

Erste Carbenkomplexe (M = Cr, W) mit Kohlenhydrat-Substituenten

Rudolf Aumann

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

Eingegangen am 10. Juni 1992

Key Words: Carbene complexes of carbohydrate derivatives / Vinylcarbene chromium and tungsten complexes / α -D-Mannofuranosides, 2,3:5,6-di-*O*-isopropylidene-, of carbene complexes / α -D-Allofuranosides, 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidene-, of carbene complexes / α -D-Glucufuranosides, 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidene-, of carbene complexes / 1,2-Propadienyliden tungsten complex

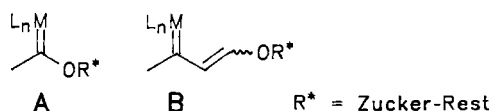
Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 62^[1]. – First Carbene Complexes (M = Cr, W) with Carbohydrate Substituents

The first examples of transition metal carbene complexes of carbohydrate derivatives are described: 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-glucufuranose (**2a**), 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidene- α -D-allofuranose (**2b**), and 2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranose (**2c**) add regiospecifically at C-3 of alkynylcarbene complexes $L_nM=C(OEt)-C\equiv CPh$ 1 [$L_nM = Cr(CO)_5$ (**a**),

$W(CO)_5$ (**b**)] to give vinylcarbene complexes $L_nM=C(OEt)-CH=C(Ph)-O(sugar)$ (*E/Z*)-**3a–g** in good to excellent yields. As a minor side reaction the alkynyl carbene complex $(CO)_5W=C(OEt)-C\equiv CPh$ (**1b**) isomerises to give the 1,2-propadienylidene complex $(CO)_5W=C=C=C(OEt)C_6H_5$ (**4b**).

Zu den wichtigsten funktionellen Gruppen der organischen Chemie zählen die Carbonylgruppen. M,C-Doppelbindungen von Übergangsmetall-Carbenkomplexen reagieren (topologisch) ähnlich wie organische Carbonylgruppen. Zusätzlich jedoch sind bei diesen weitreichende und graduelle Reaktivitätsabstufungen möglich durch Variation der Metallreste: der Carbenkohlenstoff kann elektrophil, in anderen Fällen auch nucleophil reagieren. Darüber hinaus lassen sich in M,C-Doppelbindungen ungesättigte Substrate (Alkine, Alkene, Isocyanide, Kohlenmonoxid) insertieren. Dies kann sowohl unter Erhaltung als auch unter Änderung der Carben-Funktionalität geschehen. Somit besteht eine große Vielfalt von Folgereaktionen. Schließlich sollten (wie an organische Carbonylgruppen, so auch) an prochirale M,C-Doppelbindungen durch Einführung optisch aktiver Steuerliganden Additionen unter diastereoselektiver Seitendifferenzierung möglich sein. Wir haben uns in diesem Zusammenhang mit der Gewinnung von Enantiomeren-reinen 1-Alkoxy-carben- und vinylog 3-Alkoxy-carben-Komplexen vom Typ A bzw. B befaßt (Schema 1).

Schema 1. 1-Alkoxy- und vinyloge 3-Alkoxy-carben-Derivate mit Kohlenhydraten als multichiralen Induktoren



Da Kohlenhydrate in großer Vielfalt aus dem „chiral pool“ zur Verfügung stehen, haben wir Carbenkomplexe [$L_nM = Cr(CO)_5$, $W(CO)_5$] von Kohlenhydrat-Derivaten

hergestellt. Wir berichten hier über Prototypen der Substanzklasse B.

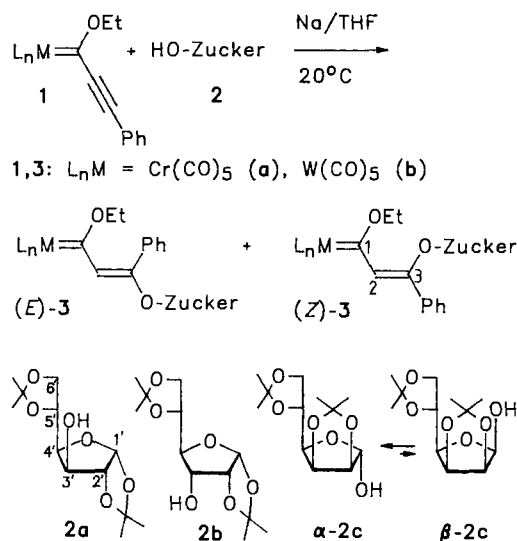
Carbenkomplexe von Kohlenhydrat-Derivaten

Carbenkomplexe 3 (= Typ B) lassen sich besonders einfach durch Addition einer OH-Funktion eines Zuckers an die Dreifachbindung eines Alkynylcarben-Komplexes gewinnen. Dies gelingt unter sehr milden Bedingungen in basischem Medium, da C,C-Dreifachbindungen durch einen Übergangsmetall-Carbenrest elektrophil aktiviert werden. Daher lassen sich an 1 [$L_nM = Cr(CO)_5$ (**a**), $W(CO)_5$ (**b**)] schon bei 20°C protische Nucleophile wie sekundäre Amine^[2], primäre Amine^[3], Alkohole^[4], Thiole^[5] oder CH-acide Verbindungen^[6] addieren.

Auf diesem Weg haben wir nunmehr erstmals Zucker als multichirale Induktoren in Carbenkomplexe eingebaut. Als Zucker-Prototypen wurden die isomeren Furanosen **2a–c** gewählt, da diese jeweils nur eine freie OH-Funktion aufweisen. Letztere konnte in THF nach Aktivierung mit ca. 1/5 Äquivalent Natrium glatt an die Alkynylcarben-Komplexe **1a, b** addiert werden. Die Addition erfolgt regiospezifisch an C-3 (Schema 2) und führt zu (*E/Z*)-Gemischen, in denen die (*E*)-Isomeren jedoch deutlich überwiegen (Schema 2). Die Zucker **2c–c** reagieren unterschiedlich schnell. So wird die Mannofuranose α -**2c** (ein α -konfigurierter 1-Hydroxy-Zucker) bei 20°C schon innerhalb weniger Minuten glatt an C-3 von **1a, b** addiert. Die Addition gelingt jedoch auch mit sekundären Hydroxygruppen von Kohlenhydrat-Derivaten, wie z. B. der Glucufuranose **2a** sowie der Allofuranose **2b**, verläuft in diesem Fall jedoch deut-

lich langsamer (20°C, 12 h). Durch die zur OH-Funktion *cis*-ständige Isopropoxid-Gruppe wird die Addition von **2b** an **1** nicht behindert, sondern eher begünstigt. Dies mag auch die Ursache dafür sein, daß bei der Addition von α -**2c** an **1a, b** etwa gleiche Anteile an α - und β -anomeren Komplexen entstehen, wenngleich β -**2c** in freier Form deutlich weniger stabil ist als α -**2c** (Schema 2).

Schema 2. Vinylcarben-Zucker-Komplexe **3** durch Basen-induzierte Addition von Zucker-Derivaten **2** an Alkynylcarben-Komplexe **1**



	L_nM	Zucker	E/Z%
3a	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	2a	64:16
3b	$\text{W}(\text{CO})_5$	2a	63:21
3c	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	2b	89
3d	$\text{W}(\text{CO})_5$	2b	92
3e	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	α - 2c	35:9
3f	$\text{W}(\text{CO})_5$	α - 2c	35:7
3g	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	β - 2c	37:9
3h	$\text{W}(\text{CO})_5$	β - 2c	36:7

Spektroskopie

Die Konfigurationen der Zucker-Carbenliganden von **3a–h** wurden vom jeweiligen Protonen-Kopplungsmuster abgeleitet. Dabei kommt dem Aufspaltungsmuster des 1'-H-Signals (s. Schema 2) wegen der exponierten Lage dieses H-Atoms eine besondere diagnostische Bedeutung zu. Da sich bei **3a–f** nur geringfügige Abweichungen vom Protonen-Kopplungsmuster des jeweils eingesetzten Zuckers ergaben, wurden in diesen Fällen Gerüst-Umlagerungen des Zuckerrestes ausgeschlossen. Vom α -Mannose-Derivat **2b** hingegen erhielten wir überraschender Weise zwei verschiedene Komplexe. Neben **3e, f**, die beide einen α -Mannose-Rest aufweisen ($^3J_{1,2} < 1$ Hz), entstehen auch Komplexe **3g, h**. Anders als bei **3e, f** (und α -**2c**) betragen bei **3g, h** die $^3J_{1,2}$ -Kopplungen 4.1 bzw. 4.0 Hz. Da laut IR- und ^{13}C -NMR-Spektren keine freien Aldehyd-Funktionen vorliegen, be-

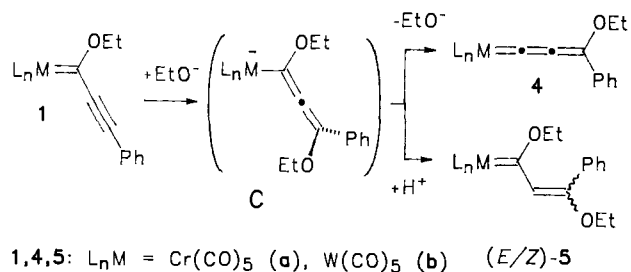
trachten wir diese Komplexe als β -Mannose-Derivate. Im Prinzip könnte β -**2c** durch Basen-induzierte Anomerisierung aus α -**2c** gebildet werden, wobei jedoch das Gleichgewicht ganz auf Seiten von α -**2c** liegt. Eventuell reagiert β -**2c** jedoch rascher als α -**2c** mit **1**.

Im übrigen weisen die Komplexe **3** spektroskopisch charakteristische Merkmale von 1,3-Dialkoxyalkenyliden-Komplexen auf^[7]. Zur Konfigurationszuordnung wurden NOE-Messungen exemplarisch an (E/Z)-**3e** durchgeführt. Dabei zeigte das Hauptprodukt [= (E)-**3e**] eine positive Wechselwirkung zwischen 2-H und 1'-H des Furanosid-Rests, das Nebenprodukt [= (Z)-**3e**] hingegen eine positive Wechselwirkung zwischen 2-H und den *ortho*-Wasserstoffatomen der 3-Phenylgruppe. Im Einklang mit den NOE-Messungen wird bei (Z)-**3e** das Signale von 2-H durch den Anisotropie-Effekt der Phenylgruppe gegenüber (E)-**3e** in C_6D_6 um ca. 0.3 ppm nach höherem Feld verschoben. Andererseits liegen bei (E)-**3e** die Signale von 1-OCH₂ unter dem Einfluß des Anisotropie-Effekts der Phenylgruppe um ca. 0.4 ppm bei höherem Feld als bei (Z)-**3e**. Ferner erfahren bei den (Z)-Isomeren die Signale von C-3 durch den γ -Effekt eine Hochfeld-Verschiebung um ca. 15 ppm; dies gilt auch für die *ipso*-Kohlenstoffatome der Phenylgruppen. Entsprechende Trends zeigen sich auch bei den anderen Zucker-Carben-Komplexen (E/Z)-**3**. Somit weisen die Hauptprodukte von **3** jeweils die E-Konfiguration auf (Schema 2).

Nebenreaktionen

In einer Nebenreaktion zur Basen-induzierten Addition von **2** an **1** wird **1** zu Allenyliden-Komplexen **4** isomerisiert. Das Wolfram-Derivat **4b** läßt sich in violetten Kristallen^[8] isolieren, während die entsprechende Chrom-Verbindung **4a** unter den Reaktionsbedingungen rasch zerfällt. Neben **4** bilden sich noch geringe Mengen an 1,3-Dialkoxypropenyliden-Komplexen **5**. Diese weisen das gleiche (E/Z)-Verhältnis auf, das bei der Addition von EtOH/EtO⁻ an **1** entsteht [E/Z = 9:1 (**5a**), 10:1 (**5b**), laut ^1H -NMR-Spektren]. Wir stellen uns vor, daß **4** und **5** über eine gemeinsame Zwischenstufe **C** (Schema 3) in Konkurrenz gebildet werden.

Schema 3. Base-induzierte Umwandlung von Alkynylcarben-Komplexen **1** in Allenyliden-Komplexe **4** in Konkurrenz zur Bildung von 1,3-Dialkoxyalkenyliden-Komplexen (E/Z)-**5**



Zucker-funktionalisierte Vinylcarben-Komplexe **3** sind in Enantiomeren-reiner Form leicht zugänglich und versprechen eine breite Anwendung in der stereoselektiven Synthese.

Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Ich danke Frau B. Jaspers und Frau Ch. Thomas für technische Unterstützung. Herrn Prof. H. Redlich bin ich für wertvolle Hinweise sowie für Proben von **2a**–**c** zu Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Umsetzungen und Aufarbeitungen erfolgten unter Inertgas. Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. — ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker WM 300 bzw. 360 (Zuordnung durch DR- bzw. BB-, DEPT-, NOE- und „Gated-decoupling“-Messungen). — IR: Digilab FTS 45. — MS: Finnigan MAT 312. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100; Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. Petroletherfraktion: 40–60°C. R_f -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests. — Die Zucker-Derivate wurden von Aldrich erhalten.

Pentacarbonyl[3-(1,2:5,6-di-O-isopropyliden- α -D-glucufuranos-3-O-yl)-1-ethoxy-3-phenyl-2-propenyliden]chrom [(E/Z)-3a**] und Pentacarbonyl[1,3-diethoxy-2-propenyliden]chrom [(E/Z)-**5a**]: 260 mg (1.00 mmol) 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucufuranose (**2a**) in 3 ml trockenem THF werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß mit ca. 6.9 mg (0.30 mmol) metallischem Natrium gerührt, das sich unter leichter Gasentwicklung allmählich auflöst (ca. 30 min, 20°C). Man versetzt die farblose Lösung nun mit 525 mg (1.50 mmol) **1a**^[3,9]. Anhand von DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 4:1) läßt sich zeigen, daß **1a** bei 20°C nach ca. 15 h vollständig umgesetzt ist. Man dampft ein (20°C/15 Torr), nimmt in 20 ml Petrolether auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm). Nach einem gelben Vorlauf mit (E/Z)-**5a** (R_f = 0.8 in Petrolether/Dichlormethan 2:1, 20 mg, 5%, gelbe Kristalle aus Petrolether, E/Z = 9:1 laut ^1H -NMR-Spektrum) erhält man rotes (E/Z)-**3a** (R_f = 0.3 Petrolether/Dichlormethan 2:1, 488 mg, 90%, E/Z = 4:1 laut ^1H -NMR-Spektrum; aus Petrolether bei –78°C erhält man hellrote und dunkelrote Kristalle, die jedoch laut ^1H -NMR-Spektrum in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1 die gleiche Isomeren-Zusammensetzung E/Z = 9:1 aufweisen).**

(E)-**3a**: ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 7.33 (1 H, s, 2-H), 7.25 (2 H, „d“, o-H, C_6H_5), 7.10 (3 H, m, m- und p-H, C_6H_5), 5.60 (1 H, d, 3J = 4.0 Hz, 1'-H), 4.82 (1 H, m, 3'-H), 4.67 (1 H, d, 3J = 4.0 Hz, 2'-H), 4.42–4.34 (4 H, m, 4'-, 5'-H, diastereotope 1-OCH₂), 3.91 (2 H, m, 6'-H₂); 1.38, 1.31, 1.23, 1.11 (je 3 H, je s, je CH₃, iPr); 0.52 (3 H, t, CH₃, Et). — ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 327.1 (Cr=C), 224.1 und 217.7 [1:4, trans- und cis-CO, Cr(CO)₅], 156.7 (Cq, =C–O, C-3), 136.5 (Cq, i-C, C_6H_5); 130.8, 129.9, 128.0 (1:2:2, je CH, C_6H_5), 122.5 (CH, C-2); 112.5 und 109.7 (je Cq, je OCM₂O), 105.8 (CH, C-1'), 82.9 und 80.8 (je CH, C-2' und -3'), 80.3 (CH, C-4'), 76.0 (1-OCH₂), 72.7 (CH, C-5'), 67.9 (C-6'); 27.1, 26.8, 26.0, 25.5 (je CH₃, iPr), 13.8 (CH₃, Et). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ = 2056.9 (10), 1978.0 (3), 1941.8 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV), m/z (%): 610 (8) [M^+], 554 (20), 526 (18), 470 (20) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 424 (24), 384 (20), 366 (20), 326 (20), 52 (100).

(Z)-**3a**: ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 7.55 (2 H, „d“, o-H, C_6H_5), 7.18 (1 H, s, 2-H), 7.05 (3 H, m, m- und p-H, C_6H_5), 5.85 (1 H, d, 3J = 3.7 Hz, 1'-H), 4.79 (2 H, diastereotope 1-OCH₂), 4.77 (1 H, d, 3J = 3.7 Hz, 2'-H), 4.62 (1 H, d, 3J = 2.9 Hz, 3'-H), 4.31 (1 H, dd, 3J = 8.1, 5.7 und 5.2 Hz, 4'-H), 4.09 (1 H, ddd, 3J = 8.1 und 2.9 Hz, 4'-H), 3.96 (2 H, m, diastereotope 6'-H₂); 1.30, 1.28, 1.24, 1.11 (je 3 H, je s, je CH₃, iPr); 1.23 (3 H, t, CH₃, Et). — ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 327.0 (Cr=C), 224.0 und 217.5 [1:4, trans- und cis-CO, Cr(CO)₅], 149.8 (Cq, =C–O, C-3), 133.9 (Cq, i-C, C_6H_5); 131.0, 129.2, 128.0 (1:2:2, je CH, C_6H_5), 122.9 (CH, C-2); 112.3 und 109.3 (je Cq, je OCM₂O), 105.6 (CH, C-1'), 83.4 und 83.0 (je CH, C-2' und -3'), 81.4 (CH, C-4'), 77.5 (1-OCH₂), 72.4 (CH, C-5'), 67.9 (C-

6'); 27.0, 26.1, 25.9, 25.6 (je CH₃, iPr), 15.2 (CH₃, Et). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ = 2056.7 (10), 1977.2 (3), 1941.5 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV), m/z (%): 610 (10) [M^+], 554 (22), 526 (18), 470 (15) [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 424 (12), 384 (20), 366 (25), 326 (20), 52 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{CrO}_{12}$ (610.6) Ber. C 55.09 H 4.95 Gef. C 55.20 H 4.95

(E)-**5a**: ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 7.08 (2 H, „d“, o-H, C_6H_5), 7.00 (3 H, m, m- und p-H, C_6H_5), 6.95 (1 H, s, 2-H), 4.48 (2 H, q, 1-OCH₂), 3.52 (2 H, q, 3-OCH₂), 0.92 (3 H, t, CH₃, 3-EtO), 0.52 (3 H, t, CH₃, 1-EtO). — ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 323.6 (Cr=C), 223.5 und 217.4 [1:4, cis- und trans-CO, Cr(CO)₅], 159.5 (Cq, =C–O, C-3), 148.6 (Cq, i-C, Ph); 130.0, 129.0, 127.8 (1:2:2, C-2 bis C-6, Ph), 120.6 (CH, C-2), 75.2 (1-OCH₂), 65.4 (3-OCH₂), 13.9 und 13.5 (je CH₃).

(Z)-**5a**: ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 7.25 (2 H, „d“, o-H, C_6H_5), 7.10–7.00 (3 H, m, m- und p-H, C_6H_5), 4.60 (2 H, q, 1-OCH₂), 3.40 (2 H, q, 3-OCH₂), 1.20 (3 H, t, CH₃, 1-EtO), 0.90 (3 H, t, CH₃, 3-EtO). — ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 323.0 (Cr=C), 223.3 und 217.6 [1:4, cis- und trans-CO, Cr(CO)₅], 152.0 (Cq, =C–O, C-3), 136.9 (Cq, i-C, Ph); 129.4, 127.6, 127.0 (1:2:2, C-2 bis C-6, Ph), 124.4 (CH, C-2), 75.7 (1-OCH₂), 68.2 (3-OCH₂), 15.0 und 14.8 (je CH₃). — [(E/Z)-**5a**]: IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ = 2055.5 (20), 1977.2 (3), 1940.1 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$].

Pentacarbonyl[3-(1,2:5,6-di-O-isopropyliden- α -D-glucufuranos-3-O-yl)-1-ethoxy-3-phenyl-2-propenyliden]wolfram [(E/Z)-3b**] sowie Pentacarbonyl(3-ethoxy-3-phenyl-1,2-propadienyliden)wolfram (**4b**) und Pentacarbonyl(1,3-diethoxy-2-propenyliden)wolfram [(E/Z)-**5b**]: Zu 260 mg (1.00 mmol) 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- α -D-glucufuranose (**2a**) und 6.9 mg (0.30 mmol) Na in 3 ml trockenem THF (s.o.) gibt man 723 mg (1.50 mmol) **1b**^[3,9]. Nach 14 h bei 20°C läßt sich **1b** anhand von DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 4:1) nicht mehr nachweisen. Man dampft ein (20°C/15 Torr), nimmt in 20 ml Petrolether auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2) mit Petrolether/Dichlormethan (3:1). Nach einem Vorlauf mit violettem **4b** (R_f = 0.8, violette Kristalle aus Petrolether bei –78°C, 50 mg, 10%) und (knapp folgend) gelbem **5b** (R_f = 0.75, gelbe Kristalle aus Petrolether bei –78°C, 15 mg, 4%, E/Z = 10:1 laut ^1H -NMR-Spektrum) erhält man mit Petrolether/Dichlormethan 2:1, eine rote Fraktion mit **3b** [R_f = 0.3 Petrolether/Dichlormethan 2:1, 650 mg, 88% (E/Z) = 3:1, rote Kristalle aus Petrolether bei –78°C].**

(E)-**3b**: ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.40 (3 H, m, m- und p-H, C_6H_5), 7.30 (2 H, „d“, o-H, C_6H_5), 7.25 (1 H, s, 2-H), 5.90 (1 H, d, 3J = 4.0 Hz, 1'-H), 4.80 (1 H, d, 3J = 4.0 Hz, 2'-H), 4.72 (1 H, d, 3J = 3.3 Hz, 3'-H), 4.45 (2 H, diastereotope 1-OCH₂), 4.35 (1 H, ddd, 3J = 8.4, 5.7 und 5.2 Hz, 5'-H), 4.25 (1 H, dd, 3J = 8.4 und 2.9 Hz, 4'-H), 4.10 (1 H, 2J = 8.7, 3J = 5.2 Hz, A-Teil der diastereotopen 6'-H), 3.95 (1 H, 2J = 8.7, 3J = 5.7 Hz, B-Teil der diastereotopen 6'-H); 1.60, 1.45, 1.39, 1.33 (je 3 H, je s, je CH₃, iPr); 0.85 (3 H, t, CH₃, Et). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 300.8 (W=C), 203.8 und 197.9 [1:4, trans- und cis-CO, W(CO)₅], 159.0 (Cq, =C–O, C-3), 135.9 (Cq, i-C, C_6H_5); 129.7, 128.6, 128.0 (1:2:2, je CH, C_6H_5), 125.5 (CH, C-2); 112.4 und 109.4 (je Cq, je OCM₂O), 105.2 (CH, C-1'), 82.2 und 81.8 (je CH, C-2' und -3'), 80.3 (CH, C-4'), 78.3 (1-OCH₂), 72.0 (CH, C-5'), 67.4 (C-6'); 26.6, 26.0, 25.9, 25.3 (je CH₃, iPr), 13.6 (CH₃, Et).

(Z)-**3b**: ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.55 (2 H, „d“, o-H, C_6H_5), 7.45 (3 H, m, m- und p-H, C_6H_5), 7.03 (1 H, s, 2-H), 5.89 (1 H, d, 3J = 4.0 Hz, 1'-H), 4.90 (2 H, diastereotope 1-OCH₂), 4.78 (1 H, d, 3J = 4.0 Hz, 2'-H), 4.62 (1 H, d, 3J = 2.9 Hz, 3'-H), 4.51 (1 H, ddd, 3J = 7.3 und 2.9 Hz, 4'-H), 4.38 (1 H, dd, 3J = 7.3, 5.7 und 5.2 Hz, 5'-H), 4.15 (1 H, 2J = 8.7, 3J = 5.2 Hz, A-Teil der diastereotopen 6'-H₂), 4.03 (1 H, 2J = 8.7, 3J = 5.7 Hz, B-Teil der diastereotopen 6'-H₂); 1.43, 1.38, 1.35, 1.29 (je 3 H, je s, je CH₃, iPr); 1.70 (3 H, t, CH₃,

Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 300.9 ($\text{W}=\text{C}$), 203.6 und 197.8 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, $\text{W}(\text{CO})_5$], 154.0 (Cq , $=\text{C}-\text{O}$, C-3), 133.4 (Cq , *i*-C, C_6H_5); 130.8, 128.8, 128.5 (1:2:2, je CH, C_6H_5), 126.7 (CH, C-2); 112.3 und 109.3 (je Cq , je OCMe_2O), 105.3 (CH, C-1'), 82.8 und 82.6 (je CH, C-2' und -3'), 80.9 (CH, C-4'), 79.7 (1-OCH₂), 71.9 (CH, C-5'), 67.6 (C-6'); 26.9, 26.8, 26.4, 25.9 (je CH₃, *i*Pr), 14.9 (CH₃, Et).

(*E/Z*)-**3b**: IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ = 2064.8 (15), 1975.9 (3), 1939.1 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{P})$]. — MS (70 eV), m/z (%), ^{184}W : 742 (10) [M^+], 714 (5), 658 (30), 602 (22), 574 (20), 101 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{W}$ (742.4) Ber. C 45.30 H 4.07 Gef. C 45.58 H 4.30

4b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.20 (2H, „d“, *o*-H, C_6H_5), 7.70 (1H, „t“, *p*-H, C_6H_5), 7.50 (2H, „t“, *m*-H, C_6H_5), 4.80 (2H, t, 3-OCH₂), 1.60 (3H, t, CH₃, 3-EtO). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 245.3 ($\text{W}=\text{C}$), 200.0 und 195.4 [1:4, *cis*- und *trans*-CO, $\text{W}(\text{CO})_5$], 191.1 (C-2), 154.0 (C-3), 142.2 (*i*-C, Ph), 134.4 (CH, *p*-C, C_6H_5), 130.2 und 129.1 (*o*- und *m*-C, C_6H_5), 127.9 (C-2), 71.2 (OCH₂), 14.2 (CH₃). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ = 2082.2 (20), 1982.0 (50), 1967.3 (70), 1951.3 (70), 1939.5 (100) [$\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\nu(\text{C}=\text{C})$]. — MS (70 eV), m/z (%), ^{184}W : 482 (10) [M^+], 454 (15), 426 (10), 370 (10), 342 (15) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 69 (100).

(*E*)-**5b**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.38 (2H, „d“, *o*-H, C_6H_5), 7.25 (3H, m, *m*- und *p*-H, C_6H_5), 6.98 (1H, s, 2-H), 4.40 (2H, q, 1-OCH₂), 4.15 (2H, q, 3-OCH₂), 1.50 (3H, t, CH₃, 3-EtO), 0.70 (3H, t, CH₃, 1-EtO). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 297.8 ($\text{W}=\text{C}$), 203.7 und 198.8 [1:4, *cis*- und *trans*-CO, $\text{W}(\text{CO})_5$], 163.3 (Cq , $=\text{C}-\text{O}$, C-3), 137.5 (Cq , *i*-C, Ph); 129.6, 128.9, 127.4 (1:2:2, C-2 bis C-6, Ph), 124.1 (CH, C-2), 78.3 (1-OCH₂), 65.9 (3-OCH₂), 14.2 und 13.7 (je CH₃).

(*Z*)-**5b**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.65 (2H, „d“, *o*-H, C_6H_5), 7.55–7.40 (3H, m, *m*- und *p*-H, C_6H_5), 4.90 (2H, q, 1-OCH₂), 3.90 (2H, q, 3-OCH₂), 1.40 (3H, t, CH₃, 1-EtO), 0.90 (3H, t, CH₃, 3-EtO). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 296.7 ($\text{W}=\text{C}$), 222.3 und 216.3 [1:4, *cis*- und *trans*-CO, $\text{W}(\text{CO})_5$], 151.0 (Cq , $=\text{C}-\text{O}$, C-3), 134.6 (Cq , *i*-C, Ph); 129.5, 127.8, 127.0 (1:2:2, C-2 bis C-6, Ph), 120.4 (CH, C-2), 79.5 (1-OCH₂), 69.8 (3-OCH₂), 15.2 und 15.0 (je CH₃).

Pentacarbonyl[3-(1,2:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-allofuranos-3-*O*-yl)-1-ethoxy-3-phenyl-2-propenyliden]chrom [(*E*)-**3c**]: Zu 260 mg (1.00 mmol) 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-allofuranose (**2b**) und 4.6 mg (0.20 mmol) Na in 3 ml trockenem THF (s.o.) gibt man 525 mg (1.50 mmol) **1a**^[3,9]. Anhand von DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 2:1) läßt sich zeigen, daß **1a** bei 20°C nach 12 h vollständig umgesetzt und eine tiefgelbe polare Verbindung **3c** entstanden ist. Man dampft ein (20°C/15 Torr), nimmt in 20 ml Petrolether auf und chromatographiert an Kieselgel (s.o.). Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist **3c** (fast) isomerenfrei (R_f = 0.3, Petrolether/Dichlormethan 2:1), gelbe Kristalle aus Petrolether bei –78°C, Ausb. 540 mg (89%). — (*E*)-**3c**: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 7.30 (1H, s, 2-H), 7.22 und 7.05 (2:3, je m, C_6H_5), 5.55 (1H, d, 3J = 4.0 Hz, 1'-H), 4.82 (1H, dd, 3J = 5.2 und 4.0 Hz, 2'-H), 4.58 (1H, dd, 3J = 7.4 und 5.2 Hz, 3'-H), 4.35 (2H, diastereotope 1-OCH₂), 4.12 (1H, dd, 3J = 7.4 und 4.5 Hz, 4'-H), 4.05 (1H, ddd, 3J = 6.0, 5.0 und 4.5 Hz, 5'-H), 3.70 (2H, diastereotope 6'-H₂); 1.40, 1.21, 1.12 (6:3:3, je s, je CH₃, *i*Pr); 0.50 (3H, t, CH₃, Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 324.6 ($\text{Cr}=\text{C}$), 223.2 und 217.4 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 157.0 (Cq , $=\text{C}-\text{O}$, C-3), 136.3 (Cq , *i*-C, C_6H_5); 129.5, 128.9, 128.2 (1:2:2, je CH, C_6H_5), 122.2 (CH, C-2); 113.0 und 109.7 (je Cq , je OCMe_2O), 104.9 (CH, C-1'), 79.5, 78.1, 77.1 und 75.6 (je CH, C-2' bis C-5'), 75.4 (1-OCH₂), 66.1 (C-6'); 26.7, 26.6, 26.4, 25.1 (je CH₃, *i*Pr), 13.9 (CH₃, Et). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ = 2056.1 (30), 1940.4 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV), m/z (%): 610 (5) [M^+], 526 (40), 470 (25) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 412 (30), 366 (30), 326 (30), 52 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{CrO}_{12}$ (610.6) Ber. C 55.09 H 4.95 Gef. C 55.34 H 5.13

Pentacarbonyl[3-(1,2:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-allofuranos-3-*O*-yl)-1-ethoxy-3-phenyl-2-propenyliden]wolfram [(*E*)-**3d**]: Zu 260 mg (1.00 mmol) 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-allofuranose (**2b**) und 4.6 mg (0.1 mmol) Na in 3 ml trockenem THF (s.o.) gibt man 723 mg (1.50 mmol) **1b**^[3,9]. Man erhält eine dunkelbraune Lösung, die bei 20°C in ca. 12 h dunkelgelb wird. Anhand von DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 4:1) läßt sich zeigen, daß **1b** vollständig umgesetzt und neben violetter **4b** (s.o.) eine orange polare Verbindung **3d** entstanden ist. Man dampft ein (20°C/15 Torr), nimmt in 20 ml Petrolether auf und chromatographiert an Kieselgel (s.o.). Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist **3d** (fast) isomerenfrei (R_f = 0.3, Petrolether/Dichlormethan 2:1), gelbes Öl aus Petrolether bei –78°C, Ausb. 680 mg (92%). — (*E*)-**3d**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.12 (1H, s, 2-H), 7.30 (5H, m, C_6H_5), 5.93 (1H, d, 3J = 4.0 Hz, 1'-H), 4.95 (1H, dd, 3J = 5.2 und 4.0 Hz, 2'-H), 4.62 (1H, dd, 3J = 7.4 und 5.2 Hz, 3'-H), 4.40 (2H, diastereotope 1-OCH₂), 4.30 (1H, dd, 3J = 7.4 und 4.5 Hz, 4'-H), 4.05 (1H, ddd, 3J = 6.0, 5.0 und 4.5 Hz, 5'-H), 3.85 (2H, diastereotope 6'-H₂); 1.60, 1.52, 1.48, 1.45 (je 3H, je s, je CH₃, *i*Pr); 0.80 (3H, t, CH₃, Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 299.1 ($\text{W}=\text{C}$), 203.5 und 197.8 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, $\text{W}(\text{CO})_5$], 158.6 (Cq , $=\text{C}-\text{O}$, C-3), 136.4 (Cq , *i*-C, C_6H_5); 130.6, 128.8, 127.9 (1:2:2, je CH, C_6H_5); 125.4 (CH, C-2), 113.4 und 110.1 (je Cq , je OCMe_2O), 104.6 (CH, C-1'), 80.0 (1-OCH₂); 79.2, 78.9, 77.0 und 76.5 (je CH, C-2' bis C-5'), 65.7 (C-6'); 26.8, 26.6, 26.0, 25.1 (je CH₃, *i*Pr), 13.6 (CH₃, Et). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu}$ = 2063.6 (30), 1972.6 (5), 1937.7 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV), ^{184}W , m/z (%): 742 (12) [M^+], 686 (5), 658 (40), 602 (20) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 101 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{W}$ (742.4) Ber. C 45.30 H 4.07 Gef. C 45.56 H 4.27

Pentacarbonyl[3-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyl-*oxy*)-1-ethoxy-3-phenyl-2-propenyliden]chrom [(*E/Z*)-**3e**] und Pentacarbonyl[3-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- β -D-mannofuranosyl-*oxy*)-1-ethoxy-3-phenyl-2-propenyliden]chrom [(*E/Z*)-**3g**]: Zu 260 mg (1.00 mmol) 2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranose (**2c**) und 4.6 mg (0.20 mmol) Na in 3 ml trockenem THF (s.o.) gibt man 525 mg (1.50 mmol) **1a**^[3,9] und erhält eine dunkelbraune Lösung. Anhand von DC-Tests (Petrolether/Dichlormethan 4:1) läßt sich zeigen, daß **1a** bei 20°C schon nach 15 min fast vollständig umgesetzt ist, und zwei orange polare Produkte **3e** und **3g** (R_f = 0.30, **3g** 0.25, jeweils Petrolether/Dichlormethan 2:1) entstanden sind. Diese lassen sich an Kieselgel (Säule 25 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan 2:1) trennen und aus Petrolether bei –78°C als rote Kristalle isolieren (**3e**: 270 mg, 44%; **3g**: 280 mg, 46%). Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren handelt es sich jeweils um (*E*:*Z* = 4:1)-Gemische.

(*E*)-**3e**: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 7.30 (1H, s, 2-H), 7.20–7.10 (5H, m, C_6H_5), 5.60 (1H, s, 1'-H), 4.52 (1H, d, 3J = 5.7 Hz, 2'-H), 4.42 (4H, m, 3'-, 5'-H und diastereotope 1-OCH₂), 4.03 (2H, m, diastereotope 6'-H₂), 3.92 (1H, dd, 3J = 7.5 und 3.3 Hz, 4'-H); 1.35, 1.34, 1.30, 1.20 (je 3H, je s, je CH₃, *i*Pr); 0.62 (3H, t, CH₃, Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 328.5 ($\text{Cr}=\text{C}$), 223.5 und 216.8 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 155.8 (Cq , $=\text{C}-\text{O}$, C-3), 135.7 (Cq , *i*-C, C_6H_5); 128.8, 128.5, 127.9 (1:2:2, je CH, C_6H_5), 123.4 (CH, C-2); 112.7 und 108.7 (je Cq , je OCMe_2O), 105.8 (CH, C-1'), 85.3 und 82.5 (je CH, C-2' und -3'), 79.3 (CH, C-4'), 75.3 (1-OCH₂), 72.5 (CH, C-5'), 66.8 (C-6'); 26.5, 25.6, 25.2, 24.2 (je CH₃, *i*Pr), 13.5 (CH₃, Et).

(*Z*)-**3e**: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): δ = 7.42 (2H, „d“, *o*-H, C_6H_5), 7.15 (3H, m, *m*- und *p*-H, C_6H_5), 7.02 (1H, s, 2-H), 5.36 (1H, s, 1'-H), 4.82 (2H, m, diastereotope 1-OCH₂), 4.68 (1H, d, 3J = 5.7 Hz, 2'-H), 4.63 (1H, dd, 3J = 5.7 und 3.3 Hz, 3'-H), 4.48 (1H, dd, 3J = 6.3 und 3.3 Hz, 4'-H), 4.28 (1H, ddd, 3J = 6.3, 6.0, 5.9 Hz, 5'-H), 3.86 (1H, dd, 2J = 8.2, 3J = 6.0 Hz, 6'-H), 3.78 (1H, dd, 2J = 8.2,

$^3J = 5.9$ Hz, 6'-H), 1.48, 1.35, 1.33, 1.29 (je 3 H, je s, je CH₃, iPr), 0.90 (3 H, t, CH₃, Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C₆D₆/CS₂ 1:1): $\delta = 327.3$ (Cr=C), 223.6 und 216.8 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 154.7 (Cq, =C—O, C-3), 130.0 (Cq, *i*-C, C₆H₅); 129.3, 128.2, 127.5 (1:2:2, je CH, C₆H₅), 123.3 (CH, C-2); 108.7 und 107.0 (je Cq, je OCM₂O), 106.9 (CH, C-1'), 85.0 und 82.3 (je CH, C-2' und -3'), 79.5 (CH, C-4'), 79.5 (1-OCH₂), 76.5 (CH, C-5'), 66.4 (C-6'); 25.5, 25.4, 25.1, 25.0 (je CH₃, iPr), 14.9 (CH₃, Et).

(Z/E)-**3e**: IR (Hexan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu} = 2057.2$ (20), 1978.8 (5), 1950 sh, 1942.6 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV), m/z (%): 610 (8) [M⁺], 582 (5), 526 (10), 470 (20) [M⁺ — 5 CO], 413 (20), 311 (20), 52 (100). C₂₈H₃₀CrO₁₂ (610.6) Ber. C 55.09 H 4.95 Gef. C 55.30 H 5.10

(E)-**3g**: $^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆/CS₂ 1:1): $\delta = 7.40$ – 7.15 (5H, m, C₆H₅), 7.09 (1H, s, 2-H), 5.28 (1H, d, $^3J = 4.1$ Hz, 1'-H), 4.68 (1H, dd, $^3J = 4.1$ und 4.3 Hz, 2'-H), 4.62 (1H, dd, $^3J = 4.3$ und 4.2 Hz, 3'-H), 4.50 (2H, diastereotop 1-OCH₂), 4.20 (1H, ddd, $^3J = 7.7$, 5.8 und 5.8 Hz, 5'-H), 3.90 (2H, m, 6'-H₂), 3.85 (1H, dd, $^3J = 7.7$ und 4.2 Hz, 4'-H); 1.30, 1.28, 1.26, 1.24 (je 3H, je s, je CH₃, iPr); 0.82 (3H, t, CH₃, Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C₆D₆/CS₂ 1:1): $\delta = 327.5$ (Cr=C), 223.8 und 217.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 158.0 (Cq, =C—O, C-3), 135.9 (Cq, *i*-C, C₆H₅); 129.8, 128.5, 128.0 (1:2:2, je CH, C₆H₅), 123.6 (CH, C-2); 114.6 und 109.9 (je Cq, je OCM₂O), 100.5 (CH, C-1'), 80.7 und 80.2 (je CH, C-2' und -3'), 78.9 (CH, C-4'), 75.6 (1-OCH₂), 73.4 (CH, C-5'), 66.9 (C-6'); 27.0, 25.6, 25.5, 25.4 (je CH₃, iPr), 13.9 (CH₃, Et).

(Z)-**3g**: $^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆/CS₂ 1:1): $\delta = 7.52$ (2H, „d“, *o*-H, C₆H₅), 7.30 (3H, m, *m*- und *p*-H, C₆H₅), 6.83 (1H, s, 2-H), 4.92 (2H, m, diastereotop 1-OCH₂), 4.08 (1H, d, $^3J = 4.1$ Hz, 1'-H), 4.48 (1H, dd, $^3J = 5.7$ und 4.3 Hz, 3'-H), 4.39 (1H, dd, $^3J = 5.7$ und 4.1 Hz, 2'-H), 4.23 (1H, ddd, $^3J = 7.7$, 5.8 und 5.1 Hz, 5'-H), 3.93 (1H, dd, $^2J = 8.2$, $^3J = 5.7$ Hz, 6'-H), 3.75 (1H, dd, $^2J = 8.2$, $^3J = 5.1$ Hz, 6'-H), 3.33 (1H, dd, $^3J = 7.7$ und 4.3 Hz, 4'-H), 1.55 (3H, t, CH₃, Et); 1.47, 1.29, 1.25, 1.23 (je 3H, je s, je CH₃, iPr). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C₆D₆/CS₂ 1:1): $\delta = 327.4$ (Cr=C), 223.6 und 217.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 156.0 (Cq, =C—O, C-3), 134.6 (Cq, *i*-C, C₆H₅); 130.4, 128.8, 127.3 (1:2:2, je CH, C₆H₅), 125.5 (CH, C-2); 113.6 und 109.0 (je Cq, je OCM₂O), 102.5 (CH, C-1'), 79.5 und 79.0 (je CH, C-2' und -3'), 77.9 (CH, C-4'), 77.3 (1-OCH₂), 72.9 (CH, C-5'), 66.8 (C-6'); 25.8, 25.7, 25.5, 25.4 (je CH₃, iPr), 15.2 (CH₃, Et).

(Z/E)-**3g**: IR (Hexan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu} = 2056.7$ (10), 1977.9 (3), 1952.5 sh, 1941.6 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV), m/z (%): 610 (8) [M⁺], 582 (5), 526 (10), 470 (25) [M⁺ — 5 CO], 424 (20), 384 (50), 366 (50), 84 (100).

C₂₈H₃₀CrO₁₂ (610.6) Ber. C 55.09 H 4.95 Gef. C 54.81 H 4.89

Pentacarbonyl[3-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranosyloxy)-1-ethoxy-3-phenyl-2-propenyliden]wolfram [(E/Z)-**3f**] und Pentacarbonyl[3-(2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden- β -D-mannofuranosyloxy)-1-ethoxy-3-phenyl-2-propenyliden]wolfram [(E/Z)-**3h**]: Zu 260 mg (1.00 mmol) 2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden- α -D-mannofuranose (**2c**) und 4.6 mg (0.20 mmol) Na in 3 ml trockenem THF (s.o.) gibt man 723 mg (1.50 mmol) **1b**^[3,9]. Man erhält eine dunkelbraune Lösung, die laut DC-Test (Petrolether/Dichlormethan 4:1) bei 20°C nach ca. 10 min kein **1b**, sondern neben violettem **4b** (s.o.) zwei orange polare Verbindungen **3f** ($R_f = 0.3$ in Petrolether/Dichlormethan 2:1) und **3h** ($R_f = 0.2$ in Petrolether/Dichlormethan 2:1). Man dampft ein (20°C/15 Torr), nimmt in 20 ml Petrolether auf und chromatographiert an Kieselgel. **3f**: 310 mg (42%), orange Kristalle aus Petrolether bei -78°C, E/Z = 5:1 laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum; **3h**: 315 mg (43%), orange Kristalle aus Petrolether bei -78°C, E/Z = 5:1 laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

(E)-**3f**: $^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆): $\delta = 7.22$ (1H, s, 2-H), 7.10 (5H, m, C₆H₅), 5.58 (1H, s, 1'-H), 4.53 (1H, d, $^3J = 5.8$ Hz, 2'-H), 4.43 (1H, dd, $^3J = 5.8$ und 3.3 Hz, 3'-H), 4.32 (1H, ddd, $^3J = 7.5$, 6.4 und 5.5 Hz,

5'-H), 4.28 (2H, diastereotop 1-OCH₂), 4.00 und 3.92 (2H, d, AB-System, $^2J = 8.5$, $^3J = 6.4$ bzw. 5.5 Hz, diastereotop 6'-H₂), 3.90 (1H, dd, $^3J = 7.5$ und 3.3 Hz, 4'-H); 1.38, 1.35, 1.25, 1.14 (je 3H, je s, je CH₃, iPr); 0.60 (3H, t, CH₃, Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 302.1$ (W=C), 203.8 und 197.6 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)₅], 157.8 (Cq, =C—O, C-3), 135.8 (Cq, *i*-C, C₆H₅); 129.7, 128.6, 128.3 (1:2:2, je CH, C₆H₅), 126.2 (CH, C-2); 113.3 und 109.4 (je Cq, je OCM₂O), 105.5 (CH, C-1'), 83.3 und 82.1 (je CH, C-2' und -3'), 79.3 (CH, C-4'), 78.3 (1-OCH₂), 72.7 (CH, C-5'), 66.9 (C-6'); 26.8, 25.8, 25.1, 24.6 (je CH₃, iPr), 13.8 (CH₃, Et).

(Z)-**3f**: $^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆): $\delta = 7.10$ (1H, s, 2-H), 7.35 (2H, „d“, *o*-H, C₆H₅), 7.10 (3H, m, *m*- und *p*-H, C₆H₅), 5.35 (1H, s, 1'-H), 4.76 (2H, q, $^3J = 7.0$ Hz, 1-OCH₂), 4.68 (1H, d, $^3J = 5.8$ Hz, 2'-H), 4.63 (1H, dd, $^3J = 5.8$ und 3.3 Hz, 3'-H), 4.32 (1H, ddd, $^3J = 7.8$, 6.4 und 5.5 Hz, 5'-H), 4.32 (2H, diastereotop 1-OCH₂), 3.98 (1H, dd, $^3J = 7.8$ und 3.3 Hz, 4'-H); 3.85 und 3.72 (2H, d, AB-System, $^2J = 8.5$, $^3J = 6.4$ bzw. 5.5 Hz, diastereotop 6'-H₂); 1.35, 1.27, 1.26, 1.18 (je 3H, je s, je CH₃, iPr); 1.40 (3H, t, CH₃, Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 302.3$ (W=C), 203.0 und 197.6 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)₅], 152.4 (Cq, =C—O, C-3), 133.0 (Cq, *i*-C, C₆H₅); 131.4, 130.9, 128.8 (1:2:2, je CH, C₆H₅), 128.0 (CH, C-2); 113.1 und 109.2 (je Cq, je OCM₂O), 106.9 (CH, C-1'), 85.0 und 82.3 (je CH, C-2' und -3'), 79.8 (CH, C-4'), 79.4 (1-OCH₂), 72.5 (CH, C-5'), 66.8 (C-6'); 29.3, 28.9, 25.8, 25.2 (je CH₃, iPr), 15.3 (CH₃, Et).

(E/Z)-**3f**: IR (Hexan/Film), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu} = 2065.2$ (20), 1976.7 (3), 1952 sh, 1939.6 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV), m/z (%): 742 (10) [M⁺], 714 (3), 658 (4), 602 (5) [M⁺ — 5 CO], 97 (60), 71 (100). C₂₈H₃₀O₁₂W (742.4) Ber. C 45.30 H 4.07 Gef. C 45.53 H 4.12

(E)-**3h**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 7.40$ – 7.15 (5H, m, C₆H₅), 7.27 (1H, s, 2-H), 5.48 (1H, d, $^3J = 4.0$ Hz, 1'-H), 4.87 (1H, dd, $^3J = 4.0$ und 4.3 Hz, 2'-H), 4.76 (1H, dd, $^3J = 4.3$ und 4.2 Hz, 3'-H), 4.50 (1H, ddd, $^3J = 7.7$, 5.8 und 5.8, 5'-H), 4.40 (2H, diastereotop 1-OCH₂), 4.10 (2H, m, 6'-H₂), 3.95 (1H, dd, $^3J = 7.7$ und 4.2 Hz, 4'-H); 1.48, 1.40, 1.38, 1.37 (je 3H, je s, je CH₃, iPr); 0.85 (3H, t, CH₃, Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 301.2$ (W=C), 203.7 und 197.8 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)₅], 158.9 (Cq, =C—O, C-3), 135.9 (Cq, *i*-C, C₆H₅); 129.2, 128.4, 127.0 (1:2:2, je CH, C₆H₅), 126.6 (CH, C-2); 115.2 und 109.4 (je Cq, je OCM₂O), 99.9 (CH, C-1'), 80.4 und 80.0 (je CH, C-2' und -3'), 78.2 (CH, C-4'), 76.6 (1-OCH₂), 73.1 (CH, C-5'), 66.8 (C-6'); 26.9, 25.0, 24.4, 24.2 (je CH₃, iPr), 13.6 (CH₃, Et).

(Z)-**3h**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 7.62$ (2H, „d“, *o*-H, C₆H₅), 7.40 (3H, m, *m*- und *p*-H, C₆H₅), 7.02 (1H, s, 2-H), 5.39 (1H, d, $^3J = 4.0$ Hz, 1'-H), 4.92 (2H, m, diastereotop 1-OCH₂), 4.70 (1H, dd, $^3J = 5.7$ und 4.3 Hz, 3'-H), 4.60 (1H, dd, $^3J = 5.7$ und 4.0 Hz, 2'-H), 4.43 (1H, ddd, $^3J = 7.7$, 5.8 und 5.1 Hz, 5'-H), 4.19 (1H, dd, $^2J = 8.2$, $^3J = 5.7$ Hz, 6'-H), 4.08 (1H, dd, $^2J = 8.2$, $^3J = 5.1$ Hz, 6'-H), 3.50 (1H, dd, $^3J = 7.7$ und 4.3 Hz, 4'-H), 1.65 (3H, t, CH₃, Et); 1.57, 1.39, 1.29, 1.26 (je 3H, je s, je CH₃, iPr). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 301.0$ (W=C), 202.9 und 197.7 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)₅], 152.4 (Cq, =C—O, C-3), 133.2 (Cq, *i*-C, C₆H₅); 129.8, 128.6, 127.8 (1:2:2, je CH, C₆H₅), 127.5 (CH, C-2); 114.0 und 112.5 (je Cq, je OCM₂O), 101.1 (CH, C-1'), 80.1 und 79.6 (je CH, C-2' und -3'), 77.4 (CH, C-4'), 77.3 (1-OCH₂), 72.8 (CH, C-5'), 66.5 (C-6'); 26.7, 25.7, 25.4, 25.2 (je CH₃, iPr), 15.1 (CH₃, Et).

(E/Z)-**3h**: IR (Hexan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu} = 2064.2$ (20), 1976.3 (3), 1951 sh, 1938.6 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. — MS (70 eV), m/z (%): 742 (12) [M⁺], 714 (5), 658 (5), 602 (10) [M⁺ — 5 CO], 97 (60), 71 (100). C₂₈H₃₀O₁₂W (742.4) Ber. C 45.30 H 4.07 Gef. C 45.13 H 4.02

^[1] 61. Mitteilung: R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2765–2772, voranstehend.

^[2] E. O. Fischer, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35* C47–B51; E. O. Fischer, H. J. Kalder, *ibid.* **1977**, *131*, 57–64.

- ^[3] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2765–2772, voranstehend; R. Aumann, P. Hinterding, *ibid.*, Publikation in Vorbereitung.
- ^[4] F. Camps, A. Llebaria, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, J. Ros, R. Yáñez, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, C17–C19.
- ^[5] R. Aumann, Ch. Thomas, unveröffentlicht.
- ^[6] S. L. B. Wang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4550 bis 4552; K. L. Faron, W. D. Wulff, *ibid.* **1990**, *112*, 6419 bis 6420.
- ^[7] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 611–620.
- ^[8] E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 683–684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 700–701.
- ^[9] E. O. Fischer, U. Schubert, W. Kleine, H. Fischer, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 164–172.

CAS-Registry-Nummern

1a: 36009-07-1 / **1b**: 36009-08-2 / **2a**: 582-52-5 / **2b**: 2595-05-3 / **2c**: 14131-84-1 / **3a** (E-Isomer): 143038-55-5 / **3a** (Z-Isomer): 143119-99-7 / **3b** (E-Isomer): 143038-56-6 / **3b** (Z-Isomer): 143120-01-8 / **3c** (E-Isomer): 143120-02-9 / **3d** (E-Isomer): 143120-03-0 / **3e** (E-Isomer): 143038-57-7 / **3e** (Z-Isomer): 143120-04-1 / **3f** (E-Isomer): 143038-58-8 / **3f** (Z-Isomer): 143120-07-4 / **3g** (E-Isomer): 143120-05-2 / **3g** (Z-Isomer): 143120-06-3 / **3h** (E-Isomer): 143120-08-5 / **3h** (Z-Isomer): 143120-09-6 / **4b**: 143063-47-2 / **5a** (E-Isomer): 143062-98-0 / **5a** (Z-Isomer): 143120-00-7 / **5b** (E-Isomer): 128822-64-0 / **5b** (Z-Isomer): 128899-60-5

[246/92]