

Übergangsmetall-koordinierte Heteroolefine als Synthesebausteine: Thio- und Selenoacrylamide aus 1-(Diethylamino)-1-propin und Heteroaldehyd- und -keton-Komplexen

Helmut Fischer^{*a}, Ulrike Gerbing^b, Athanassios Tiriliomis^b, Gerhard Müller^b, Brigitte Huber^b, Jürgen Riede^b, Josef Hofmann^a und Peter Burger^a

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz^a,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München^b,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 13. Juni 1988

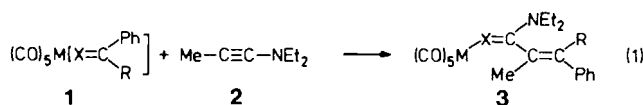
Pentacarbonyl(thioaldehyd)-, -(selenoaldehyd)- und -(selenoketon)-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ (**1**) ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}; \text{R} = \text{H}, \text{Ph}$), reagieren mit 1-(Diethylamino)-1-propin, $\text{Et}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}$ (**2**) unter regiospezifischer Addition des Alkylins an die $\text{X}=\text{C}$ -Bindung und elektrocyclischer Ringöffnung zu Pentacarbonyl(thioacrylamid)- bzw. -(selenoacrylamid)-Komplexen, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ (**3**) [$\text{M} = \text{Cr}: \text{R} = \text{H}, \text{X} = \text{S}$ (**a**), **Se** (**e**); $\text{R} = \text{Ph}, \text{X} = \text{Se}$ (**d**). — $\text{M} = \text{W}: \text{X} = \text{Se}, \text{R} = \text{H}$ (**b**), **Ph** (**c**)]. Die Reaktion ist für $\text{R} = \text{H}$ stereospezifisch. Aufgrund der NMR-Spektren und einer an **3b** durchgeführten Röntgenstrukturanalyse wird das *E*-Isomere (bezüglich der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung) gebildet. Mit CO (105 bar) lassen sich die Thio- und Selenoacrylamid-Liganden bei erhöhten Temperaturen intakt vom Metall ablösen. Die Verbindung $\text{Se}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{Me})=\text{CPh}_2$ (**4c**) wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Transition-Metal-Coordinated Heteroolefins as Synthetic Building Blocks: Thio- and Selenoacrylamides from 1-(Diethylamino)-1-propyne and Heteroaldehyde- and -ketone Complexes

Pentacarbonyl(thioaldehyde), -(selenoaldehyde), and -(selenoketone) complexes, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ (**1**), react with 1-(diethylamino)-1-propyne, $\text{Et}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Me}$ (**2**), by regiospecific addition of the alkyne to the $\text{X}=\text{C}$ bond and electrocyclic ring opening to give pentacarbonyl(thioacrylamide) and -(selenoacrylamide) complexes, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ (**3**) [$\text{M} = \text{Cr}: \text{R} = \text{H}, \text{X} = \text{S}$ (**a**), **Se** (**e**); $\text{R} = \text{Ph}, \text{X} = \text{Se}$ (**d**). — $\text{M} = \text{W}: \text{X} = \text{Se}, \text{R} = \text{H}$ (**b**), **Ph** (**c**)]. If $\text{R} = \text{H}$, the reaction is stereospecific. According to the NMR spectra and to an X-ray structure analysis of **3b**, the *E* isomer (with respect to the $\text{C}=\text{C}$ double bond) is formed. By applying CO pressure (105 bar) at elevated temperatures, the thio- and selenoacrylamide ligands can be cleaved off the metal unchanged. The compound $\text{Se}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{Me})=\text{CPh}_2$ (**4c**) was investigated by X-ray analysis.

In freiem Zustand nicht beständige, durch Koordination an ein Übergangsmetall jedoch stabilisierte Thio- und Selenobenzaldehyde^{1,2} und Diselenoketone³ erwiesen sich kürzlich als gut zugängliche $\text{S}=\text{C}$ - bzw. $\text{Se}=\text{C}$ -Synthesebausteine. So reagieren ihre Pentacarbonylchrom- und -wolfram-Komplexe glatt mit konjugierten Dienen unter [4+2]-Cycloaddition zu Metall-koordinierten Thia- bzw. Selenacyclen⁴. Wir berichten nun über die Reaktion dieser Komplexe mit einem elektronenreichen polaren Alkin, 1-(Diethylamino)-1-propin. Bei der Umsetzung mit 3,3-Dimethyl-1-butin waren ungewöhnliche Heteroaldehydbis(alkin)monocarbonyl-Komplexe erhalten worden⁵.

Orange verfolgen. Die Cycloaddition ist regiospezifisch, die elektrocyclische Ringöffnung stereoselektiv. Es läßt sich jeweils nur das in Gl. 1 gezeigte Isomer (Me und Ph *cis*) nachweisen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe **1d**, **1c**, **1a**, **1b** zu.



	a	b	c	d
M	Cr	W	W	Cr
X	S	Se	Se	Se
R	H	H	Ph	Ph

Reaktion von $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) mit $\text{Me}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NEt}_2$

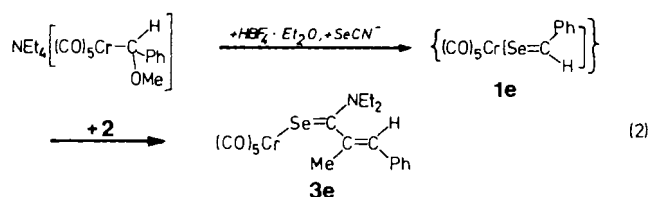
Die Komplexe **1a–d** reagieren in wenig Dichlormethan bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge von 1-(Diethylamino)-1-propin (**2**) rasch innerhalb von wenigen Sekunden bis Minuten unter [2+2]-Cycloaddition des Alkylins an die $\text{X}=\text{C}$ -Bindung und elektrocyclischer Ringöffnung nahezu quantitativ zu den Thio- bzw. Selenoacrylamid-Komplexen **3a–d**⁶ (Gl. 1).

Der Verlauf der Umsetzung läßt sich gut anhand der Farbänderung der Reaktionslösung von Dunkelblau nach

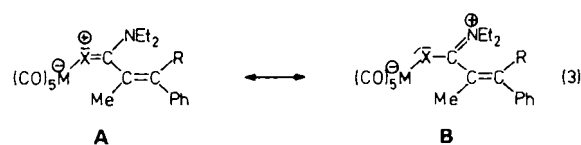
Wegen der Thermolabilität von **1e** wird bei der Synthese von **3e** zweckmäßigerweise nicht von isoliertem **1e** ausgegangen, sondern dieses *in situ* (erzeugt durch sukzessive Reaktion von $\text{Et}_4\text{N}^+[(\text{CO})_5\text{CrCH}(\text{Ph})\text{OMe}]^-$ mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und $[\text{SeCN}]^-$ und nachfolgende chromatographische Abtrennung von Säuren und Salzen bei -80°C) mit **2** bei -35°C umgesetzt (Gl. 2).

Die in unpolaren Solvenzien wenig, in polaren dagegen gut löslichen Komplexe **3** sind mit Ausnahme von **3e** bei

Raumtemperatur in Lösung unter Luftausschluß stabil; **3e** spaltet in Aceton den Selenoacrylamid-Liganden im Verlauf von Stunden ab. Im festen Zustand sind alle Komplexe unter Stickstoff praktisch unbegrenzt haltbar.



Aus den IR-Spektren (siehe Experimenteller Teil) folgt, daß die Thio- und Selenoacrylamid-Liganden – ähnlich wie Diphenylselenoketon in **1c** und **1d**³⁾ – η^1 -gebunden sind. Die η^2 -Isomeren sollten um 20–40 cm^{-1} bei höheren Wellenzahlen absorbieren. Bei den Heteroaldehyd-Komplexen **1a**, **1b** und **1e** beobachtet man hingegen ein rasches η^1/η^2 -Isomerengleichgewicht²⁾. Mit steigender Donorfähigkeit von Ringsubstituenten wird dieses Gleichgewicht zunehmend in Richtung η^1 -Isomer verschoben. Die η^1 -Bindungsform in **3** entspricht also den Erwartungen. Dies gilt auch für die Verschiebung von $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen gleicher Rasse zu niedrigeren Wellenzahlen beim Wechsel von η^1 -**1** zu **3**, entsprechend einem signifikanten Anteil von Grenzstruktur **B** (Gl. 3) zur Bindungsbeschreibung von **3**.



In den ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 2) erscheint die Resonanz des stark entschirmten $\text{C}=\text{X}$ -Kohlenstoffs zwischen $\delta = 203$ und 206, nahezu unabhängig von X. Die beiden Methyl- und Methylen-Kohlenstoffatome der NEt_2 -Grup-

Tab. 1. ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **3** bei -50°C (**3e**), -30°C (**3a**, **b**) bzw. Raumtemperatur (**3c**, **d**); Solvens und Standard: $[\text{D}_6]$ Aceton; Kopplungskonstanten 2J in runden, 3J in eckigen Klammern, alle in Hz; zur Bezifferung siehe Abb. 1

	3a	3b	3c	3d	3e
C(71)H ₂	3.72 (q [6.5]) 3.86 (m)	3.81 (dq (13.7) [6.8]) 3.98 (m)	3.43 (dq (13.5) [7.0]) 3.75 (dq (13.4) [7.0])	3.41 (dq (14.1) [7.1]) 3.76 (dq (14.2) [6.9])	3.74 (dq (14.4) [6.9]) 3.94 (dq (13.4) [6.7])
C(61)H ₂	3.86 (m) 4.25 (q [6.7])	3.98 (m) 4.38 (dq (13.4) [6.9])	4.15 (dq (14.2) [7.1]) 4.42 (dq (14.1) [7.1])	4.13 (dq (14.4) [7.1]) 4.43 (dq (13.9) [6.9])	4.19 (dq (14.0) [6.8]) 4.39 (dq (13.2) [6.7])
C(72)H ₃	1.29 (t [6.8])	1.34 (t [7.1])	0.95 (t [7.1])	0.93 (t [7.1])	1.32 (t [7.1])
C(62)H ₃	1.32 (t [6.4])	1.42 (t [7.1])	1.16 (t [7.1])	1.15 (t [7.1])	1.39 (t [6.6])
C(21)H ₃	2.19 (s)	2.18 (s)	2.26 (s)	2.21 (s)	2.15 (s)
C(3)H	6.52 (s)	6.50 (s)			6.50 (s)
Ph	7.3–7.5 (m)	7.3–7.5 (m)	7.3–7.4 (m)	7.3–7.4 (m)	7.3–7.5 (m)

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **3** in $[\text{D}_6]$ Aceton bei Raumtemperatur; wichtige Kopplungskonstanten $J_{\text{C,H}}$ in runden, $J_{\text{w,C}}$ in eckigen Klammern, alle in Hz; zur Bezifferung der Kohlenstoff-Atome siehe Abb. 1

	3a	3b	3c	3d	3e
CO (trans)	224.1	202.6 [163]	202.2	225.0	225.1
CO (cis)	217.0	199.8 [128]	199.1 [127]	217.6	217.9
C(1)	203.5	205.6	203.4	205.1	206
C(2)	136.7 (6.6; 2.3)	138.5 (6.6; 2.4)	134.6 (6.7)	134.4	138.4 (7.2; 2.4)
C(3)	131.3 (154.4; 4.8)	130.5 (154.7; 4.6)	140.7	140.9	130.2
C(61)	47.6	51.1	50.7	50.6	51.0
C(71)	50.8	52.2	51.7	51.4	51.8
C(62)	14.1	13.9	13.3	13.5	13.9
C(72)	11.2	11.4	10.4	10.4	11.4
C(21)	18.8	18.4	22.2	21.8	18.4
Ph	136.2 130.1	136.0 130.2	141.3; 140.8 131.2; 130.1	141.4; 140.4 131.1; 130.0	136.0 130.2
	129.3 128.7	129.2 128.8	128.9; 128.8 128.7	128.8; 128.7	129.3 128.7

pen ergeben aufgrund des partiellen Doppelbindungscharakters der XC–N-Bindung in Analogie zu Thioamiden^{10,11} jeweils zwei deutlich getrennte Signale. Die ⁷⁷Se-Resonanz ([D₈]Toluol, –20°C, externer Standard: Me₂Se) von **3b** liegt mit δ = 383.4 zwischen der von Selenoharnstoff (δ = 195)¹² und *t*BuC(Se)NMe₂ (δ = 640)¹³.

Röntgenstrukturanalyse von 3b

Die an **3b** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1, Tab. 3 und 4) bestätigt die NMR-spektroskopisch abgeleitete Konfiguration. Der Selenoacrylamid-Ligand ist η¹-gebunden und steht auf Lücke zu den *cis*-CO-Gruppen [Diederwinkel C9–W–Se–C1: 144.5 (5)°]. Sowohl C1 als auch N sind trigonal-planar koordiniert [Winkelsumme an C1: 360.0°, an N: 359.9°; Diederwinkel Se–C1–N–C61: 1.7 (1.4)°]. Die Säureamid-Ebene Se/C1/N/C2 und die Alken-Ebene C3/C2/C21/C1 stehen aufeinander senkrecht

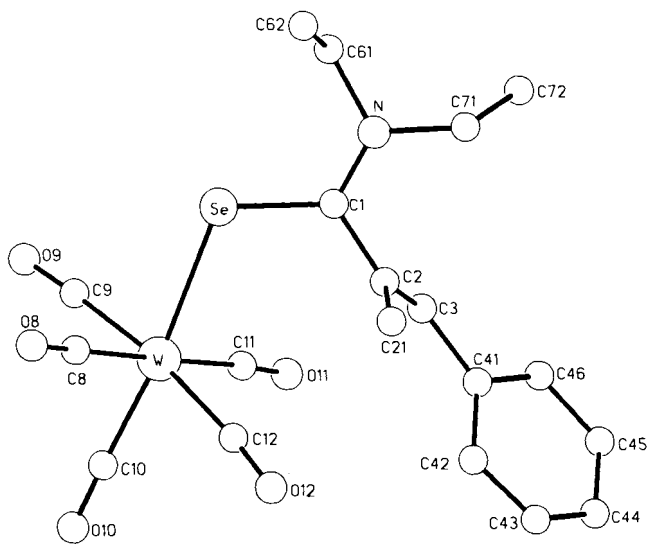


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall (ohne H-Atome)

(Diederwinkel N–C1–C2–C3: 89.0°). Der W–Se-Abstand [2.696 (1) Å] ist nur geringfügig länger als der in η²-**1b** [2.635 (2) bzw. 2.637 (2) Å in zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen]² und im Selenacyclohexen-Komplex (CO)₅W[SeC(Ph)₂CH₂C(Me)=C(Me)CH₂] [2.674 (1) Å]³, unterscheidet sich aber stark von dem in (CO)[HC≡C(*t*Bu)]₂W[η²-(Se=C(Ph)H)] [2.475 (1) Å]⁹. Die Se=C1-Bindungslänge in **3b** ist mit 1.85 (1) Å vergleichbar mit der in η²-**1b** [1.864 (13) bzw. 1.876 (15) Å], jedoch deutlich kürzer als in (CO)[HC≡C(*t*Bu)]₂W[η²-(Se=C(Ph)H)] [1.961(6) Å]. Der C–NET₂-Abstand [1.33 (2) Å] liegt in dem Bereich, der gewöhnlich für die partielle C(Carben)–N-Doppelbindung in Aminocarben-Komplexen beobachtet wird¹⁴.

Tab. 4. Wichtige Winkel [°] in **3b** und **4c** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern); für die Atomnummerierung siehe Abb. 1 und 2

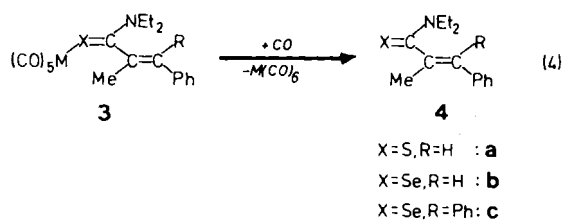
Winkel	3b	4c
Se–W–C8	86.4 (4)	
Se–W–C9	86.8 (4)	
Se–W–C10	173.5 (5)	
Se–W–C11	92.6 (4)	
Se–W–C12	100.1 (4)	
W–Se–C1	114.2 (4)	
N–C1–Se	121.4 (8)	122.9 (4)
N–C1–C2	117 (1)	118.3 (4)
C2–C1–Se	121.6 (9)	118.8 (4)
C1–N–C61	122 (1)	121.1 (4)
C1–N–C71	124 (1)	124.7 (5)
C61–N–C71	115 (1)	114.3 (5)
C1–C2–C3	121 (1)	122.6 (4)
C1–C2–C21	113 (1)	111.3 (4)
C21–C2–C3	126 (1)	126.0 (5)
C2–C3–C41	131 (1)	122.0 (4)
C2–C3–C51		122.3 (4)
C41–C3–C51		115.7 (4)

Tab. 3. Wichtige Abstände [Å] in **3b** und **4c** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern); für die Atomnummerierung siehe Abb. 1 und 2

Abstand	3b	4c
W–C8	2.06 (1)	
W–C9	2.05 (1)	
W–C10	1.99 (1)	
W–C11	2.03 (1)	
W–C12	2.04 (1)	
W–Se	2.696 (1)	
Se–C1	1.85 (1)	1.837 (4)
C1–N	1.33 (2)	1.329 (7)
C1–C2	1.48 (2)	1.496 (7)
N–C61	1.50 (2)	1.494 (8)
N–C71	1.49 (2)	1.492 (7)
C61–C62	1.47 (2)	
C71–C72	1.55 (2)	
C2–C21	1.53 (2)	1.512 (7)
C2–C3	1.30 (2)	1.345 (7)
C3–C41	1.48 (2)	1.491 (7)
C3–C51		1.477 (7)

Abspaltung der Acrylamid-Liganden

Die Thio- und Selenoacrylamid-Liganden lassen sich bei erhöhten Temperaturen (60–100°C) mit Kohlenmonoxid (70–105 bar) intakt und nahezu quantitativ vom Metall ablösen (Gl. 4). Das resultierende (CO)₅M-Fragment addiert CO unter Bildung von M(CO)₆ (M = Cr, W).



Die hierfür erforderlichen Reaktionsbedingungen variieren etwas mit der Art des Komplexes, bei den Wolfram-Verbindungen werden längere Reaktionszeiten bzw. höhere Temperaturen als bei den Chrom-Komplexen benötigt. Die Thio- und Selenoacrylamide lassen sich nach Chromatogra-

Tab. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **4** bei -30°C (**4a**, **b**) bzw. Raumtemperatur (**4c**); Solvens und Standard: $[\text{D}_6]\text{Aceton}$; Kopplungskonstanten 2J in runden, 3J in eckigen und 4J in geschweiften Klammern, alle in Hz; zur Bezifferung siehe Abb. 2

	4a	4b	4c
C(71)H ₂	3.67 (m)	3.41 (dq (13.7) [7.0]) 3.59 (dq (13.9) [7.0])	3.29 (dq (14.2) [7.0]) 3.50 (dq (13.9) [7.0])
C(61)H ₂	3.83 (m) 4.12 (m)	3.87 (dq (12.7) [6.8]) 4.38 (dq (12.7) [6.8])	4.03 (dq (14.7) [7.1]) 4.57 (dq (13.9) [6.7])
C(72)H ₃	1.236 (t [7.1])	0.96 (t [7.3])	0.88 (t [7.1])
C(62)H ₃	1.243 (t [7.1])	1.28 (t [7.1])	1.12 (t [7.1])
C(21)H ₃	2.13 (d {1.5})	2.19 (d {1.5})	2.12 (s)
C(3)H	6.27 (d {1.5})	6.05 (d {1.5})	
Ph	7.2–7.4 (m)	7.2–7.5 (m)	7.2–7.5 (m)

Tab. 6. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **4** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei Raumtemperatur; zur Bezifferung der Kohlenstoff-Atome siehe Abb. 2

	4a	4b	4c
C(1)	203.6	205.3	205.7
C(2)	140.8	141.9	138.9
C(3)	125.2	121.8	133.0
C(61)	45.6	48.5	48.4
C(71)	48.0	49.0	48.9
C(62)	14.3	12.9	13.3
C(72)	11.3	10.6	10.4
C(21)	18.5	25.7	21.9
Ph	137.5 129.6 129.1 127.2	137.1 129.1 128.9 127.8	142.9; 142.0 130.4; 130.1 129.0; 128.0 127.8; 127.7

phie und Umkristallisieren in sehr guten Ausbeuten in reiner Form erhalten.

Auch in den nichtkomplexierten Thio- und Selenoacrylamiden besitzt die $\text{XC}-\text{N}(\text{Et})_2$ -Bindung partiellen Doppelbindungscharakter. Durch die Abspaltung werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 5) im allgemeinen einander entsprechende Signale hochfeldverschoben, wobei die einzelnen Wasserstoff-Atome in unterschiedlichem Ausmaß beeinflusst werden.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Tab. 6) bleibt die Lage des Signals von C(1) von der Dekomplexierung nahezu unbeeinflusst. Im Gegensatz dazu wird die Resonanz von C(2) zu tieferem Feld und die von C(3) signifikant zu höherem Feld verschoben.

Molekülstruktur von **4c**

Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur von **4c**, die wichtigsten Abstände und Winkel sind in den Tab. 3 und 4 enthalten. Das Keton-Kohlenstoffatom C1 ist streng planar konfiguriert (Winkelsumme 360.0°). Seine Substituentenebene ist praktisch koplanar mit der Amido-Ebene (Winkel zwischen den Ebenen $\text{Se}/\text{N}/\text{C1}/\text{C2}$ und $\text{N}/\text{C61}/\text{C71}$: 1.5°). Mit der Doppelbindungsebene C1/C2/C21/C3 bildet die Keton-Ebene dagegen einen Winkel von 66.5° (bei **3b**: 89.0°). Damit nimmt **4c** im Kristall eine schraubenförmige (chirale) Konformation ein. Die Doppelbindung selbst ist geringfügig ver-

drillt (Ebenenwinkel zwischen C1/C21/C2 und C41/C51/C3: 6.4°). Die Phenyl-Ringe sind um 44.9° (C41–C46) bzw. 50.3° (C51–C56) gegen die Ebene C41/C51/C3 verdreht. Die Se–C-Bindung liegt mit 1.837 (4) Å zwischen der SeC-Einfachbindung in Dimethylselenid [1.98 (1) Å]¹⁵ und der (kumulierten) Doppelbindung in CSe₂ [1.692 (2) Å]¹⁶, entspricht jedoch der in **3b**. Durch die Koplanarität der Ebenen $\text{Se}/\text{N}/\text{C1}/\text{C2}$ und $\text{N}/\text{C61}/\text{C1}$, sowie durch den kurzen Abstand $\text{N}-\text{C1}$ von 1.329 (7) Å [**3b**: 1.33 (2) Å], wird unmittelbar plausibel, daß auch zum N-Atom erhebliche Mehrfachbindungsanteile bestehen. Diese gleichen nicht unerheblich den Elektronenhaushalt von C1 aus und dürften damit zur Stabilität dieser Verbindung beitragen.

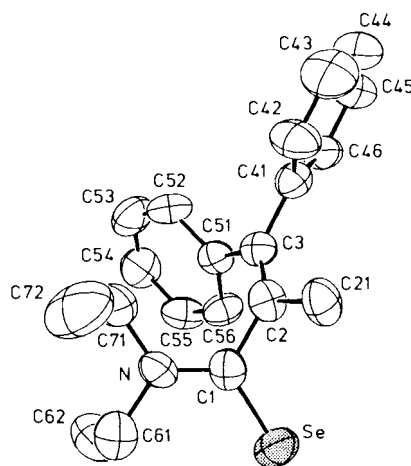


Abb. 2. Struktur von **4c** im Kristall (ORTEP, die thermischen Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome)

Diskussion

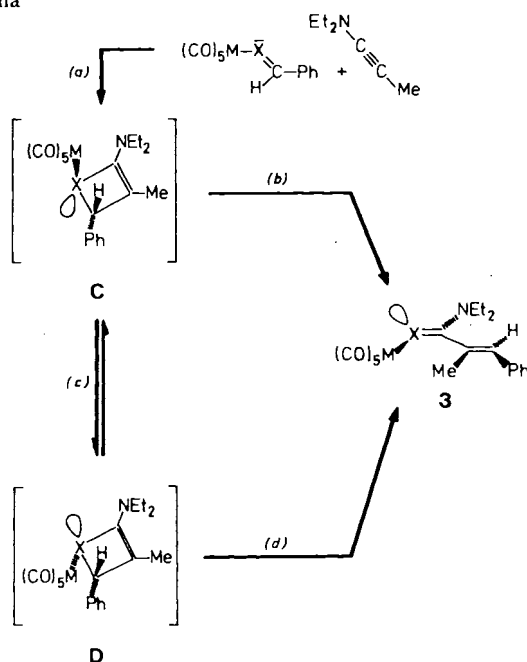
Thio- und Selenoaldehyd- sowie Selenoketon-Komplexe der Metalle Chrom und Wolfram addieren glatt und rasch regio-spezifisch 1-(Diethylamino)-1-propin unter Bildung von Heteroacrylamid-Komplexen. Da sich diese Liganden leicht und nahezu quantitativ vom Metall ablösen lassen, ergibt sich somit ein einfacher Zugang zu Thio- und Selenoacrylamiden.

Die Reaktion der Aldehyd-Komplexe mit **2** ist aufgrund der NMR-Spektren nicht nur regio- sondern im Rahmen der Meßgenauigkeit auch stereospezifisch. Es läßt sich nur

das *E*-Isomer (bezüglich der C=C-Bindung) nachweisen. Unklar ist, ob bei den Komplexen **3** in Lösung ebenfalls nur das röntgenstrukturanalytisch beobachtete *E*-Isomer (bezüglich der X=C-Bindung) vorliegt, oder ob wie bei den Thioaceton-Komplexen $(\text{CO})_5\text{M}[\text{S}=\text{CMe}_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)¹⁷⁾ und den Diarylselenoketon-Komplexen $(\text{CO})_5\text{M}[\text{Se}=\text{C}(\text{Aryl})\text{Ph}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)³⁾ (jeweils bis -100°C) eine auf der ¹H-NMR-Zeitskala rasche Inversion bezüglich der X=C-Bindung erfolgt.

Aus den kinetischen Untersuchungen der Reaktionen von Selenoketon-Komplexen mit **2**¹⁸⁾ und mit konjugierten Dienen¹⁹⁾ folgt, daß die Aktivierungsparameter und die Solvens- und Substituenteneinflüsse für beide Umsetzungen sehr ähnlich sind. Daraus wurde abgeleitet, daß der Additionsschritt (Schema) auch für die Reaktion mit **2** geschwindigkeitsbestimmend ist.

Schema



Die Regiospezifität der Addition des Inamins **2** an die X=C-Bindung ergibt sich aus der Polarität beider Bindungen und den jeweiligen Grenzorbitalen. In Lösung liegen die Komplexe **1** in einem dynamischen Isomerengleichgewicht zwischen den η^1 - und dem η^2 -Isomeren vor. Die Freie Aktivierungsenthalpie für die η^1/η^2 -Isomerisierung ist niedrig: für $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}(p)]\text{H}]$ beträgt sie bei -80°C ca. 35 kJ/mol. Da das im wesentlichen im Liganden lokalisierte LUMO bei den η^1 -Isomeren energetisch niedriger liegt als beim η^2 -Isomer, kann angenommen werden, daß **2** bevorzugt mit η^1 -**1** reagiert. Unter der plausiblen Annahme, daß die Addition von **2** im Fall der Aldehyd-Komplexe an die sterisch begünstigte η^1 -*E*-Form erfolgt, weist der resultierende Seleneten-Komplex die Struktur **C** auf [Schema, $(\text{CO})_5\text{M}$ und Ph *trans*, nur eines der beiden Enantiomeren ist dargestellt]. Eine disrotatorische Ringöffnung mit einer Drehung der $(\text{CO})_5\text{M}$ -Gruppe nach „innen“ unter gleichzeitiger Drehung der Olefin-Ebene um die $(\text{NEt}_2)\text{C}$ -

C(Me)-Bindung nach „unten“ würde dann die röntgenographisch ermittelte Anordnung ergeben (Schema, Weg b). Die gleiche Komplexgeometrie resultiert bei einer raschen Epimerisierung des Seleneten-Komplexes ($\text{C} \rightarrow \text{D}$) und nachfolgender konrotatorischer Ringöffnung [Drehung von $(\text{CO})_5\text{W}$ nach „innen“ und der Olefin-Ebene nach „unten“, Weg c+d].

Die pyramidale Inversion am Schwefel bzw. Selen von Thio- und Selenoether-Komplexen wurde kürzlich eingehend untersucht²⁰⁾.

Die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger beträgt für $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ (in CD_2Cl_2 bei 25°C) 58.5 kJ/mol²¹⁾, für den 4,4-Dimethyl-1,2-diselenacyclopentan-Komplex $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}_2(\text{CH}_2)_2\text{CMe}_2]$ 69.38 kJ/mol (in $\text{C}_2\text{Cl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$ bei 25°C)²²⁾. Generell liegen die Werte für entsprechende Chrom-Komplexe geringfügig, für die analogen Thio-Komplexe um ca. 20 kJ/mol niedriger. Mit abnehmender Ringgröße nimmt ΔG^\ddagger jedoch deutlich zu²⁰⁾. Für die C/D-Epimerisierung (Schema) muß daher mit einer Freien Aktivierungsenthalpie von mindestens 50 (X = S) bzw. 70 kJ/mol (X = Se) gerechnet werden.

Die Freie Aktivierungsenthalpie für die Reaktion des Selenoketon-Komplexes **1c** mit **2** beträgt 77.0 kJ/mol (bei 25°C)¹⁸⁾, die für die Umsetzung der Aldehyd-Komplexe mit **2** ist signifikant niedriger (bei der verwandten [4+2]-Cycloaddition von Cyclopentadien an **1c** bzw. **1b** reagiert der Keton-Komplex **1c** unter gleichen Temperatur- und Konzentrationsbedingungen 73500mal langsamer als der Aldehyd-Komplex **1b**¹⁹⁾). Nimmt man an, daß **C** eine Zwischenstufe ist, dann müssen die Aktivierungsbarrieren für die Ringöffnung (Schema, Weg b) bzw. die Retrocycloaddition wesentlich niedriger als 77.0 kJ/mol sein, da der Additionsschritt (Weg a) für die Reaktion von **1** mit **2** geschwindigkeitsbestimmend ist. Sollten die Komplexe **3** über die Folge a-c-d gebildet werden, dann müßte ΔG^\ddagger für die Epimerisierung $\text{C} \rightarrow \text{D}$ (Weg c) niedriger als für die Ringöffnung (Weg b) sein. Dieser für $\text{C} \rightarrow \text{D}$ erforderliche ΔG^\ddagger -Wert ist jedoch beträchtlich kleiner als der aufgrund der Untersuchungen zur pyramidalen Inversion (siehe oben) zu erwartende Wert, so daß der Reaktionsweg a-c-d ausgeschlossen werden kann.

Eine andere, ebenfalls zu **3** führende, allerdings weniger wahrscheinliche, Reaktionsfolge wäre eine konrotatorische Ringöffnung mit einer Drehung des $(\text{CO})_5\text{M}$ -Fragments nach „außen“ und einer sich anschließenden raschen Umwandlung des zunächst resultierenden Isomers (*Z* bezüglich der X=C-Bindung) in die *E*-Form. Aufgrund der Befunde kann dieser Weg nicht ausgeschlossen werden.

Eine ähnlich hohe *cis*-Selektivität wie bei den Reaktionen nach Gl. 1 und 2 wurde bereits früher bei den Reaktionen einiger Inamine mit Aldehyden^{23,24)} und Schiffsbasen²⁵⁾ beobachtet. Bei der zur Umsetzung der Aldehyd-Komplexe **1** mit **2** analogen Reaktion mit Bis(diethylamino)acetylen beobachtet man hingegen die inverse Selektivität [$\text{X}(\text{NEt}_2)\text{C}$ und H *trans* und nicht *cis* wie in **3**]²⁵⁾.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersu-

chungen sowie Herrn Dr. H.-J. Kneuper für die Aufnahme des ^{77}Se -NMR-Spektrums.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, Na/Pb-Legierung, CaH_2 , P_4O_{10}) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck Nr. 60, 0.062–0.2 mm) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Ausgangsverbindungen **1a**¹⁾, **1b**²⁾, **1c**³⁾, **1d**³⁾, $\text{Et}_4\text{N}^{\oplus}[(\text{CO})_5\text{CrCH}(\text{Ph})\text{OMe}]^{\ominus 26)}$, $\text{Et}_4\text{N}^{\oplus}[\text{SeCN}]^{\ominus 27)}$ und **2**²⁸⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3a–d: Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 3 mmol **1** in 3–5 ml CH_2Cl_2 wird rasch mit der äquimolaren Menge von **2**, bei Raumtemp. in wenig CH_2Cl_2 gelöst, versetzt. Die Lösung wird auf Raumtemp. erwärmt, wobei sich deren Farbe im Verlauf der Reaktion von Dunkelblau nach Orange bis Rot verändert. Nach Ende der Umsetzung wird bei -25°C an Kieselgel zunächst mit Pentan und dann mit Pentan/ CH_2Cl_2 [5:1 (**3a**), 1:1 (**3b**), 2:1 (**3c**), 3:1 (**3d**)] chromatographiert. Die vorauslaufende, gelbe bis orangefarbene Zone wird aufgefangen, das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt und der Rückstand aus Pentan/ CH_2Cl_2 [10:1 (**3a**), 4:1 (**3b**), 5:1 (**3c**, **d**)] umkristallisiert.

Pentacarbonyl(*N,N*-diethyl-2-methyl-3-phenylthioacrylamid)-chrom (3a): Das nach der Chromatographie anfallende Rohprodukt ist noch verunreinigt und muß noch einmal bei -25°C an Kieselgel chromatographiert werden. Eine mit Pentan/ CH_2Cl_2 (10:1) vorauslaufende dunkelblaue Zone wird verworfen und die zweite, orangefarbene Zone mit Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1) eluiert. Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Pentan/ CH_2Cl_2 (10:1) liefert **3a** als gelbe Prismen; Ausb. 940 mg (74% bez. auf **1a**), Schmp. 80°C . – IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2063\text{ cm}^{-1}$ w, 1979 vw, 1939 vs, 1916 s.

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{CrNO}_5\text{S}$ (425.4) Molmasse 425 (MS)

Ber. C 53.64 H 4.50 Cr 12.22 N 3.29 O 18.80 S 7.54

Gef. C 53.51 H 4.64 Cr 12.06 N 3.22 O 18.68 S 6.99

Pentacarbonyl(*N,N*-diethyl-2-methyl-3-phenylselenoacrylamid)-wolfram (3b): Gelbe Prismen, Ausb. 1.3 g (72% bez. auf **1b**), Schmp. 108°C . – IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2066\text{ cm}^{-1}$ w, 1972 vw, 1934 vs, 1913 m.

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{SeW}$ (604.2) Molmasse 605 (MS, ^{184}W und ^{80}Se)

Ber. C 37.77 H 3.17 N 2.32 O 13.24 W 30.43

Gef. C 37.63 H 3.11 N 2.22 O 13.28 W 30.27

Pentacarbonyl(*N,N*-diethyl-2-methyl-3,3-diphenylselenoacrylamid)wolfram (3c): Orangegelbe Prismen, Ausb. 1.9 g (88% bez. auf **1c**), Schmp. 110°C . – IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2068\text{ cm}^{-1}$ w, 1971 vw, 1934 vs, 1913 m.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{SeW}$ (680.3) Molmasse 681 (MS, ^{184}W und ^{80}Se)

Ber. C 44.14 H 3.41 N 2.06 O 11.76 W 27.03

Gef. C 44.24 H 3.53 N 2.11 O 11.43 W 27.15

Pentacarbonyl(*N,N*-diethyl-2-methyl-3,3-diphenylselenoacrylamid)chrom (3d): Orangefarbene Kristalle, Ausb. 1.53 g (93% bez. auf **1d**), Schmp. 96°C . – IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2060\text{ cm}^{-1}$ w, 1936 vs, 1916 s.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{CrNO}_5\text{Se}$ (548.2) Molmasse 549 (MS, ^{80}Se)

Ber. C 54.75 H 4.23 Cr 9.48 N 2.55 O 14.59

Gef. C 54.60 H 4.36 Cr 9.53 N 2.65 O 14.73

Pentacarbonyl(*N,N*-diethyl-2-methyl-3-phenylselenoacrylamid)-chrom (3e): Eine Lösung von 1.500 g (3.38 mmol)

$\text{Et}_4\text{N}^{\oplus}[(\text{CO})_5\text{CrCH}(\text{Ph})\text{OMe}]^{\ominus}$ in 58 ml CH_2Cl_2 wird bei -78°C schnell nacheinander mit 1 ml $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 150 ml auf -78°C gekühltem Pentan und einer Lösung von 0.860 g (3.66 mmol) $\text{Et}_4\text{N}^{\oplus}[\text{SeCN}]^{\ominus}$ in 18 ml gekühltem CH_2Cl_2 versetzt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich dabei von Gelb über Dunkelrot nach Dunkelblau. Anschließend wird bei -75°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (4:1) über Kieselgel chromatographiert. Die dunkelblaue Fraktion wird in einem auf -35°C gekühlten, mit 0.412 g (3.71 mmol) **2** versetzten Schlenkrohr aufgefangen. Die Lösung wird augenblicklich intensiv orangefarben. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. erhält man ein orangefarbenes Öl, das bei -30°C über Kieselgel chromatographiert wird. Die erste, hellgelbe Zone, die mit Pentan/ CH_2Cl_2 (zunächst 3:1 dann 12:5) eluiert wird, wird verworfen. Die nachfolgende Zone enthält **4b** [Laufmittel: Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1)]. Entfernen des Solvens i. Hochvak. und Umkristallisieren aus Pentan/ CH_2Cl_2 (5:1) ergibt **3e** als goldgelbe Prismen; Ausb. 400 mg (25% bez. auf $\text{Et}_4\text{N}^{\oplus}[(\text{CO})_5\text{CrCH}(\text{Ph})\text{OMe}]^{\ominus}$), Schmp. 90°C . – IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2061\text{ cm}^{-1}$ w, 1975 vw, 1937 vs, 1916 m.

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{CrNO}_5\text{Se}$ (472.3) Molmasse 473 (MS, ^{80}Se)

Ber. C 48.32 H 4.05 Cr 11.01 N 2.97 O 16.95

Gef. C 48.18 H 4.03 Cr 10.85 N 2.90 O 16.87

Tab. 7. Kristallstrukturdaten für **3b** und **4c**

	3b	4c
Formel	$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{SeW}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NSe}$
Mr	604.18	356.37
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$F2_1 2_1 2_1$	$F2_1 2_1 2_1$
a [Å]	10.113(3)	9.245(1)
b [Å]	13.380(4)	11.820(1)
c [Å]	15.828(4)	16.726(1)
V [Å ³]	2136	1827.8
Z	4	4
Dber [g/cm ³]	1.87	1.295
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [cm ⁻¹]	72.2	20.3
F(000) [e]	1152	736
T [°C]	-57	22
Diffraktometer	Syntex P3	Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	Mo-K α $\lambda = 0.71069$ Å	Mo-K α $\lambda = 0.71069$ Å
Monochromator	Graphit	Graphit
Scan	Omega	$\theta/2\theta$
Scan-Breite (sin θ/λ) _{max}	$4.0 \geq 2\theta \geq 52.0$	$\omega: 0.8 - 0.35 \tan \theta$
hkl-Bereich	+13, +17, +20	+11, +14, ± 19
Reflexe gem.	2411	3593
Reflexe unabh.	2389	3195
R _{int}	0.017	0.01
Reflexe beob.	2167	2167
	[$F_0 \geq 1.5 \sigma(F_0)$]	[$F_0 \geq 4.0 \sigma(F_0)$]
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
rel. Transmission	0.34 – 1.00	0.96 – 1.00
Lösung	Patterson	Patterson
H-Atome gef.		10
H-Atome ber.	alle	13
Parameter verf. ^{a)}	253	200
R _b	0.034	0.040
R _{wc}	0.039	0.027
χ^2		0.52(2)
$\Delta\rho_{\text{min}}(\text{max/min})$ [e/Å ³]	1.41	± 0.43

a) Anisotrop, H-Atome konstant mit $U_{\text{iso}} = 0.06 \text{ \AA}^2$. – b) $R = \sum (|F_0| - |F_c|) / \sum |F_0|$. – c) $R_w = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w F_0^2]^{1/2}$, $w = 1/\sigma^2(F_0)$; minimierte Funktion: $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$. – d) Flacks x-Parameter^{30,31)}.

N,N-Diethyl-2-methyl-3-phenylthioacrylamid (**4a**): Eine Lösung von 580 mg (1.36 mmol) **3a** in 10 ml Et₂O wird 17 h bei 60°C im Autoklaven mit 105 bar CO behandelt. Dabei entstehendes (CO)₆Cr wird bei -78°C aus der Lösung weitgehend ausgefroren, restliche Verunreinigungen werden durch Chromatographie der Lösung an Kieselgel bei -25°C mit Pentan/CH₂Cl₂ (Verhältnis von 5:1 bis 1:1 ansteigend), CH₂Cl₂ und CH₂Cl₂/Et₂O (1:1) abgetrennt und das Produkt **4a** mit Et₂O eluiert. Das Lösungsmittel wird i.Hochvak. entfernt und der gelbe Rückstand aus Pentan/Et₂O (1:1) umkristallisiert. Bei Raumtemp. gelbes Öl, bei tiefen Temp. elfenbeinfarbene Nadeln; Ausb. ca. 255 mg (80%), Schmp. < 0°C.

C₁₄H₁₉NS (233.4) Molmasse 233 (MS)

Ber. C 72.05 H 8.21 N 6.00

Gef. C 71.94 H 8.40 N 5.54

Tab. 8. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter für **3b**; $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
W	0.8850(1)	0.6131(1)	0.4687(1)	0.043(1)
Se	0.6470(11)	0.6017(11)	0.3926(11)	0.052(11)
C1	0.6086(12)	0.4774(8)	0.3480(7)	0.044(3)
N	0.4901(9)	0.4567(7)	0.3167(6)	0.045(3)
C2	0.7102(11)	0.3986(9)	0.3415(7)	0.047(4)
C3	0.7233(12)	0.3319(9)	0.4005(7)	0.050(4)
C21	0.7867(13)	0.4023(12)	0.2579(8)	0.063(5)
C61	0.4571(12)	0.3614(9)	0.2732(8)	0.056(4)
C62	0.3677(18)	0.2928(11)	0.3280(10)	0.083(6)
C71	0.3797(13)	0.5316(9)	0.3177(8)	0.054(4)
C72	0.3717(17)	0.5886(11)	0.2387(8)	0.076(4)
C41	0.8128(15)	0.2453(10)	0.4080(8)	0.057(5)
C42	0.9402(14)	0.2396(11)	0.3718(9)	0.062(5)
C43	1.0064(16)	0.1494(12)	0.3745(12)	0.090(7)
C44	0.9646(18)	0.0692(11)	0.4191(10)	0.075(6)
C45	0.8452(18)	0.0720(10)	0.4571(9)	0.071(6)
C46	0.7690(17)	0.1619(11)	0.4524(9)	0.072(5)
C8	0.9203(13)	0.7347(10)	0.3921(9)	0.061(5)
C9	0.7980(13)	0.7082(9)	0.5535(9)	0.058(5)
C10	1.0533(12)	0.6359(8)	0.5304(8)	0.051(4)
C11	0.8469(12)	0.4930(8)	0.5435(9)	0.057(4)
C12	0.9940(13)	0.5247(11)	0.3897(10)	0.062(5)
O8	0.9396(10)	0.7990(8)	0.3490(7)	0.084(4)
O9	0.7541(10)	0.7638(7)	0.6023(6)	0.067(3)
O10	1.1510(8)	0.6451(7)	0.5694(5)	0.062(3)
O11	0.8328(11)	0.4264(7)	0.5865(7)	0.078(4)
O12	1.0638(11)	0.4779(9)	0.3493(8)	0.100(5)

N,N-Diethyl-2-methyl-3-phenylselenoacrylamid (**4b**): Die Darstellung von **4b** aus 744 mg (1.23 mmol) **3b** in 15 ml Et₂O erfolgt analog der von **4a**. Reaktionsbedingungen: 17 h, 100°C, 70 bar CO. Umkristallisieren aus Pentan/CH₂Cl₂ (2:1). Gelbe Prismen, Ausb. 268 mg (78%), Schmp. 124°C.

C₁₄H₁₉NSe (280.3) Molmasse 281 (MS, ⁸⁰Se)

Ber. C 60.00 H 6.83 N 5.00

Gef. C 59.81 H 6.99 N 4.88

N,N-Diethyl-2-methyl-3,3-diphenylselenoacrylamid (**4c**): Eine Lösung von 330 mg (0.60 mmol) **3d** in 5 ml Et₂O wird bei 70°C 18 h im Autoklaven bei einem CO-Druck von 105 bar gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei -20°C an Kieselgel chromatographiert. Die das Produkt enthaltende zweite, grünlich-orangefarbene Zone wird mit CH₂Cl₂/Et₂O (3:1) eluiert. Nach Entfernen des Solvens i.Hochvak. wird das Produkt aus Pentan/Et₂O (10:1) umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle, Ausb. 197 mg (92%), Schmp. 100°C.

C₂₀H₂₃NSe (356.4) Molmasse 357 (MS, ⁸⁰Se)

Ber. C 67.41 H 6.50 N 3.93

Gef. C 67.61 H 6.41 N 3.88

Alternativ läßt sich **4c** auch durch Abspaltung aus **3c** erhalten, allerdings sind hierfür drastischere Reaktionsbedingungen (29 h, 70°C, 105 bar CO) erforderlich. Die Aufarbeitung erfolgt analog, die Ausbeute an **4c** entspricht der der Darstellung aus **3d**.

Röntgenstrukturanalysen von 3b und 4c: Ein jeweils geeigneter Kristall von **3b** [aus Pentan/CH₂Cl₂ (4:1) erhalten] bzw. von **4c** [aus Pentan/Et₂O (10:1) kristallisiert] wurde bei -78°C unter Argon in ein Markröhrchen eingeschmolzen und direkt auf dem Diffraktometer untersucht. Tab. 7 enthält die Kristalldaten und wichtige Angaben zur Strukturanalyse. Die Koordinaten der Nicht-H-Atome sind in Tab. 8 (**3b**) bzw. Tab. 9 (**4c**) zusammengestellt. Vollständige Listen der Atomkoordinaten und thermischen Parameter wurden hinterlegt²⁹. Die Struktur von **3b** wurde unter Verwendung des Programms SHELXTL gelöst und verfeinert. Bei **4c** ergab die Enantiopol-Verfeinerung nach Flack³⁰ das Vorliegen einer 50:50-Inversionsverzwillingung des Kristalls. Einzelheiten finden sich in einer eigenen Veröffentlichung³¹. Für die Diskussion der Molekülstruktur ist die Verzwillingung ohne Bedeutung. Bei **4c** verwendete Programme: SHELXS-86³²) (Strukturlösung), GFMFLX³³) (Verfeinerung) sowie eigene Routinen.

Tab. 9. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für **4c**; $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Se	0.8004(1)	0.7693(1)	0.2204(1)	0.071
N	0.6870(5)	0.9768(3)	0.1712(2)	0.059
C1	0.8029(6)	0.9104(3)	0.1744(2)	0.052
C2	0.9412(5)	0.9532(4)	0.1394(2)	0.053
C21	1.0554(5)	0.9691(4)	0.2031(2)	0.066
C3	0.9600(5)	0.9677(3)	0.0603(2)	0.048
C41	1.0947(6)	1.0180(3)	0.0266(2)	0.053
C42	1.1567(6)	1.1166(4)	0.0584(3)	0.073
C43	1.2812(9)	1.1606(4)	0.0256(4)	0.090
C44	1.3432(7)	1.1123(5)	-0.0386(4)	0.092
C45	1.2828(7)	1.0169(5)	-0.0727(3)	0.076
C46	1.1583(5)	0.9704(4)	-0.0409(2)	0.059
C51	0.8485(5)	0.9356(3)	0.0013(2)	0.046
C52	0.8067(7)	1.0129(3)	-0.0577(2)	0.060
C53	0.7016(7)	0.9861(4)	-0.1133(2)	0.075
C54	0.6394(5)	0.8819(5)	-0.1122(2)	0.069
C55	0.6792(6)	0.8043(3)	-0.0563(2)	0.064
C56	0.7860(6)	0.8299(3)	0.006(2)	0.054
C61	0.5450(7)	0.9387(5)	0.2041(3)	0.091
C62	0.4636(7)	0.8817(6)	0.1417(4)	0.115
C71	0.6852(7)	1.0930(4)	0.1366(2)	0.075
C72	0.6583(9)	1.1770(4)	0.1930(3)	0.124

CAS-Registry-Nummern

1a: 110657-69-7 / **1b:** 99883-35-9 / **1c:** 88676-91-9 / **1d:** 88676-87-3 / **2:** 4231-35-0 / **3a:** 110657-70-0 / **3b:** 110657-71-1 / **3c:** 110657-73-3 / **3d:** 110657-72-2 / **3e:** 116212-04-5 / **4a:** 110789-80-5 / **4b:** 110789-81-6 / **4c:** 110789-82-7 / Et₄N⁺[(CO)₅CrCH(Ph)OMe]⁻: 116212-06-7

¹⁾ H. Fischer, S. Zeuner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 954.
²⁾ H. Fischer, S. Zeuner, J. Riede, *Angew. Chem.* **96** (1984) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 726.
³⁾ H. Fischer, S. Zeuner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1365.
⁴⁾ H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede, R. Bann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 78.
⁵⁾ H. Fischer, U. Gerbing, G. Müller, H. G. Alt, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1905.
⁶⁾ H. Fischer, A. Tiriliomis, U. Gerbing, B. Huber, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 559.
⁷⁾ Y. Tamaru, T. Harada, Z.-I. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2392.
⁸⁾ E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tabellen zur Strukturklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer-Verlag, Berlin 1986.
⁹⁾ W. Walter, W. Ruback, C. O. Meese, *Org. Magn. Reson.* **11** (1978) 612.

- ¹⁰⁾ ^{10a)} C. Piccinni-Leopardi, O. Fabre, D. Zimmermann, J. Reisse, F. Cornea, C. Fulea, *Org. Magn. Reson.* **8** (1976) 536. — ^{10b)} H. Fritz, P. Hug, S.-O. Lawesson, E. Logemann, B. S. Pedersen, H. Sauter, S. Scheibye, T. Winkler, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **87** (1978) 525.
- ¹¹⁾ S. Scheibye, S.-O. Lawesson, C. Romming, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **35** (1981) 239.
- ¹²⁾ T. C. Wong, F. S. Guziec jr., C. A. Moustakis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1983**, 1471.
- ¹³⁾ E. R. Cullen, F. S. Guziec jr., C. J. Murphy, T. C. Wong, K. K. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7055.
- ¹⁴⁾ U. Schubert in *Transition Metal Carbene Complexes* (K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss, Hrsg.), S. 73, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- ¹⁵⁾ E. Goldish, K. Hedberg, R. E. Marsh, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 2948.
- ¹⁶⁾ A. G. Maki, R. L. Sams, *J. Mol. Spectrosc.* **90** (1981) 215.
- ¹⁷⁾ R. G. W. Gingerich, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **132** (1977) 377.
- ¹⁸⁾ H. Fischer, U. Gerbing, A. Tiriliomis, *J. Organomet. Chem.* **332** (1987) 105.
- ¹⁹⁾ H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **345** (1988) 65.
- ²⁰⁾ Vergleiche E. W. Abel, S. K. Bhargava, K. G. Orrell, *Progr. Inorg. Chem.* **32** (1984) 1 und dort zitierte Literatur.
- ²¹⁾ E. W. Abel, S. K. Bhargava, P. K. Mittal, K. G. Orrell, V. Šik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1561.
- ²²⁾ E. W. Abel, P. K. Mittal, K. G. Orrell, V. Šik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1569.
- ²³⁾ R. Fuks, R. Buijle, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **78** (1966) 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 585.
- ²⁴⁾ R. Fuks, H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **103** (1970) 564.
- ²⁵⁾ H. Fischer, U. Gerbing, A. Tiriliomis, C. Evertz, J. Hofmann, unveröffentlichte Untersuchungen.
- ²⁶⁾ ^{26a)} H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 684. — ^{26b)} C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7282. — ^{26c)} C. P. Casey, S. W. Polichnowski, H. E. Tuinstra, L. D. Albin, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 3045.
- ²⁷⁾ ^{27a)} J. Songstad, L. J. Stangeland, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 804. — ^{27b)} K. Wynne, J. Golen, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 185.
- ²⁸⁾ V. Jäger in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Band V/2a, S. 306, Thieme Stuttgart 1977.
- ²⁹⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53130, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³⁰⁾ H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 876.
- ³¹⁾ G. Müller, *Acta Crystallogr., Sect. B*, im Druck.
- ³²⁾ G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Hrsg.) S. 175, Oxford University Press, Oxford 1985.
- ³³⁾ GFMLX, eine starke modifizierte Version von ORFLSD, von Hirshfeld, Coppens, Leiserowitz und Rabinovich, mit Enantiopol-Verfeinerung nach Flack.

[154/88]