

Übergangsmetall-koordinierte Heteroalkene als Synthesebausteine: Nachweis und Charakterisierung einer Zwischenstufe der Reaktion von Thio- und Selenoaldehyd- Komplexen mit Bis(diethylamino)acetylen

Helmut Fischer ^{*}, Kornelia Treier und Josef Hofmann

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 18. September 1989)

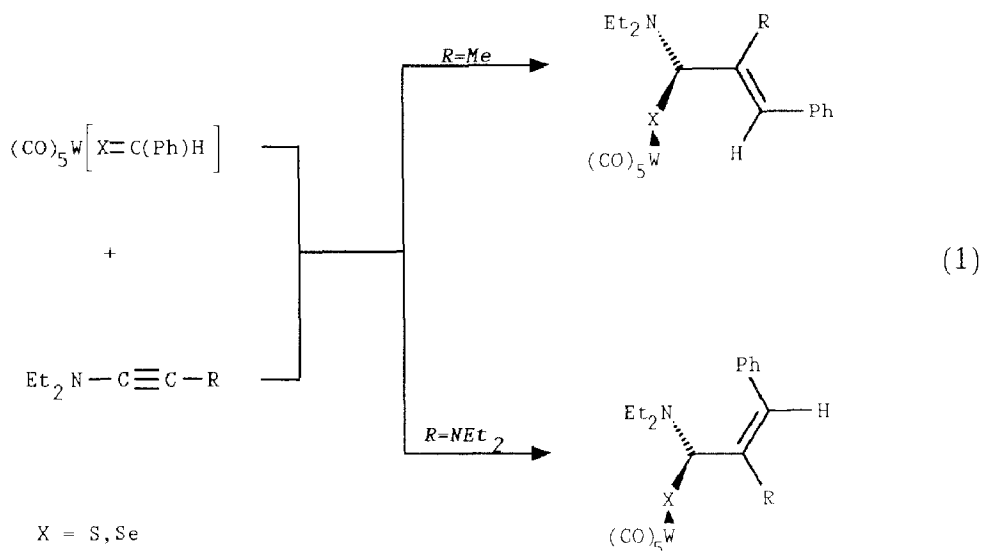
Abstract

Pentacarbonyl(thiobenzaldehyde)- and -(selenobenzaldehyde)tungsten, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ [$\text{X} = \text{S}$ (**1a**), Se (**1b**)] react with bis(diethylamino)acetylene, $\text{Et}_2\text{NC}\equiv\text{CNEt}_2$ (**2**), by addition of the alkyne to the $\text{X}=\text{C}$ bond under electrocyclic ring opening to give substituted pentacarbonyl(thioacrylamide)- and -(selenoacrylamide)tungsten complexes, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{X}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$. The kinetically controlled reaction product is the *Z*-isomer (with respect to the $\text{C}=\text{C}$ double bond) (**3**). In a subsequent, slower reaction, **3** isomerizes to give the *E*-isomer **4**. **3b** isomerizes more rapidly than **3a**. For the isomerization of **3a** to **4a** the free enthalpy of activation ΔG^\ddagger is 102 kJ/mol (at 40 °C in CD_3COCD_3). The complex **3a** was isolated and its structure established by an X-ray diffraction study.

Zusammenfassung

Pentacarbonyl(thiobenzaldehyd)- und -(selenobenzaldehyd)wolfram, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ [$\text{X} = \text{S}$ (**1a**), Se (**1b**)], reagieren mit Bis(diethylamino)acetylen (**2**) unter Addition des Alkins an die $\text{X}=\text{C}$ -Doppelbindung und electrocyclischer Ringöffnung zu substituierten Pentacarbonyl(thioacrylamid)- und -(selenoacrylamid)wolfram-Komplexen, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{X}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$. Das kinetisch kontrollierte Reaktionsprodukt ist des *Z*-Isomer (bezüglich der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung) (**3**). In einer langsameren Folgereaktion isomerisiert **3** zum *E*-Isomer **4**. **3b** isomerisiert schneller als **3a**. Die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für die Isomerisierung von **3a** zu **4a** ist 102 kJ/mol (bei 40 °C in CD_3COCD_3). Der Komplex **3a** wurde isoliert und die Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Pentacarbonyl(thiobenzaldehyd)-, -(selenobenzaldehyd)- und -(selenoketon)-Komplexe von Chrom und Wolfram, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$;



R = H; Ph), reagieren mit Aminoalkinen wie z.B. Diethylaminopropin oder Bis(diethylamino)acetylen zu metallkoordinierten Thio- und Selenoacrylamid-Derivaten [1–4]. Die Reaktion lässt sich als [4 + 2]-Cycloaddition mit nachfolgender electrocyclischer Ringöffnung verstehen. Die Thio- und Selenoacrylamide können mit CO unter Druck praktisch quantitativ vom Metall abgelöst werden.

Überraschenderweise wurden als Produkte der Umsetzung der Heterobenzaldehyd-Komplexe (1) mit Diethylaminopropin und mit Bis(diethylamino)acetylen (2) verschiedene Isomere bezüglich der olefinischen Doppelbindung isoliert: $(\text{CO})_5\text{W-X}=\text{C}(\text{NEt}_2)$ und Ph *trans* bei den Reaktionen von 1 mit Diethylaminopropin und *cis* bei denen von 1 mit Bis(diethylamino)acetylen (2) (Gl. 1).

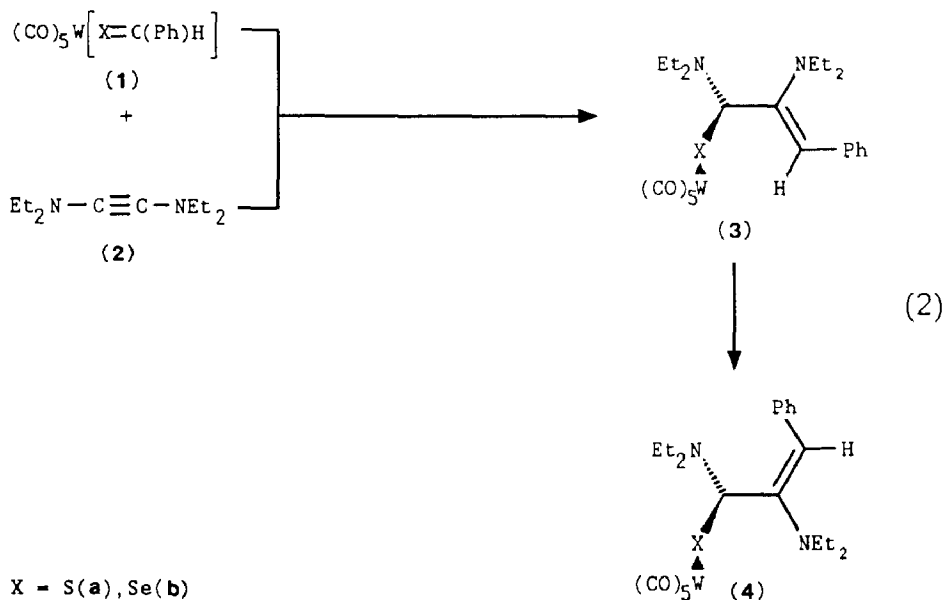
Bei den Reaktionen von 1 mit 2 konnten allerdings spektroskopische Hinweise für das Auftreten einer Zwischenstufe erhalten werden. Wir versuchten nun, diese Zwischenstufe zu isolieren und zu charakterisieren.

Präparative und spektroskopische Ergebnisse

Pentacarbonyl(thiobenzaldehyd)wolfram (1a) reagiert bereits bei -50°C in Dichlormethan mit Bis(diethylamino)acetylen (2) nahezu augenblicklich. Die Farbe der Lösung verändert sich von Dunkelblau nach Orange. Wird das Reaktionsprodukt nicht chromatographisch gereinigt sondern, nach Entfernen des Solvens, mehrfach mit Petrolether extrahiert, dann lässt sich aus den vereinigten Extrakten eine gelbe, mikrokristalline Verbindung erhalten, der auf Grund der Spektren und der Röntgenstrukturanalyse (siehe unten) die Struktur 3a zukommt (Gl. 2).

Der Komplex 3a lagert sich in Lösung langsam, bei der Chromatographie an Kieselgel rasch, in das bereits früher isolierte Isomer 4a um. Die Isomerisierung kann gut $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch anhand der Resonanz des $sp^2\text{-CH}$ -Atoms von 3a und 4a verfolgt werden. Bei 40°C beträgt die Halbwertszeit in Deuteroaceton 3.4 h ($\Delta G^\ddagger = 102 \text{ kJ/mol}$).

Die Isomerisierung beim Selenokomplex 3b zu 4b erfolgt wesentlich rascher als bei 3a. Es gelang daher nicht mehr, 3b isomerenrein zu isolieren. Die Bildung von 3b



als Primärprodukt der Reaktion von **1b** mit **2** konnte jedoch eindeutig NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die IR-Spektren der Isomeren **3** und **4** differieren erwartungsgemäss im $\nu(\text{CO})$ -Bereich nicht. Beim Wechsel von **3** zu **4** werden im ^1H -NMR-Spektrum jedoch die Resonanzen aller Protonen, allerdings im unterschiedlichen Ausmass, verschoben. Besonders stark beeinflusst wird das Signal des sp^2 -CH-Wasserstoffs [C(8)H, vgl. Fig. 1]: es wandert um 0.39 ppm (**3a** → **4a**) bzw. 0.32 ppm (**3b** → **4b**) zu tieferem Feld. Weniger stark ausgeprägt, jedoch nachweisbar, ist der Einfluss bei den ^{13}C -NMR-Spektren. Ähnlich wie bei **4** sind auch bei **3** die beiden Ethylgruppen an N(2), im Gegensatz zu denjenigen an N(1), magnetisch stark unterschiedlich, so dass auch bei **3** für die C(6)–N(2)-Bindung ein partieller Doppelbindungscharakter angenommen werden muss.

Struktur von **3a**

Von **3a** konnte ein für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall aus Aceton erhalten werden. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst und denjenigen für **4a** gegenübergestellt. Wie Fig. 1 zeigt, liegt der Thioorganyl-Ligand in **3a**, ähnlich wie in **4a** (zum Vergleich in Fig. 2 dargestellt [4]), als Thioacrylamid und nicht als Thiocyclobuten (*2H*-Thiet) vor. Die Verknüpfung mit dem Wolframatom erfolgt über eines der beiden freien Elektronenpaare am Schwefel, bezüglich der S=C-Doppelbindung ist **3a** *E*-konfiguriert. Im Gegensatz zum Komplex **4a**, in dem die Phenyl- und die N(1)Et₂-Gruppe *trans*-Positionen an der C(7)=C(8)-Doppelbindung einnehmen, sind diese Substituenten in **3a** zueinander *cis*-ständig.

Die Thioamid-Ebene steht bezüglich der *cis*-CO-Gruppen nur annähernd auf Lücke [Torsionswinkel C(4)–W–S–C(6): 154.9°, der entsprechende Winkel bei **4a**

Tabelle 1

Wichtige Abstände (Å) von **3a** und **4a** [4] (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stellen in Klammern; für die Atomnumerierung siehe Fig. 1)

Abstand	3a	4a
W(1)–C(1)	2.025(10)	2.049(7)
W(1)–C(2)	2.058(9)	2.019(7)
W(1)–C(3)	1.960(9)	1.960(7)
W(1)–C(4)	2.053(12)	2.033(7)
W(1)–C(5)	2.048(12)	2.028(7)
W(1)–S(1)	2.560(2)	2.560(2)
S(1)–C(6)	1.678(9)	1.681(5)
C(6)–C(7)	1.524(15)	1.506(8)
C(7)–C(8)	1.347(12)	1.338(8)
C(8)–C(17)	1.485(14)	1.462(8)
C(7)–N(1)	1.370(14)	1.389(7)
N(1)–C(9)	1.466(11)	1.451(8)
N(1)–C(11)	1.476(13)	1.472(8)
C(9)–C(10)	1.527(12)	1.508(9)
C(11)–C(12)	1.545(20)	1.517(9)
C(6)–N(2)	1.338(10)	1.331(7)
N(2)–C(13)	1.454(13)	1.472(8)
N(2)–C(15)	1.500(15)	1.481(7)
C(13)–C(14)	1.497(20)	1.523(9)
C(15)–C(16)	1.464(14)	1.507(9)

Tabelle 2

Wichtige Winkel (°) von **3a** und **4a** [4] (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stellen in Klammern; für die Atomnumerierung siehe Fig. 1)

Winkel	3a	4a
S(1)–W(1)–C(1)	94.6(3)	90.3(2)
S(1)–W(1)–C(2)	85.9(2)	92.6(2)
S(1)–W(1)–C(3)	167.7(3)	172.6(2)
S(1)–W(1)–C(4)	82.4(3)	97.9(2)
S(1)–W(1)–C(5)	101.4(2)	86.4(2)
W(1)–S(1)–C(6)	119.5(4)	119.0(2)
S(1)–C(6)–N(2)	122.2(8)	121.6(4)
S(1)–C(6)–C(7)	121.9(6)	122.0(4)
N(2)–C(6)–C(7)	115.8(8)	116.4(4)
C(6)–N(2)–C(13)	123.3(9)	121.2(4)
C(6)–N(2)–C(15)	120.5(8)	124.0(5)
C(13)–N(2)–C(15)	115.2(7)	114.8(4)
C(6)–C(7)–C(8)	113.5(10)	121.9(5)
C(6)–C(7)–N(1)	116.0(7)	113.8(5)
N(1)–C(7)–C(8)	130.5(10)	124.2(5)
C(7)–C(8)–C(17)	132.2(11)	131.8(5)
C(7)–N(1)–C(9)	121.6(9)	122.8(5)
C(7)–N(1)–C(11)	118.9(7)	119.4(5)
C(9)–N(1)–C(11)	115.9(8)	115.9(5)
C(8)–C(17)–C(18)	123.0(9)	126.1(5)
C(8)–C(17)–C(22)	117.6(10)	117.3(5)

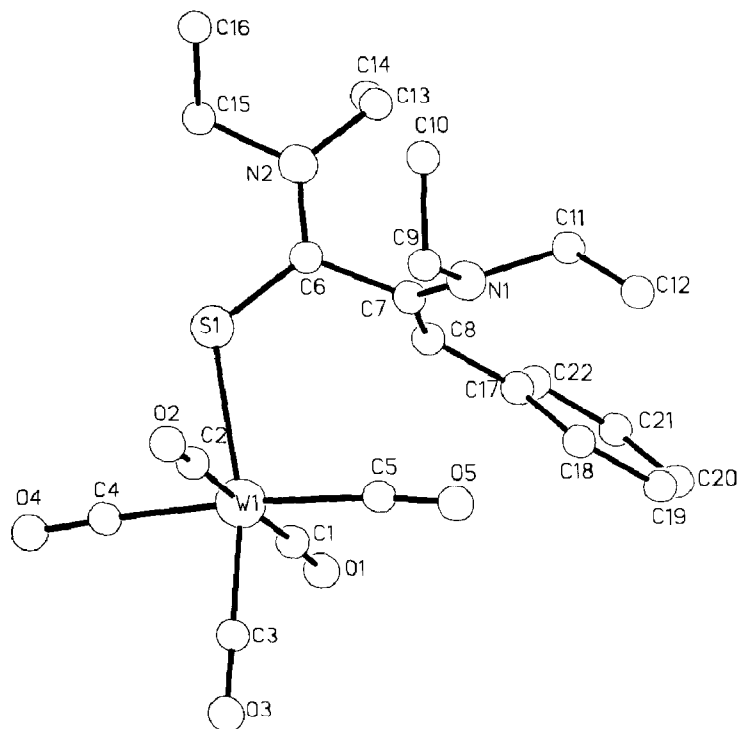


Fig. 1. Struktur von **3a** im Kristall (ohne H-Atome).

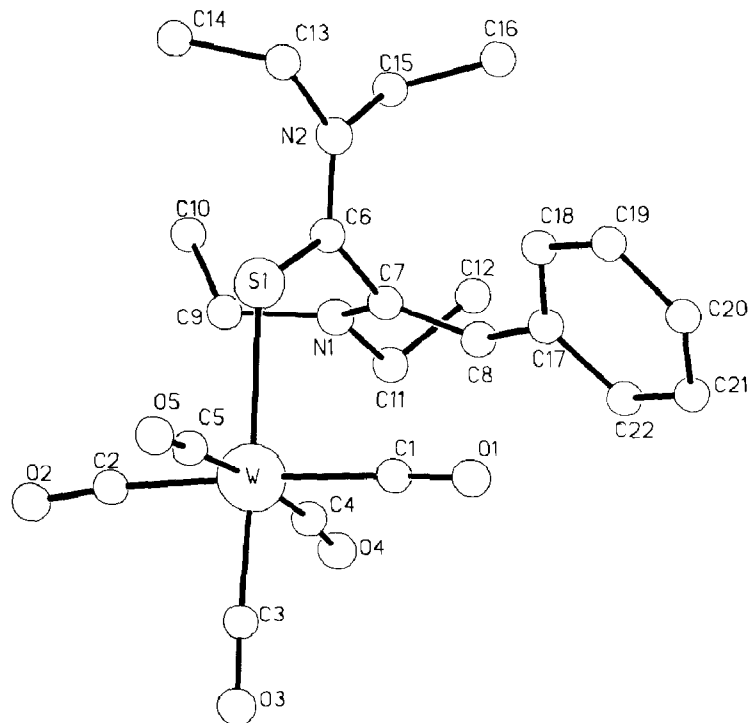


Fig. 2. Struktur von **4a** im Kristall (ohne H-Atome).

beträgt 167.8°]. Um sterische Wechselwirkungen zwischen den *cis*-CO-Gruppen und dem Thioamidliganden zu verringern ist dieser in Richtung C(4) gekippt, der C(3)–W–S-Winkel beträgt $167.7(3)^\circ$ (bei **4a** $172.6(2)^\circ$). Durch diese Verschiebung des Schwefelatoms aus der C(3)–W-Achse werden die Bindungswinkel S–W–C(4) und S–W–C(5) stark unterschiedlich (Differenz: 19° , bei **4a** dagegen nur 11.5°). Das Säureamid-Kohlenstoffatom C(6) und das Amid-Stickstoff N(2) sind ähnlich wie in **4a** trigonal-planar koordiniert, die Winkelsumme beträgt 359.9° [C(6)] bzw. 359.0° [N(2)] und der Diederwinkel S–C(6)–N(2)–C(15) 0.3° . Die Säureamidebene S/C(6)/N(2) und die Olefinebene N(1)/C(7)/C(8) stehen mit 81.8° (82.9° in **4a**) aufeinander annähernd senkrecht. Im Gegensatz zu N(2) ist N(1) schwach pyramidal koordiniert (Winkelsumme 356.4° , bei **4a** 358.1°). Im Rahmen der Fehlergrenzen unterscheiden sich die Bindungsabstände von **3a** und **4a** jedoch nicht signifikant (vgl. Tab. 1).

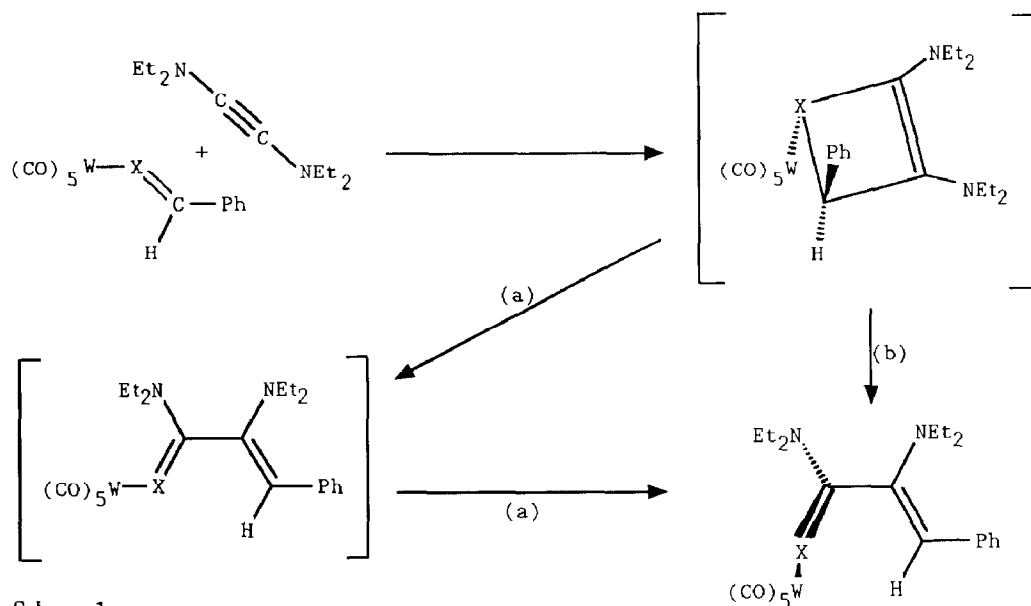
Diskussion

Durch Variation der Aufarbeitungsbedingungen gelang es, das kinetisch kontrollierte Produkt der Reaktion von Thio- und Selenobenzaldehyd-Komplexen mit Bis(diethylamino)acetylen zu isolieren und zu charakterisieren. Es handelt sich dabei nicht, wie zunächst vermutet, um *2H*-Thiet- bzw. *2H*-Selenet-Komplexe, sondern um die zu den bereits früher isolierten Verbindung **4** isomeren Heteroacrylamid-Komplexe **3**. Die Verbindungen **3** und **4** unterscheiden sich durch die Anordnung der Substituenten NEt₂ und Ph an der C=C-Doppelbindung: *cis* in **3** und *trans* in **4**. Erst in einer im Vergleich zur Bildung aus **1a,b** und **2** langsameren Folgereaktion wandeln sich **3a,b** dann in die thermodynamisch günstigeren Isomere **4a,b** um. Bei den Umsetzungen von **1** mit Diethylaminopropin, MeC≡CNEt₂, wurden bisher ausschliesslich Isomere des Typs **3** (mit Me an Stelle von N(1)Et₂) erhalten [3].

Geht man davon aus, dass der erste Schritt bei der Reaktion von **1** mit **2** in einer Cycloaddition der C≡C-Bindung von **2** an die X=C-Bindung von **1** unter Bildung eines Heterocyclobuten-Komplexes besteht, dann lässt sich aus diesen Ergebnissen ableiten, dass die Cycloaddition wesentlich langsamer erfolgt als die nachfolgende elektrocyclische Ringöffnung und dass die Ringöffnung bei den Addukten beider Alkine gleich abläuft.

In Lösung liegen die Komplexe **1** in Form eines dynamischen Gleichgewichts zwischen den η^1 -Formen (η^1 -*E* und η^1 -*Z*) und der η^2 -Form vor. Die Produkte der Reaktionen von **1** mit konjugierten Dienen [5–7] lassen darauf schliessen, dass die η^1 -*E*-Form von **1** bevorzugt mit den Dienen reagiert. Überträgt man dies auf die Umsetzungen von **1** mit **2**, dann sollte zunächst ein Heterocyclobuten-Komplex (**A**) (vgl. Schema 1) gebildet werden, in dem das (CO)₅W-Fragment und die Phenylgruppe zueinander *trans* stehen. Die Bildung von **3** aus **A** lässt sich dann über zwei verschiedene Wege erklären (Schema 1; vergleiche hierzu auch die Diskussion in [4]):

(a) konrotatorische Ringöffnung (Drehung von (CO)₅W und von Ph jeweils nach aussen) und nachfolgend rasche Umwandlung des zunächst entstehenden *Z*-Isomers (bezüglich der X=C-Bindung) in die röntgenstrukturanalytisch aufgefundene *E*-Form (Aus den ¹H-NMR-Untersuchungen von Thio- und Selenoketon-Komplexen folgt, dass die *E/Z*-Isomerisierung bei diesen Komplexen rasch abläuft [8–10]):



Schema 1

(b) disrotatorische Ringöffnung (Drehung von $(\text{CO})_5\text{W}$ nach innen und von Ph nach aussen).

Ein alternativer Weg (Epimerisierung von A und nachfolgend konrotatorische Ringöffnung von A mit Drehungen von $(\text{CO})_5\text{W}$ und Ph nach aussen) kann jedoch auf Grund von Energiebetrachtungen, basierend auf den Ergebnissen von kinetischen Untersuchungen zur Addition von konjugierten Dienen [11], Diethylaminopropin [2] und **2** an **1** [4] sowie zur pyramidalen Inversion von koordinierten Heterocyclen [12–15], ausgeschlossen werden.

Ähnlich wie mit den Komplexen **1** reagieren Inamine auch mit freien Aldehyden [16] oder Iminen [17]. In allen Fällen führt die Addition zunächst stereoselektiv zu den *cis*-Produkten (bezüglich der C=C-Doppelbindung). Die Ringöffnung dürfte also sowohl bei den koordinierten als auch bei den unkoordinierten Heterocyclobutenen nach dem gleichen Mechanismus erfolgen.

Die *cis*-Acrylamide isomerisieren langsam zu den stabileren *trans*-Isomeren [16]. Allerdings sind hierfür wesentlich drastischere Reaktionsbedingungen als bei **3** erforderlich. Dies überrascht jedoch nicht, da die Isomerisierungsbarriere im Enamin **3** durch mesomere Wechselwirkung der $\text{N}(1)\text{Et}_2$ -Gruppe mit der C=C-Doppelbindung stark erniedrigt werden sollte (vgl. hierzu z.B. [18,19]).

Überträgt man die Woodward-Hoffmann-Regeln [20] von Cyclobutenen auf die electrocyclische Ringöffnung der Heterocyclobutene, dann sollte diese konrotatorisch erfolgen. Ein solcher Verlauf (Drehung sowohl von $(\text{CO})_5\text{W}$ als auch von Ph nach aussen) wäre auch nach dem Prinzip der minimalen sterischen Behinderung zu erwarten. Bei einem Ablauf nach (b) sollte allerdings die sterische Behinderung bei einer gleichzeitig ablaufenden Ringöffnung und Drehung um die C(6)–C(7)-Achse ebenfalls nur gering sein (die Säureamid- und die Olefin ebene stehen in **3a** annähernd aufeinander senkrecht). Anhand der experimentellen Befunde kann zur Zeit nicht entschieden werden, ob die Ringöffnung nach (a) oder nach (b) erfolgt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, CaH₂, P₄O₁₀) und mit Stickstoff gesättigt. Die Ausgangskomplexe **1a** [21] und **1b** [22] sowie Bis(diethylamino)acetylen [23] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die NMR-Resonanzen sind auf das Solvenssignal bezogen. Zur Atomnumerierung bei der jeweiligen Zuordnung vergleiche Fig. 1.

Reaktion von (CO)₅W[S=C(Ph)H] (**1a**) mit Bis(diethylamino)acetylen (**2**)

Zu einer Lösung von 430 mg (0.97 mmol) **1a** in 5 ml Dichlormethan tropft man bei -50 °C 184 mg (0.10 mmol) **2**. Die Farbe der Lösung ändert sich rasch von dunkelblau nach orange. Das Solvens wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand 3-mal mit je 100 ml Petrolether extrahiert. Anschliessend werden die vereinigten Extrakte im Hochvakuum bei -10 °C vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 400 mg (65% bez. auf **1a**) **3a** im Form eines gelborangen mikrokristallinen Pulvers. Schmp.: 98 °C.

IR: (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 2068w, 1975vw, 1934vs, 1912m cm⁻¹. ¹H-NMR (CD₃COCD₃, Raumtemp.): δ = 1.06 (t, 6H, J = 7.0 Hz) [C(10)H und C(12)H], 1.40 und 1.42 (2 t, je 3H, ³ J = 7.0 bzw. 7.2 Hz) [C(14)H und C(16)H], 3.159 und 3.164 (2 q, 4H, ³ J = 7.0 Hz) [C(9)H und C(11)H], 3.78 und 3.88 (2 sich überlagernde dq, 2H, ² J = 13.4 Hz, ³ J = 6.7 Hz), 4.14 und 4.42 (2 dq, je 1H, ² J = 13.6 Hz, ³ J = 6.8 Hz) [C(13)H und C(15)H], 5.11 (s) [C(8)H], 7.12–7.20 (m, 1H) und 7.27–7.37 (m, 4H) [Ph]. ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, -35 °C): δ = 10.2 und 13.3 [C(14) und C(16)], 13.0 [C(10) und C(12)], 44.0 [C(9) und C(11)], 47.4 und 51.4 [C(13) und C(15)], 101.4 [C(8)], 126.1, 128.1, 129.4 und 137.5 [C(Ph)], 142.6 [C(7)], 196.5 [C(6)], 198.4 [CO(*cis*)], 201.9 [CO(*trans*)]. MS (EI): 614 [*M*]⁺ (0.5%) und Peaks für [*M* - *n*CO]⁺ (*n* = 2, 3, 5) sowie 290 [SC₃(NEt₂)₂(H)Ph]⁺ = L⁺ (68%), 261 [L - Et]⁺ (23%), 258 [L - S]⁺ (5%), 218 [L - NEt₂]⁺ (12%), 186 [L - SNEt₂]⁺ (33%), 174 [Et₂NCC(H)Ph]⁺ (29%), 91 [C₇H₇]⁺ (55%) und 72 [NEt₂]⁺ (100%). Analyse: Gef.: C, 43.01; H, 4.34; N, 4.70. C₂₂H₂₆N₂O₅SW ber.: C, 43.01; H, 4.27; N, 4.56%; Mol.-Gew. 614.4.

Reaktion von (CO)₅W[Se=C(Ph)H] (**1b**) mit Bis(diethylamino)acetylen

Die Umsetzung von **1b** mit **2** kann analog der von **1a** mit **2** erfolgen, muss allerdings bei -90 °C durchgeführt werden. Wegen der Thermolabilität von **3b** konnte dieser Komplex nicht mehr in reiner Form isoliert werden. Seine Bildung kan jedoch ¹H-NMR-spektroskopisch im Gemisch mit **4b** nachgewiesen werden.

IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 2067m, 1974vw, 1932vs, 1910m cm⁻¹. ¹H-NMR (CD₃COCD₃, Raumtemp.): δ = 1.08 (t, 6H, J = 7.6 Hz) [C(10)H und C(12)H], 1.44 und 1.49 (2 t, je 3H, J = 7.2 bzw. 7.5 Hz) [C(14)H, C(16)H], 3.14 und 3.15 (2 q, insgesamt 4H, je ³ J = 7.0 Hz) [C(9)H, C(11)H], 3.9 (m, 1H), 4.2 (m, 2H) und 4.5 (m, 1H) [C(13)H, C(15)H], 5.13 (s) [C(8)H], 7.2 (m, 5H) [C(Ph)]. ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, Raumtemp., aus dem Gemisch mit **4b** bestimmt): δ = 11.3 und 12.1 [C(14), C(16)], 13.4 [C(9), C(12)], 44.8 [C(9), C(11)], 51.6 und 52.8 [C(13), C(15)], 104.3 [C(8)], 126.7, 128.5, 129.8 und 137.4 [C(Ph)], 144.9 [C(7)], 199.1 [C(6)], 199.5 [CO(*cis*)].

Umlagerung von **3a** in **4a**

Die Geschwindigkeit der Umlagerung von **3a** nach **4a** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch in CD₃COCD₃ bei 40.0 (±0.2) °C bestimmt. Innerhalb von 6.5 h

wurden 7 Spektren aufgenommen. Die Konzentrationen von **3a** und **4a** wurden über die Integrale der Signale von C(8)H bei 5.11 (**3a**) und 5.50 ppm (**4a**) ermittelt. Der Korrelationskoeffizient für die $\log[\mathbf{3a}]/\text{Zeit}$ -Kurve betrug -0.993 .

Röntgenstrukturanalyse von **3a** (vgl. Tab. 3)

Kristalldaten: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_2\text{SW}$, $M_r = 614.4$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, a 9.907(4), b 10.039(4), c 13.282(5) Å, α 89.10(3), β 85.61(3), γ 65.12(3)°; V 1194 Å³, $D_{\text{ber.}}$ 1.71 g cm⁻³, μ 50.5 cm⁻¹, $F(000)$ 604, Temp. -53°C . Ein geeigneter Kristall von **3a** (Kristallgröße: 0.2 · 0.3 · 0.2 mm) konnte durch Umkristallisieren aus Aceton erhalten werden. Er wurde unter Argon in ein Markröhrchen eingeschmolzen und direkt auf dem Diffraktometer [Syntex P3, Graphitmonochromator, Mo- K_α (λ 0.71069 Å)] im Omega-Scan [$\Delta\omega$ 1°, Scan-Geschwindigkeit: 2.0 bis 29.3°/min, 2 θ -scan-Bereich: 4.0–52.0°] vermessen. Es wurden 5000 Reflexe gesammelt. Nach empirischer Absorptionskorrektur, basierend auf 10 Reflexen (ψ -Scan), wurden 4074 symmetrieunabhängige Strukturaktoren [$F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$] erhalten. Die Struktur

Tabelle 3

Fractionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für **3a**; $U_{\text{eq}} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i , die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
W(1)	0.2244(1)	0.0627(1)	0.3749(1)	0.038(1)
C(1)	0.1951(12)	0.1468(12)	0.2345(7)	0.058(5)
O(1)	0.1715(11)	0.2019(10)	0.1567(6)	0.086(5)
C(2)	0.2509(10)	-0.0287(10)	0.5159(7)	0.044(4)
O(2)	0.2591(9)	-0.0774(8)	0.5933(5)	0.066(4)
C(3)	0.0203(11)	0.1939(11)	0.4245(7)	0.048(4)
O(3)	-0.1003(8)	0.2721(8)	0.4563(6)	0.066(3)
C(4)	0.2871(11)	0.2235(11)	0.4162(7)	0.051(4)
O(4)	0.3155(10)	0.3161(9)	0.4360(6)	0.078(4)
C(5)	0.1470(10)	-0.0853(10)	0.3307(7)	0.045(4)
O(5)	0.0899(8)	-0.1553(8)	0.3078(5)	0.061(3)
S(1)	0.5066(3)	-0.0846(3)	0.3416(2)	0.054(1)
C(6)	0.5727(10)	-0.2250(10)	0.2578(6)	0.043(4)
C(7)	0.4708(9)	-0.2571(10)	0.1913(6)	0.041(3)
C(8)	0.4369(11)	-0.1725(11)	0.1090(6)	0.048(4)
N(1)	0.4331(8)	-0.3688(8)	0.2218(5)	0.045(3)
C(9)	0.4405(11)	-0.4165(11)	0.3269(7)	0.049(4)
C(10)	0.5792(12)	-0.5540(12)	0.3490(8)	0.066(5)
C(11)	0.4378(11)	-0.4766(10)	0.1458(7)	0.050(4)
C(12)	0.3113(14)	-0.5275(14)	0.1662(10)	0.080(7)
N(2)	0.7185(8)	-0.3121(8)	0.2423(6)	0.048(3)
C(13)	0.7818(11)	-0.4160(13)	0.1580(9)	0.067(5)
C(14)	0.8415(14)	-0.3543(17)	0.0714(10)	0.094(8)
C(15)	0.8299(11)	-0.2872(11)	0.3007(8)	0.057(4)
C(16)	0.9344(13)	-0.4203(13)	0.3470(9)	0.073(6)
C(17)	0.3409(10)	-0.1627(10)	0.0261(7)	0.046(4)
C(18)	0.2117(11)	-0.1872(12)	0.0401(7)	0.057(5)
C(19)	0.1264(12)	-0.1746(14)	-0.0426(8)	0.071(6)
C(20)	0.1656(13)	-0.1348(13)	-0.1352(8)	0.069(5)
C(21)	0.2896(14)	-0.1058(11)	-0.1492(7)	0.065(5)
C(22)	0.3787(12)	-0.1203(11)	-0.0678(7)	0.054(4)

wurde mit Standard-Patterson-Methoden unter Verwendung des Programms SHELXTL gelöst und verfeinert. Die H-Atome wurden in idealisierter Geometrie berechnet und als 'rigid group' verfeinert. Die anisotrope Verfeinerung von 280 Parametern führte zu $R = 0.045$ und $R_w = 0.052$ [24].

Dank

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

Literatur

- 1 H. Fischer, A. Tiriliomis, U. Gerbing, B. Huber und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 559.
- 2 H. Fischer, U. Gerbing und A. Tiriliomis, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 105.
- 3 H. Fischer, U. Gerbing, A. Tiriliomis, G. Müller, B. Huber, J. Riede, J. Hofmann und P. Burger, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 2095.
- 4 H. Fischer, J. Hofmann, U. Gerbing und A. Tiriliomis, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 229.
- 5 H. Fischer, U. Gerbing und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 155.
- 6 H. Fischer, K. Treier, U. Gerbing und J. Hofmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 667.
- 7 H. Fischer, U. Gerbing, K. Treier und J. Hofmann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 8 R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 377.
- 9 H. Fischer und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1349.
- 10 H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B.* 38 (1983) 1365.
- 11 H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 65.
- 12 E.W. Abel, S.K. Bhargava und K.G. Orrell, *Progr. Inorg. Chem.*, 32 (1984) 1 und dort zitierte Literatur.
- 13 E.W. Abel, S.K. Bhargava, P.K. Mittal, K.G. Orrell und V. Sik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1561.
- 14 E.W. Abel, P.K. Mittal, K.G. Orrell und V. Sik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1569.
- 15 E.W. Abel, T.E. MacKenzie, K.G. Orrell und V. Sik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 205.
- 16 R. Fuks und H.G. Viehe, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 564.
- 17 R. Fuks und H.G. Viehe, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 573.
- 18 H. Kessler, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 973.
- 19 Y. Shvo und H. Shanan-Atidi, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6683.
- 20 R.B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 781.
- 21 H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B.*, 40 (1985) 954.
- 22 (a) H. Fischer, S. Zeuner und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 726; (b) H. Fischer, S. Zeuner, U. Gerbing, J. Riede und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 105.
- 23 S.Y. Delavarenne und H.G. Viehe, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1209.
- 24 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54122, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.