-1-en-3-inen **8**



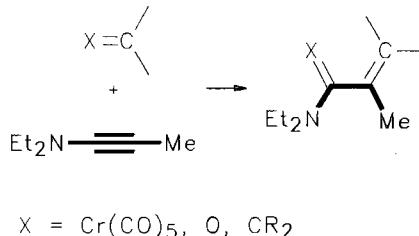
$$9\text{a:}10\text{a:}11\text{a} = 69:2:2 \text{ (Gesamtausb. 73\%)}$$

$$9\text{b:}10\text{b:}11\text{b} = 73:3:3 \text{ (Gesamtausb. 79\%)}$$

Im Gegensatz zu 1-Metalla-1,3-dienen sind 1-Metalla-1,3,5-triene bisher nur selten in Substanz gefaßt worden⁷⁾. Schema 5 zeigt das zur Darstellung solcher Verbindungen von uns angewandte Bauprinzip in allgemeiner Form. Demnach läßt sich durch Insertion eines elektronenreichen Alkins **2** in eine Bindung $\text{C}=\text{X}$ mit recht unterschiedlichen funktionellen Gruppen [$\text{X} = \text{Cr}(\text{CO})_5$ ⁴⁾, $\text{W}(\text{CO})_5$, O ^{8,9)},

CR_2 ⁸⁾] und unter milden Bedingungen eine Kettenverlängerung um zwei Kohlenstoffatome erreichen.

Schema 5. Prinzip zur Kettenverlängerung um zwei Kohlenstoffatome durch Insertion der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des elektronenreichen Alkins **2** in eine Bindung $\text{C}=\text{X}$



Kristallstrukturanalyse von **3b**

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **3b** mit den Atombezeichnungen. Abb. 2 gibt ein stereoskopisches Bild der Molekülkonfiguration wieder. **3b** enthält zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Interessanterweise sind diese spiralförmig in einer kristallographisch jedoch nicht vorhandenen Pseudo- 2_1 -Symmetrie angeordnet. Atomkoordinaten, Bindungsabstände und -winkel finden sich in Tab. 2, 3.

Tab. 4 enthält einige nach Lit.¹⁰⁾ berechnete Torsionswinkel. Die $\text{C} - \text{W} - \text{C}$ -Bindungswinkel liegen alle bei 90° , lediglich $\text{C}(16)$ ist durch sterische Wechselwirkung um 10° (bzw. 13°) aus der Ebene der äquatorialen Carbonylgruppen

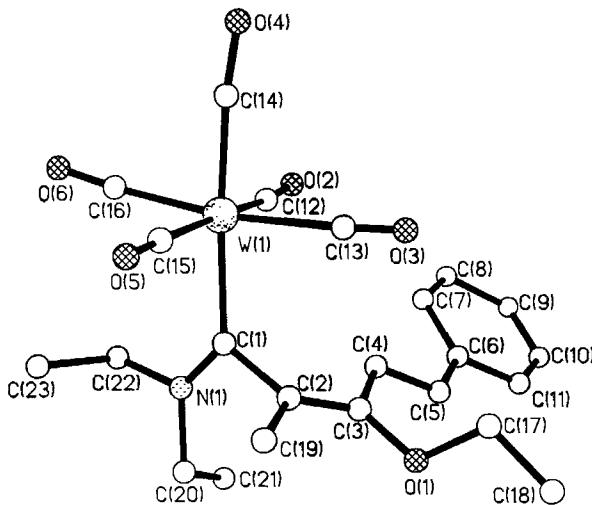


Abb. 1. Molekülstruktur von **3b**

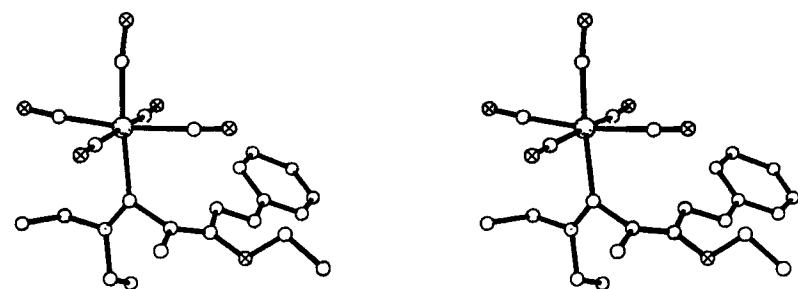


Abb. 2. Stereoskopisches Bild der Molekülstruktur von **3b**

verdrängt. Die Atome $\text{C}(2)$ und $\text{N}(1)$ sind auf Grund von sterischen Effekten und Einflüssen der Kristallpackung um einen Interplanarwinkel von 16° (bzw. 20°) gestaffelt bezüglich der äquatorialen Carbonylliganden angeordnet. Demgegenüber liegen alle Atome an der $\text{N}(1)-\text{C}(1)$ -Bindung fast coplanar, um eine starke π -Wechselwirkung des Stickstoffs zum Carben-C(1) zu ermöglichen. Während der Phenylring und die konjugierten Doppelbindungen über $\text{C}(2), \text{C}(3), \text{C}(4), \text{C}(5)$ praktisch eine Ebene bilden, beträgt der Torsionswinkel $\text{W}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$ aus sterischen Gründen -92° (bzw. -90°), so daß keine Konjugation der $\text{W}(1)-\text{C}(1)$ -Doppelbindung vorhanden ist. Die Bildungslängen des konjugierten Doppelbindungssystems entsprechen den zu erwartenden Werten. Lediglich die $\text{C}(4)-\text{C}(5)$ -Bindung weicht mit 141 bzw. 123 pm stark vom Erwartungswert 134 pm ab. Wenn jedoch über beide Moleküle gemittelt wird, ergibt sich ein Wert von 132 pm.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

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-Experimente bzw. Breitband-, DEPT- und „Gated-decoupling“-Messungen). — IR: Digilab FTS 45. — MS: Finnigan MAT 312. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer-240-Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100. — Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alu-Folien Kieselgel 60 F 254. — Petroletherfraktion: 40–60°C. R_f -Werte beziehen sich auf DC-Tests.

Pentacarbonyl[(2E,4E)-1-(diethylamino)-3-ethoxy-2-methyl-5-phenyl-2,4-pentadienyliden]chrom (3a) und Pentacarbonyl[(2E,4E)-3-(diethylamino)-1-ethoxy-4-methyl-5-phenyl-2,4-pentadienyliden]chrom (5a): Zu 704 mg (2.00 mmol) **1a**⁷⁾ in 2 ml Petrolether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei -20°C unter lebhaftem Rühren 222 mg (2.00 mmol) **2** in 2 ml Cyclohexan. Beim Aufwärmen auf 0°C tritt eine Farbänderung von tiefrot nach orange ein. Anhand eines DC-Tests läßt sich zeigen, daß **1a** ($R_f = 0.7$, Petrolether/Dichlormethan 4:1) vollständig verbraucht ist. Die Aufarbeitung muß zügig erfolgen, da die Komplexe thermolabil sind. Man gewinnt die Komplexe durch (sehr) rasche Chromatographie bei -20°C oder (mit besseren Ausbeuten) durch fraktionierende Kristallisation. Bei der Chromatographie an Kieselgel (Säule 30 × 2 cm, bei -20°C) eluiert man mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) zunächst eine gelbe Zone mit **5a** ($R_f = 0.4$, Petrolether/Dichlormethan 4:1, gelbe Kristalle aus Petrolether bei -78°C , 195 mg, 21%, Schmp. 72°C, Zers.) und anschließend mit Petrolether/Dichlormethan (2:1) eine schwachgelbe Fraktion mit **3a** ($R_f = 0.2$, Petrolether/Dichlormethan 4:1, gelbe Kristalle aus

Tab. 2. Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren aller Nicht-Wasserstoffatome in **3b**. U_{eq} : Berechnet als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
Molekül 1				
W(1)	0.04316(7)	0.57342(6)	0.09579(7)	0.0514(4)
C(1)	0.091(1)	0.600(1)	-0.001(2)	0.05(1)
C(2)	0.038(1)	0.657(2)	-0.047(1)	0.04(1)
C(3)	-0.015(1)	0.617(1)	-0.087(1)	0.04(1)
C(4)	-0.027(2)	0.509(1)	-0.087(2)	0.06(1)
C(5)	-0.074(2)	0.474(2)	-0.138(2)	0.06(1)
C(6)	-0.092(2)	0.372(2)	-0.142(1)	0.06(1)
C(7)	-0.069(2)	0.300(2)	-0.099(2)	0.08(2)
C(8)	-0.092(2)	0.211(2)	-0.109(2)	0.09(2)
C(9)	-0.143(2)	0.184(2)	-0.166(2)	0.09(2)
C(10)	-0.163(2)	0.252(2)	-0.204(1)	0.05(1)
C(11)	-0.141(2)	0.345(2)	-0.194(1)	0.07(1)
C(12)	0.022(2)	0.440(2)	0.068(2)	0.07(2)
C(13)	-0.075(2)	0.614(2)	0.061(2)	0.07(1)
C(14)	-0.008(2)	0.554(2)	0.179(2)	0.08(2)
C(15)	0.074(2)	0.711(2)	0.121(2)	0.08(2)
C(16)	0.145(2)	0.531(2)	0.139(1)	0.06(1)
C(17)	-0.144(2)	0.691(2)	-0.111(1)	0.06(1)
C(18)	-0.180(2)	0.718(2)	-0.171(2)	0.08(2)
C(19)	0.050(1)	0.767(2)	-0.041(1)	0.06(1)
C(20)	0.191(2)	0.601(2)	-0.096(2)	0.08(2)
C(21)	0.181(2)	0.513(2)	-0.141(2)	0.07(1)
C(22)	0.227(2)	0.524(2)	-0.001(2)	0.07(1)
C(23)	0.286(2)	0.599(2)	0.032(1)	0.08(1)
N(1)	0.161(1)	0.578(1)	-0.031(1)	0.07(1)
O(1)	-0.059(1)	0.672(1)	-0.127(1)	0.06(1)
O(2)	0.006(1)	0.359(1)	0.056(1)	0.10(1)
O(3)	-0.134(1)	0.634(2)	0.047(1)	0.10(1)
O(4)	-0.048(2)	0.545(1)	0.229(1)	0.12(1)
O(5)	0.090(2)	0.786(1)	0.133(1)	0.13(2)
O(6)	0.198(2)	0.509(2)	0.166(2)	0.11(2)
Molekül 2				
W(A1)	0.21216(7)	0.08182(6)	0.00000(0)	0.0557(4)
C(A1)	0.154(2)	0.103(1)	0.098(1)	0.05(1)
C(A2)	0.204(2)	0.164(2)	0.141(1)	0.05(1)
C(A3)	0.260(2)	0.124(2)	0.178(2)	0.06(1)
C(A4)	0.276(2)	0.020(2)	0.184(1)	0.04(1)
C(A5)	0.317(2)	-0.018(2)	0.225(1)	0.05(1)
C(A6)	0.346(2)	-0.119(2)	0.230(1)	0.06(1)
C(A7)	0.324(2)	-0.179(2)	0.181(2)	0.07(2)
C(A8)	0.352(2)	-0.278(2)	0.183(1)	0.09(2)
C(A9)	0.396(2)	-0.309(2)	0.234(2)	0.09(2)
C(A10)	0.424(2)	-0.244(2)	0.277(2)	0.09(2)
C(A11)	0.391(1)	-0.148(2)	0.282(1)	0.05(1)
C(A12)	0.237(2)	-0.058(2)	0.022(1)	0.06(1)
C(A13)	0.320(2)	0.119(2)	0.036(2)	0.07(1)
C(A14)	0.273(3)	0.065(2)	-0.085(2)	0.10(2)
C(A15)	0.185(2)	0.219(2)	-0.023(1)	0.05(1)
C(A16)	0.111(2)	0.040(2)	-0.058(2)	0.10(2)
C(A17)	0.381(2)	0.202(2)	0.210(2)	0.08(2)
C(A18)	0.420(2)	0.233(3)	0.271(2)	0.11(2)
C(A19)	0.189(2)	0.267(1)	0.137(1)	0.06(1)
C(A20)	0.058(2)	0.098(2)	0.183(1)	0.06(1)
C(A21)	0.075(3)	0.008(2)	0.222(2)	0.07(1)
C(A22)	0.027(2)	0.019(2)	0.077(1)	0.05(1)
C(A23)	-0.032(2)	0.091(2)	0.052(2)	0.10(2)
N(A1)	0.084(1)	0.073(1)	0.117(1)	0.05(1)
O(A1)	0.297(1)	0.1797(10)	0.224(1)	0.06(1)
O(A2)	0.245(2)	-0.134(1)	0.028(1)	0.11(1)
O(A3)	0.387(1)	0.141(2)	0.049(1)	0.10(1)
O(A4)	0.305(2)	0.049(2)	-0.127(1)	0.16(2)
O(A5)	0.165(1)	0.291(1)	-0.037(1)	0.09(1)
O(A6)	0.062(2)	0.017(2)	-0.088(2)	0.10(1)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Winkel [Grad] in **3b**

	Molekül 1	Molekül 2	Mittelwert
W(1) - C(1)	2.24(3)	2.32(3)	2.28
W(1) - C(12)	2.01(2)	2.07(3)	2.04
W(1) - C(13)	2.17(4)	2.02(3)	2.10
W(1) - C(14)	2.00(4)	2.08(4)	2.04
W(1) - C(15)	2.09(3)	2.05(3)	2.07
W(1) - C(16)	2.01(3)	2.16(4)	2.09
C(1) - C(2)	1.54(4)	1.51(4)	1.53
C(2) - C(3)	1.34(4)	1.35(4)	1.35
C(3) - C(4)	1.54(3)	1.50(3)	1.52
C(4) - C(5)	1.41(5)	1.23(4)	1.32
C(1) - N(1)	1.36(3)	1.31(3)	1.34
C(3) - O(1)	1.36(3)	1.39(3)	1.38
C(12) - W(1) - C(1)	87(1)	90(1)	89
C(13) - W(1) - C(1)	88(1)	89(1)	102
C(14) - W(1) - C(1)	175(1)	176(1)	176
C(15) - W(1) - C(1)	90(1)	90(1)	90
C(16) - W(1) - C(1)	100(1)	103(1)	89
W(1) - C(1) - C(2)	118(2)	114(2)	116
W(1) - C(1) - N(1)	134(2)	128(2)	131
N(1) - C(1) - C(2)	108(3)	119(2)	114
C(1) - C(2) - C(3)	124(2)	120(2)	122
C(2) - C(3) - C(4)	121(2)	126(3)	124
C(2) - C(3) - O(1)	120(2)	118(2)	119
C(4) - C(3) - O(1)	119(2)	115(2)	117
C(3) - C(4) - C(5)	115(3)	126(3)	121
C(4) - C(5) - C(6)	120(3)	129(3)	125
O(1) - C(17) - C(18)	104(2)	107(3)	106
C(1) - N(1) - C(20)	132(2)	118(2)	125
C(22) - N(1) - C(20)	105(2)	119(2)	112
C(3) - O(1) - C(17)	118(2)	114(2)	116

Tab. 4. Ausgewählte Torsionswinkel [Grad] in **3b**

Winkel	Molekül 1	Molekül 2
C(13)-W(1)-C(1)-C(2)	16	20
W(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-92	-90
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-170	-166
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	2	0
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	89	94
C(2)-C(3)-O(1)-C(17)	-102	-108
W(1)-C(1)-N(1)-C(22)	1	-1
W(1)-C(1)-N(1)-C(20)	-177	-179

Ether/Petrolether 1:20 bei -78°C , 230 mg, 25%, Schmp. 68°C , Zers.). Zur Erzielung höherer Ausbeuten an **5a** wird der Reaktionsansatz bei -20°C mit einem Impfkrystall von **5a** versetzt. Bei -20°C scheiden sich in 15 h 270 mg (29%) reines **5a** in säulenförmigen Kristallen ab. Aus der Mutterlauge lassen sich bei -20°C durch Impfen mit **3a** 275 mg (30%) pilzförmige Kristalle von **3a** gewinnen.

3a: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.35-7.25, 7.15-7.05, 7.05-6.95$ (2:2:1; „d“, „t“, „t“; C_6H_5); 6.62 (1H, d, $^3J = 16$ Hz, 4-H), 6.24 (1H, d, $^3J = 16$ Hz, 5-H), 3.90-3.60 (4H, m, NCH_2 und OCH_2); 3.02 (2H, „q“, 1-NCH₂), 1.84 (3H, s, 2-CH₃); 1.24 (3H, t, CH₃ OEt); 1.06, 0.67 (je 3H, je t, je CH₃ NET₂). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 271.5$ ($\text{Cr}=\text{C}$), 223.5 und 218.4 [1:4, *trans*- und *cis*-CO Cr(CO)₄]; 139.4, 137.4, 136.9 (C-2, -3, iC C_6H_5); 129.1, 128.0, 127.6, 126.9, 122.0 (2:1:1:2:1, C-2 bis -6 C_6H_5 , C-5, C-6); 67.0 (OCH_2); 53.3, 48.5 (2 NCH₂); 15.8, 15.0, 13.8, 13.3 (je CH₃; 2-CH₃, NET₂ und OEt). $-\text{IR}$ (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2052.3$ (13), 1967.4 (3), 1932.7 (100), 1919.2 (33) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. $-\text{MS}$ (70 eV): m/z (%), M[⊕] fehlt, 407 (16), 379 (4), 351 (14), 323 (26), 271 (20), 52 (100).

5a: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.30-7.15$ und $7.15-7.05$ (2H und 3H, je m, C_6H_5), 6.39 (1H, s, 2-H), 6.07 (1H, q, $^4J = 1.3$ Hz, 5-H),

4.48 (2H, dq, diastereotope OCH_2), 3.30–2.70 (4H, bei 20°C dynamisch verbreitert, 2 NCH_2), 1.86 (3H, d, $^4J = 1.3$ Hz, 4- CH_3), 1.10 und 0.85 (je 3H, dynamisch verbreitert, je CH_3 NET_2), 0.99 (3H, t, CH_3 OEt). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 282.9$ ($\text{Cr}=\text{C}$); 225.1 und 220.4 [1:4, *trans*- und *cis*-CO $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 159.7 (C-3); 137.2, 134.9 (1:1, C-4 und *i*-C C_6H_5); 129.7, 129.2, 128.7, 128.0 (2:2:1:1, C-5 und C-2 bis -6 C_6H_5), 116.3 (C-2), 74.2 (OCH_2); 46.8 und 45.0 (je NCH_2), 18.8 (4- CH_3); 15.7, 14.6, 11.7 (1:1:1, je CH_3 von OEt und 2 NET_2). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2048.4$ (20), 1926.9 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 463 (3) [M^\oplus], 435 (2), 407 (10), 379 (6), 351 (16), 323 (38), 271 (40), 256 (37), 52 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{CrNO}_6$ (463.5) Ber. C 59.61 H 5.44 N 3.02

3a: Gef. C 59.80 H 5.69 N 3.10

5a: Gef. C 59.54 H 5.52 N 2.99

Pentacarbonyl[(2E,4E)-1-(diethylamino)-3-ethoxy-2-methyl-5-phenyl-2,4-pentadienyliden]wolfram (3b), Pentacarbonyl[(2Z,4E)-1-(diethylamino)-3-ethoxy-2-methyl-5-phenyl-2,4-pentadienyliden]wolfram (4b), Pentacarbonyl[(2E,4E)-3-(diethylamino)-1-ethoxy-4-methyl-5-phenyl-2,4-pentadienyliden]wolfram (5b), Tetracarbonyl[(2Z,4E)-3-(diethylamino)-1-ethoxy-4-methyl-5-phenyl-2,4-pentadienyliden-N]wolfram (6b) und Pentacarbonyl[ethoxy[2-(diethylamino)-trans-3-methyl-4-phenyl-1-cyclobuten-1-yl]methylen]wolfram (7b): 968 mg (2.00 mmol) **1b**⁷⁾ werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß in 2 ml Cyclohexan suspendiert. Unter lebhaftem Rühren tropft man dazu im Kältebad (kurz vor dem Festwerden des Reaktionsmediums!) bei -20°C 222 mg (2.00 mmol) **2** in 2 ml Cyclohexan. Beim Aufwärmen auf 0°C wird der zunächst rote Reaktionsansatz orange. Anhand eines DC-Tests lässt sich zeigen, daß **1b** ($R_f = 0.7$, Petrolether/Dichlormethan 4:1) vollständig verbraucht ist. Man chromatographiert sofort und zügig (da **3b** und **5b** sich sonst weiter umwandeln) an Kieselgel (Säule 30 \times 2 cm). Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) zunächst eine gelbe Mischfraktion ($R_f = 0.3$, Petrolether/Dichlormethan 4:1) aus **5b** (gelbe Kristalle aus Petrolether bei -78°C , 270 mg, 22%, Schmp. 82°C, Zers.), **7b** (gelbe Kristalle aus Ether/Petrolether 1:20 bei -78°C , 93 mg, 16%, Schmp. 109°C), **6b** (rote Kristalle aus Petrolether bei -78°C , 4 mg, 1%, Schmp. 86°C) und **4b** (gelbe Kristalle aus Petrolether bei -78°C , 8 mg, 2%, Schmp. 97°C). Anschließend wird (ebenfalls zügig!) eine schwachgelbe Fraktion mit **3b** ($R_f = 0.2$, Petrolether/Dichlormethan 4:1, gelbe Kristalle aus Ether/Petrolether 1:20 bei -78°C , 437 mg, 37%, Schmp. 83°C) eluiert. Aus der ersten Mischfraktion lassen sich die einzelnen Komponenten durch erneute Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ether (6:1) rein gewinnen. Nach einem gelben Vorlauf (mit einem durch Isomerisierung von **3b** entstandenen Komplex, $R_f = 0.40$) erhält man **6b** ($R_f = 0.35$), **4b** ($R_f = 0.30$), **3b** ($R_f = 0.25$) und **7b** ($R_f = 0.20$). Das Produktverhältnis **5b**:**3b** hängt deutlich von der Polarität des Reaktionsmediums ab und beträgt laut ^1H -NMR-Spektrum vor der Aufarbeitung für Cyclohexan ca. 1:1, für THF ca. 2:1.

3b: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.42$, 7.11, 6.95 (2H, 2H, 1H; „d“, „t“, „t“, C_6H_5); 6.79 (1H, d, $^3J = 16$ Hz, 5-H), 6.48 (1H, d, $^3J = 16$ Hz, 4-H); 3.72 und 3.45 (3:1, je m, diastereotope NCH_2 und OCH_2); 2.88 (2H, m, diastereotope NCH_2), 1.84 (3H, s, 2- CH_3); 1.23 (3H, t, CH_3 OEt); 0.90, 0.50 (je 3H, je t, 2 CH_3 NET_2). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 253.5$ ($\text{W}=\text{C}$), 202.8 und 199.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO $\text{W}(\text{CO})_5$, $^1J(\text{W}=\text{C}) = 125$ Hz]; 140.3, 137.4, 137.1 (je 1C; C-2, C-3, *i*C C_6H_5); 129.1, 128.0, 127.1, 126.9, 122.1 (2:1:1:2:1; C-2 bis -6 C_6H_5 , C-5, C-6); 67.3 (OCH_2); 55.5, 46.9 (je 1C, je NCH_2); 15.8, 14.8, 13.7, 13.3 (je 1C, CH_3 von 2- CH_3 , 2 NET_2 , OEt). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2061.9$ (15), 1967.4 (4), 1932.7 (100), 1917.2 (44) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV), ^{184}W : m/z (%) = 595 (10) [M^\oplus], 539

(11), 511 (21), 483 (8), 455 (14), 271 (20), 242 (40), 214 (50), 69 (100), 57 (100).

4b: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.28$, 7.15, 7.05 (2H, 2H, 1H; „d“, „t“, „t“, C_6H_5); 6.79 (1H, d, $^3J = 16$ Hz, 5H), 6.55 (1H, d, $^3J = 16$ Hz, 4-H); 3.75, 3.65, 3.55 (1H, 2H, 1H; je m, 2 diastereotope NCH_2); 3.15 und 2.80 (je 1H, je m, diastereotope OCH_2), 1.70 (3H, s, 2- CH_3); 1.20 (3H, t, CH_3 von OEt); 0.95, 0.65 (je 3H, je t, 2 CH_3 von NET_2). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2060.0$ (15), 1967.4 (4), 1930.7 (100), 1917.2 (50) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV), ^{184}W : m/z (%) = 595 (10) [M^\oplus], 539 (10), 511 (12), 483 (8), 271 (10) [Ligand], 242 (20), 214 (30), 69 (100), 57 (100).

5b: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.20$ –7.00 (5H, m, C_6H_5), 6.64 (1H, s, 2-H), 6.00 (1H, q, $^4J = 1.3$ Hz, 5-H), 4.45 (2H, q, OCH_2); 3.00, 2.80, 2.60 (1H, 2H, 1H; jeweils dynamisch stark verbreitert; 2 NCH_2), 1.72 (3H, d, $^4J = 1.3$ Hz, 4- CH_3), 0.95 und 0.55 (je 3H, jeweils verbreitert, 2 CH_3 , NET_2), 0.89 (3H, t, CH_3 OEt). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 267.2$ ($\text{W}=\text{C}$); 206.6 und 204.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO $\text{W}(\text{CO})_5$, $^1J(\text{W}=\text{C}) = 127$ Hz], 160.1 (C-3); 136.5, 134.0 (1:1, C-4 und *i*-C C_6H_5); 128.7, 128.3, 128.0, 127.4 (2:2:1:1, C-5 und C-2 bis -6 C_6H_5); 118.9 (C-2), 76.8 (OCH_2); 45.6 und 44.2 (je NCH_2), 18.3 (4- CH_3); 15.2, 14.1, 11.4 (1:1:1, je CH_3 von OEt und 2 NET_2). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2056.1$ (13), 1925.0 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV), ^{184}W : m/z (%) = 595 (6) [M^\oplus], 567 (3), 539 (16), 511 (16), 483 (13), 455 (20), 271 (57), 228 (64), 57 (100).

6b: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.50$, 7.30, 6.95 (2H, 2H, 1H; „d“, „t“, „t“, C_6H_5), 6.15 (1H, s, 2-H), 4.90 (1H, s, 5-H), 4.50 (2H, m, diastereotope OCH_2); 2.65 (3H, s, 4- CH_3), 2.50 (4H, „s“ dynamisch stark verbreitert, 2 NCH_2), 1.20 (3H, t, CH_3 OEt), 0.55 (6H, „s“ breit, 2 CH_3 NET_2). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2025.3$ (50), 1938.5 (100), 1930.7 (90), 1892.2 (70) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV), ^{184}W : m/z (%) = 567 (12) [M^\oplus], 539 (18), 511 (22), 509 (25), 483 (25), 455 (30), 427 (20), 55 (100).

7b: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.42$, 7.28, 7.12 (2H, 2H, 1H; „d“, „t“, „t“, C_6H_5); 4.62 (2H, m, diastereotope OCH_2), 4.03 (1H, d, $^3J = 1.2$ Hz, $\text{CH}-\text{Ph}$), 3.20 und 2.43 (je 2H, je „s“, jeweils dynamisch stark verbreitert, 2 NCH_2), 1.92 (1H, qd, $^3J = 6.9$ und 1.2 Hz, $\text{CH}-\text{Me}$), 1.15 (3H, t, CH_3 OEt), 1.00 (3H, d, CHCH_3), 0.75 und 0.55 (je 3H, je „s“, jeweils dynamisch stark verbreitert, 2 CH_3 NET_2). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 266.4$ ($\text{W}=\text{C}$), 202.8 und 199.6 [1:5, $^1J(\text{W}=\text{C}) = 127$ Hz, *trans*- und *cis*-CO, $\text{W}(\text{CO})_5$], 161.7 (C- NET_2), 145.4 (*i*-C C_6H_5); 129.0, 127.2, 127.1 (2:2:1, C-2 bis -6 C_6H_5); 125.8 (C-2), 76.0 (OCH_2), 53.4 ($\text{CH}-\text{Ph}$), 48.6 ($\text{CH}-\text{Me}$), 46.4 und 45.6 (1:1, je breit, 2 NCH_2), 17.7 ($\text{CH}-\text{CH}_3$), 15.6 (CH_3 OEt), 13.6 und 12.7 (je CH_3 NET_2). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2058.0$ (20), 1969.3 (10), 1930.7 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV), ^{184}W : m/z (%) = 595 (20) [M^\oplus], 567 (10), 511 (12), 483 (10), 455 (8), 69 (100), 57 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{W}$ (595.3) Ber. C 46.41 H 4.23 N 2.35

3b: Gef. C 46.59 H 4.25 N 2.34

4b: Gef. C 46.58 H 4.24 N 2.41

5b: Gef. C 46.28 H 4.14 N 2.39

7b: Gef. C 46.63 H 4.18 N 2.46

Kristallstrukturanalyse von 3b: 2 Moleküle befinden sich in der asymmetrischen Einheit. Dies führt zu 62 zu verfeinernden Nicht-Wasserstoffatomen. Auf Grund der starken Streukraft von Wolfram und der relativ großen Zahl der insgesamt zu verfeinernden Atome konnten die leichten Atome neben Wolfram nur mit vergleichsweise großen Standardfehlern lokalisiert werden. So sind die Lägeparameter der Wolframatome um zwei Zehnerpotenzen genauer bestimmt worden als die der Leichtatome. Dies erklärt die relativ großen Fehler der Bindungslängen und Bindungswinkel und die teilweise großen Unterschiede zwischen beiden Molekülen in der

asymmetrischen Einheit. Letztere deuten wir als nicht-signifikant. Mit 538 Parametern wurden alle Nicht-Wasserstoffatome bis auf C(A2), C(A4), C(6), C(A21) anisotrop verfeinert.

Daten zur Kristallstrukturanalyse: C₂₃H₂₅NO₆W (3b), Molmasse 595.3, Kristallgröße 0.3 × 0.3 × 0.01 mm, $a = 16.536(3)$, $b = 14.137(3)$, $c = 21.349(4)$ Å, $V = 4990.7$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.58$ g cm⁻³, $\mu = 4.76$ mm⁻¹, $\lambda = 0.71073$ Å, $F(000) = 2336$, Raumgruppe $Pca2_1$, $Z = 8$, Siemens-R3-Diffraktometer, Meßmethode ω -Scan, Mo-K α -Strahlung, $(\sin \Theta / \lambda)_{\text{max}} = 0.64$, 5418 gemessene Reflexe (+h, +k, +l), 5024 unabhängige Reflexe, davon 2909 beobachtete Reflexe [$I \geq 1.96\sigma(I)$], 538 verfeinerte Parameter, empirische Absorptionskorrektur: ψ -Scan für 3 Reflexe, Lösung der Struktur mit der Pattersonmethode, Programmsystem SHELXTL PLUS, Positionen der H-Atome nicht lokalisiert, $R = 0.053$, $R_w = 0.042$, $w = (\sigma^2(F) + 0.0001 \cdot F^2)^{-1}$, maximale Restelektronendichte $0.949 \cdot 10^{-6}$ e pm⁻³.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54993, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Pentacarbonyl[(2E)-1-(diethylamino)-3-ethoxy-2-methyl-5-phenyl-2-penten-4-inyliden]chrom (9a), Pentacarbonyl[(2Z)-1-(diethylamino)-3-ethoxy-2-methyl-5-phenyl-2-penten-4-inyliden]chrom (10a) und Pentacarbonyl[(2E)-1-ethoxy-3-(diethylamino)-3-phenyl-propenyliden]chrom (11a): Zu 350 g (1.00 mmol) 8a in 1 ml Petrolether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei -20°C unter lebhaftem Röhren 111 mg (1.00 mmol) 2 in 3 ml Cyclohexan. Beim Aufwärmen auf 0°C tritt eine Farbänderung von rotviolettblau nach dunkelgelb ein. Anhand eines DC-Tests lässt sich zeigen, daß 8a ($R_f = 0.7$, Petrolether/Dichlormethan 4:1) vollständig verbraucht ist. Man gewinnt die Komplexe durch (rasche) Chromatographie an Kieselgel (Säule 30 × 2 cm). Mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) erhält man eine gelbe Mischzone aus etwa gleichen Anteilen 10a und 11a ($R_f = 0.3$, Petrolether/Dichlormethan 4:1, ca. 50 mg Rohprodukt), anschließend mit Dichlormethan das (blaßgelbe) Hauptprodukt 9a ($R_f = 0.2$, Petrolether/Dichlormethan 4:1, 500 mg als öliges Rohprodukt, gelbe Kristalle aus Petrolether bei -78°C, 430 mg, 73%, Schmp. 58°C, Zers.). Die Mischfraktion aus 10a und 11a lässt sich an Kieselgel (Säule 30 × 2 cm) mit Petrolether/Ether (6:1) trennen; 10a: $R_f = 0.4$; gelbe Kristalle aus Petrolether bei -78°C, 20 mg, 3%, Schmp. 88°C; 11a: $R_f = 0.3$; gelbe Kristalle aus Petrolether bei -78°C, 10 mg, 3%, Schmp. 120°C.

9a: ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 7.45$ und 7.00 (2:3; „d“, m; C₆H₅); 4.10, 3.95, 3.70, 3.55 (je 1H, je m, diastereotope NCH₂ und OCH₂); 2.98 (2H, m, diastereotope NCH₂), 1.90 (3H, s, 2-CH₃); 1.20 (3H, t, CH₃ OEt); 0.96, 0.67 (je 3H, je t, je CH₃ NET₂). - ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 270.1$ (Cr=C), 223.4 und 217.4 [1:4, trans- und cis-CO Cr(CO)₅]; 137.7, 124.2, 122.3 (C-2, C-3, iC C₆H₅); 131.2, 128.6, 128.3 (2:1:2, C-2 bis -6 C₆H₅); 98.8 und 82.7 (C-4 und C-5); 64.9 (OCH₂); 53.3, 48.5 (2 NCH₂); 15.3, 14.9, 13.7 (1:1:2, je CH₃; 2-CH₃, 2 NET₂ und OEt). - IR (Hexan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu} = 2052.3$ (13), 1969.3 (5), 1932.7 (100), 1915.3 (50) [v(C≡O)]. - MS (70 eV): m/z (%) = 461 (8) [M⁺], 433 (6), 405 (10), 377 (14), 349 (14), 321 (40) [M⁺ - 5 CO], 249 (40), 220 (26), 51 (100).

C₂₃H₂₃CrNO₆ (461.5) Ber. C 59.87 H 5.02 N 3.04
Gef. C 59.98 H 5.07 N 3.07

10a: ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 7.35$ und 6.95 (2:3; „d“, m; C₆H₅); 4.05, 4.00, 3.80, 3.40 (je 1H, je m, diastereotope NCH₂ und OCH₂); 2.96 und 2.66 (je 1H, je m, diastereotope NCH₂), 2.00 (3H, s, 2-CH₃); 1.20 (3H, t, CH₃ OEt); 0.96, 0.66 (je 3H, je t, je CH₃ NET₂).

- IR (Hexan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu} = 2052.3$ (13), 1969.3 (5), 1936.5 (100), 1930.7 (98), 1915.3 (60) [v(C≡O)]. - MS (70 eV): m/z (%) = 462 (5) [M⁺ + 1], 461 (8) [M⁺], 433 (6), 405 (12), 377 (15), 349 (20), 321 (40) [M⁺ - 5 CO], 293 (20), 275 (18), 249 (50), 220 (26), 51 (100).

11a: ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 7.00$ und 6.70 (3:2; m, „d“; C₆H₅); 6.70 (1H, s, 2-H), 4.30 (2H, q, OCH₂), 2.90 und 2.22 (je 2H, je m, diastereotope NCH₂); 1.00 und 0.40 (je 3H, dynamisch verbreitert, je CH₃ NET₂), 0.50 (3H, t, CH₃ OEt). - IR (Hexan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu} = 2048.4$ (20), 1928.8 (100) [v(C≡O)]. - MS (70 eV): m/z (%) = 423 (8) [M⁺], 395 (12), 339 (10), 311 (18), 283 (20) [M⁺ - 5 CO], 186 (60), 123 (60), 115 (50), 51 (100).

Pentacarbonyl[(2E)-1-(diethylamino)-3-ethoxy-2-methyl-5-phenyl-2-penten-4-inyliden]wolfram (9b), Pentacarbonyl[(2Z)-1-(diethylamino)-3-ethoxy-2-methyl-5-phenyl-2-penten-4-inyliden]wolfram (10b) und Pentacarbonyl[(2E)-1-ethoxy-3-(diethylamino)-3-phenyl-propenyliden]wolfram (11b): Zu 482 mg (1.00 mmol) 8b in 1 ml Petrolether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei -20°C unter lebhaftem Röhren 111 mg (1.00 mmol) 2 in 3 ml Cyclohexan. Beim Aufwärmen auf 0°C wird die zunächst rotviolette Lösung dunkelgelb. Der DC-Test auf 8b ist negativ. Man gewinnt die Komplexe durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 30 × 2 cm). Mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) erhält man eine gelbe Mischzone aus etwa gleichen Anteilen 10b und 11b ($R_f = 0.3$, Petrolether/Dichlormethan 4:1, ca. 50 mg Rohprodukt), anschließend mit Dichlormethan das (blaßgelbe) Hauptprodukt 9b ($R_f = 0.2$, Petrolether/Dichlormethan 4:1, 500 mg als öliges Rohprodukt, gelbe Kristalle aus Petrolether bei -78°C, 430 mg, 73%, Schmp. 58°C, Zers.). Die Mischfraktion aus 10b und 11b lässt sich an Kieselgel (Säule 30 × 2 cm) mit Petrolether/Ether (6:1) trennen; 10b: $R_f = 0.4$; gelbe Kristalle aus Petrolether bei -78°C, 20 mg, 3%, Schmp. 88°C; 11b: $R_f = 0.3$; gelbe Kristalle aus Petrolether bei -78°C, 10 mg, 3%, Schmp. 120°C.

9b: ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 7.45$ und 7.00 (2:3; „d“, m; C₆H₅); 4.10 und 3.95 (je 1H, je m, diastereotope OCH₂); 3.69 und 3.63 sowie 3.03 und 3.00 (je 1H, je m, 2 diastereotope NCH₂), 1.92 (3H, s, 2-CH₃); 1.21 (3H, t, CH₃ OEt); 0.98, 0.69 (je 3H, je t, je CH₃ NET₂). - ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 251.7$ [W=C, ¹J(¹⁸³W-¹³C) = 94 Hz], 202.8 und 198.3 [1:4, trans- und cis-CO W(CO)₅, ¹J(¹⁸³W-¹³C) = 126 bzw. 127 Hz]; 137.7, 124.7, 122.1 (C-2, C-3, iC C₆H₅); 131.0, 128.6, 128.2 (2:1:2, C-2 bis -6 C₆H₅); 98.8 und 82.4 (C-4 und C-5); 64.9 (OCH₂); 55.5, 46.9 (2 NCH₂); 15.2, 14.6, 13.7 (1:1:2, je CH₃; 2-CH₃, 2 NET₂ und OEt). - IR (Hexan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu} = 2061.9$ (13), 1967.4 (5), 1930.7 (100), 1915.3 (50) [v(C≡O)]. - MS (70 eV), ¹⁸⁴W: m/z (%) = 593 (20) [M⁺], 565 (15), 537 (10), 509 (60), 453 (100), 226 (80).

C₂₃H₂₃NO₆W (593.3) Ber. C 46.56 H 3.91 N 2.36
Gef. C 46.33 H 3.90 N 2.39

10b: ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 7.40$ und 6.95 (2:3; „d“, m; C₆H₅); 4.05 und 4.03 (je 1H, je m, diastereotope OCH₂); 3.75 und 3.40 sowie 2.98 und 2.72 (je 1H, je m, 2 diastereotope NCH₂), 2.00 (3H, s, 2-CH₃); 1.20 (3H, t, CH₃ OEt); 0.94, 0.62 (je 3H, je t, je CH₃ NET₂). - IR (Hexan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu} = 2060.0$ (15), 1967.4 (5), 1934.6 (95), 1928.8 (100), 1913.4 (60) [v(C≡O)]. - MS (70 eV), ¹⁸⁴W: m/z (%) = 593 (20) [M⁺], 565 (10), 537 (12), 509 (70), 453 (100).

11b: ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 7.00$ und 6.69 (3:2; m, „d“; C₆H₅); 6.78 (1H, s, 2-H), 4.12 (2H, q, OCH₂), 2.88 und 2.20 (je 2H, je m, diastereotope NCH₂); 0.95 und 0.35 (je 3H, dynamisch verbreitert, je CH₃ NET₂), 0.50 (3H, t, CH₃ OEt). - IR (Hexan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu} = 2056.1$ (20), 1925.0 (100) [v(C≡O)]. - MS (70 eV), ¹⁸⁴W: m/z (%) = 553.3 (5) [M⁺], 527 (5), 471 (10), 57 (100).

C₂₀H₂₁NO₆W (555.3) Ber. C 43.27 H 3.81 N 2.52
Gef. C 43.66 H 3.96 N 2.59

CAS-Registry-Nummern

1a: 104267-43-8 / **1b:** 108032-86-6 / **2:** 4231-35-0 / **3a:** 132205-42-6 / **3b:** 132205-37-9 / **4b:** 132295-73-9 / **5a:** 132205-43-7 / **5b:** 132205-38-0 / **6b:** 132205-39-1 / **7b:** 132205-40-4 / **8a:** 36009-07-1 / **8b:** 36009-08-2 / **9a:** 132339-01-6 / **9b:** 131540-00-6 / **10a:** 132205-44-8 / **10b:** 131614-55-6 / **11a:** 132205-45-9 / **11b:** 132205-41-5

- ¹⁾ 50. Mitteilung: R. Aumann und P. Hinterding, *Chem. Ber.* **124** (1991) 213.
- ²⁾ Zusammenstellung von Darstellungsverfahren: ^{2a)} W. D. Wulff, *Adv. Met.-Org. Chem.* **1989**, 209; W. D. Wulff, W. E. Bauta, R. W. Kaesler, P. J. Lankford, R. A. Miller, Ch. K. Murray, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3642. — ^{2b)} R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **123** (1990) 611. — ^{2c)} R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **120** (1989) 365 und **123** (1990) 2047. — ^{2d)} R. Aumann, J. Schröder, H. Heinen, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1369.
- ³⁾ Zusammenstellung von Reaktionstypen: ^{3a)} Siche Lit. ^{2a)}. — ^{3b)} R. Aumann, P. Hinterding, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1847. — ^{3c)} R. Aumann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1456. — ^{3d)} V. Dragisich, C. K. Murray, B. P. Warner, W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1251. — ^{3e)} R. Aumann, H. Heinen, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ⁴⁾ K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **87** (1975) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 644; *ibid.* **96** (1984) 573; *ibid.* **23** (1984) 587; K. H. Dötz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **99** (1975) 309; *Chem. Ber.* **109** (1976) 2026; K. H. Dötz, I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.* **132** (1977) 115.
- ⁵⁾ W. D. Wulff, R. W. Kaesler, G. A. Peterson, P. C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1060; W. D. Wulff, D. C. Yang, *ibid.* **105** (1983) 6726; **106** (1984) 7565; W. D. Wulff, P. C. Tang, K.-S. Chan, J. S. McCallum, D. C. Yang, S. R. Gilbertson, *Tetrahedron* **41** (1985) 5813; K.-H. Dötz, W. Kuhn, G. Müller, B. Huber, H. G. Alt, *Angew. Chem.* **98** (1986) 826; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 812.
- ⁶⁾ K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **87** (1975) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 644. — P. C. Tang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1132.
- ⁷⁾ Einige Beispiele für Komplexe dieses Typs mit den Metallen Chrom: C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **77** (1974) 345; R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 537; R. Aumann, J. Schröder, *ibid.* **123** (1990) 2053; C. K. Murray, D. C. Yang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5660. — Molybdän: C. W. Rees, E. v. Angerer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 420. — Wolfram und Eisen: N. T. Allison, Y. Kawada, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5224; P. E. Riley, R. E. Davis, N. T. Allison, W. M. Jones, *ibid.* **102** (1980) 2458; F. J. Manganiello, M. D. Radcliffe, W. M. Jones, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) 273.
- ⁸⁾ J. Ficini, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1427; R. Fuks, H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **103** (1970) 564; **103** (1970) 573.
- ⁹⁾ R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 605.
- ¹⁰⁾ F. H. Allen, D. Rogers, *Acta Cryst., Sect. A*, **25** (1969) 1326.

[366/90]