

## Neuartiger Aufbau von C=C-Bindungen durch Kondensation von Carbenkomplexen mit Säureamiden unter Insertion von C<sub>2</sub>-Einheiten in M=C-Bindungen

Rudolf Aumann\* und Peter Hinterding

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

Eingegangen am 29. August 1988

**Keywords:** Carbene complexes, formation of C=C double bonds / Insertion of C<sub>2</sub> into M=C bonds /  
Template-induced condensation of amides / Alkenylaminocarbene complexes

Carbenkomplexe  $L_nM=C(OEt)C_6H_5$  **1** [ $L_nM = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5$ ] lassen sich mit Säureamiden  $RCH_2CONMe_2$  **2** und  $POCl_3/Et_3N$  zu Alkenyl-Aminocarben-Komplexen **3** kondensieren. Dabei wird eine C<sub>2</sub>-Einheit von **2** in die M=C-Bindung von **1** eingeschoben und eine C=C-Bindung neu geknüpft. Die Reaktion gelingt mit offenkettigen und cyclischen Amiden wie *N*-Methyl-2-pyrrolidon (**8**). Die Strukturen der Komplexe wurden spektroskopisch ermittelt und Vorschläge zur Deutung des Reaktionsablaufs gemacht.

**Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 34<sup>1)</sup>.** – Novel Formation of C=C Bonds by Condensation of Acid Amides with Carbene Complexes Involving an Insertion of C<sub>2</sub> Units into M=C Bonds

Carbene complexes  $L_nM=C(OEt)C_6H_5$  **1** [ $L_nM = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5$ ] and acid amides  $RCH_2CONMe_2$  **2** undergo a novel condensation reaction in presence of  $POCl_3/Et_3N$  to give alkenyl aminocarbene complexes **3**. The reaction involves an insertion of a C<sub>2</sub> unit of **2** into the M=C bond of **1** to give a C=C bond. It can be achieved with open-chain and cyclic amides like *N*-methyl-2-pyrrolidone (**8**). The structures of the complexes have been determined spectroscopically. A mechanism of the reaction is suggested.

C,C-Verknüpfungen mit metallorganischen Reagenzien sind für organische Synthesen generell von großem Interesse. Man kennt zahlreiche Verfahren zur Umwandlung von M–C- in C–C-, jedoch vergleichsweise wenige zur Umwandlung von M=C- in C=C-Bindungen. Zu letzteren gehören (metallinduzierte) Dimerisierungen von Carbenliganden<sup>2)</sup>, Insertionsreaktionen von Alkinen in M=C-Bindungen<sup>3)</sup>, Olefin-Metathesen<sup>4)</sup>, Reaktionen von „Fischer-Carbenkomplexen“ mit Phosphor-Yliden<sup>5)</sup>, Diazoalkanen<sup>6)</sup> und Enolethern<sup>7)</sup>. Weiterhin erwähnt seien Reaktionen von „Schrock-Carbenkomplexen“<sup>8)</sup>, (zweikernigen) Methylenkomplexen<sup>9)</sup> oder anderen Methylierungsreagenzien von unbekannter Struktur (z. B. Mischungen aus  $WCl_6$  mit  $LiCH_3$ <sup>10)</sup>) mit Carbonylverbindungen sowie reduktive Dimerisierungen von Isocyaniden<sup>11)</sup> oder Kohlenmonoxid<sup>12)</sup>.

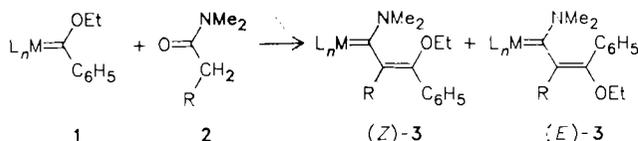
durch Insertion von Isocyaniden<sup>13)</sup> bzw. von Allenen<sup>14)</sup> in M=C-Bindungen.

Als weiteres Verfahren beschreiben wir jetzt die Kondensation von Carbenkomplexen  $L_nM=C(OEt)C_6H_5$  **1** mit Säureamiden **2** unter dem Einfluß von  $POCl_3/Et_3N$  zu Alkenyl-Aminocarben-Komplexen **3**<sup>15)</sup>.

### Spektroskopische Strukturzuordnung für **3**

Die Strukturen der Komplexe **3** wurden spektroskopisch ermittelt<sup>16)</sup> und basieren auf der Konfigurationszuordnung von **3g** durch <sup>1</sup>H-NMR-NOE-Messungen. Diese ergaben nach Bestrahlung von 2-H im Fall (*E*)-**3g** eine Intensitätszunahme der Protonen-Resonanzsignale von OCH<sub>2</sub> um 10%, von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> jedoch um nur weniger als 1% (bezogen auf jeweils 1 Proton). Im Fall (*Z*)-**3g** waren die Verhältnisse umgekehrt. Bei Bestrahlung von 2-H zeigte sich eine Intensitätszunahme von höchstens 1% für OCH<sub>2</sub>, jedoch von 20% für C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (bezogen auf 5 Protonen). Die Effekte ermöglichen eine eindeutige Konfigurationszuordnung für (*E*)- und (*Z*)-**3g**. Ausgehend hiervon konnten die Konfigurationen von **3a–f, h, i** durch „Trend-Analysen“ festgelegt werden, wozu vor allem die chemischen Verschiebungen von C-1, C-3 und OCH<sub>2</sub> unter Berücksichtigung der erwarteten Substituenteneffekte herangezogen wurden.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, erfahren die Signale der Carbenkohlenstoffe von (*Z*)-Isomeren generell eine Hochfeld-



- 1a:  $L_nM = Cr(CO)_5$   
 b:  $L_nM = Mo(CO)_5$   
 c:  $L_nM = W(CO)_5$

Wir fanden kürzlich zwei neue Methoden zum Aufbau von C=C- aus M=C-Bindungen von Carbenkomplexen

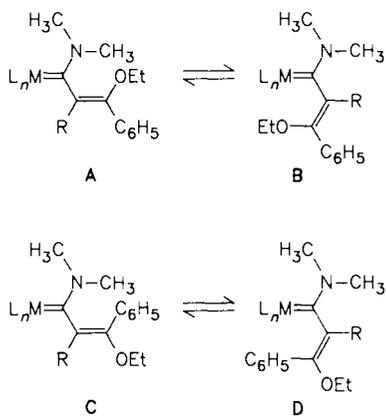
verschiebung um 2–4 ppm gegenüber (*E*)-Isomeren. Weniger signifikante Trends lassen sich durch Vergleich der Signale von C-3 und OCH<sub>2</sub> erkennen.

Tab. 1. Ausbeuten und einige diagnostisch wertvolle <sup>13</sup>C-NMR-Parameter von **3**

L <sub>n</sub> M	R	(Z):(E)- <b>3</b>	Ausb. (%)	δ(M-C)* <sup>1</sup>		δ(C3)		δ(OCH <sub>2</sub> )	
				(Z)- <b>3</b>	(E)- <b>3</b>	(Z)- <b>3</b>	(E)- <b>3</b>	(Z)- <b>3</b>	(E)- <b>3</b>
<b>a</b> : Cr(CO) <sub>5</sub>	H	1:5	68	261.8	263.7	141.1	145.2	65.9	64.4
<b>b</b> : Cr(CO) <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<1:20	43	-	273.5	-	139.6	-	65.5
<b>c</b> : Cr(CO) <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.5:1	51	269.1	273.1	140.7	140.0	66.7	64.4
<b>d</b> : Mo(CO) <sub>5</sub>	H	1:7	55	-	256.9	-	145.6	-	64.1
<b>e</b> : Mo(CO) <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<1:20	53	-	265.8	-	140.1	-	65.9
<b>f</b> : Mo(CO) <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.3:1	31	261.2	265.8	141.1	140.5	66.8	64.2
<b>g</b> : W(CO) <sub>5</sub>	H	1:6	61	-	245.8	143.5	146.9	66.0	64.2
<b>h</b> : W(CO) <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<1:20	61	-	254.9	-	140.8	-	66.1
<b>i</b> : W(CO) <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.5:1	43	250.5	254.0	141.8	141.4	66.8	64.3

\*<sup>1</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bzw. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub>, 75.467 MHz.

Für Strukturzuordnungen von **3** müssen außer „offenen“ (*s-trans*) Konformationen **A** und **C** [mit unterschiedlichen (Z)/(E)-Konfigurationen bezüglich der C=C-Bindungen] noch jeweils „geschlossene“ (*s-cis*) Konformationen **B** und **D** (mit unterschiedlichen *s-cis/s-trans*-Konfigurationen der C–C-Bindungen) in Betracht gezogen werden. Prinzipiell sollten **A–D** anhand von NMR-Spektren nebeneinander beobachtbar und voneinander unterscheidbar sein<sup>15</sup>. Betrachtet man die OEt-Gruppe als *n*-Donor und L<sub>n</sub>M als *π*-Akzeptor, so wird der „push-pull“-Charakter von **3** deutlich, durch den die *π*-Bindung zwischen C-2 und C-3 geschwächt und ein gewisser Doppelbindungsanteil zwischen C-1 und C-2 aufgebaut wird.



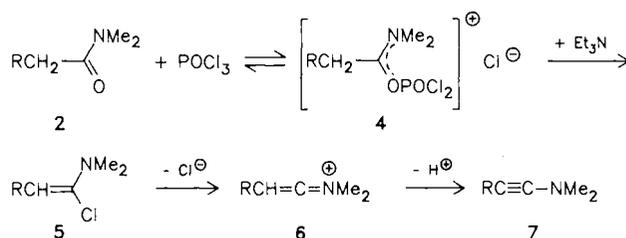
Die Protonenkopplung <sup>5</sup>J = 0.9 Hz zwischen 2-H und (ausschließlich) der metallseitigen NCH<sub>3</sub>-Gruppe von **3a, d, g** ist diagnostisch aufschlußreich. Wir gehen davon aus, daß es sich um eine „Zick-Zack-Kopplung“ handelt, die entsprechend nur bei „offenen“ Konformationen **A, C**, nicht

jedoch bei „geschlossenen“ Konformationen **B, D** erwartet wird.

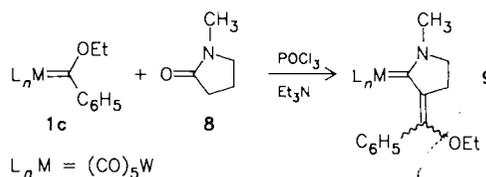
Zwar wesentlich langsamer als konformative Umwandlungen zwischen **A** und **B** (**C** und **D**), dennoch bereits unter überraschend milden Bedingungen treten Umlagerungen zwischen **A** und **C** unter *cis-trans*-Isomerisierung an der C=C-Bindung<sup>16</sup> ein. Eine C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung mit (Z):(E)-**3c** = 2.5:1 zeigt schon nach 12 h bei 40°C laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Isomerenverhältnis (Z):(E) = 1.5:1, das der Gleichgewichtskonzentration dieser Komplexe entspricht.

## Überlegungen zum Reaktionsverlauf

Die Kondensation von **1** mit **2** erfordert den Einsatz von POCl<sub>3</sub> und Et<sub>3</sub>N. Für den Primärangriff an **1** kommen im Prinzip vier Teilchen **4–7** in Frage, mit deren Entstehung unter den angegebenen Reaktionsbedingungen gerechnet werden muß<sup>17</sup>.

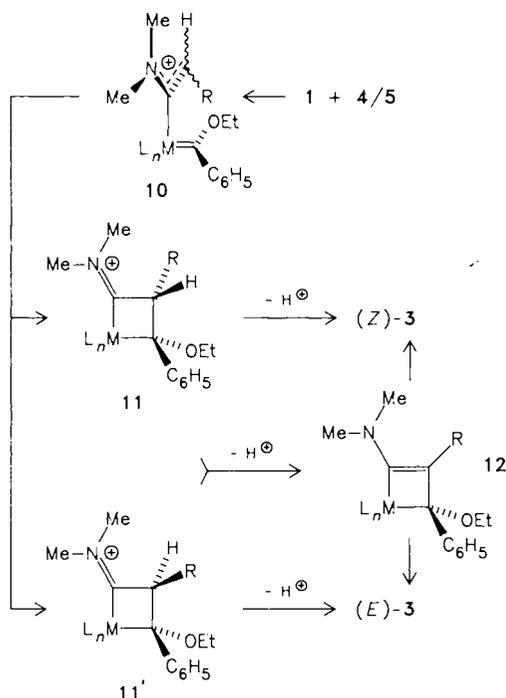


Lineare Zwischenstufen mit sp-hybridisierten Kohlenstoffen, wie Keteniminium-Ionen **6** oder Aminoalkyne **7**<sup>16</sup>, dürften an dieser Reaktion nicht beteiligt sein, denn auch das fünfgliedrige cyclische Amid **8** (*N*-Methylpyrrolidin) bildet unter den angegebenen Reaktionsbedingungen mit **1c** den Komplex **9**. Man kann davon ausgehen, daß in letzterem Fall aus Gründen der Ringspannung zu **6** oder **7** analoge lineare Zwischenstufen nicht auftreten können.



**9** entsteht als (Z)/(E)-Isomerenmisch (1.7:1). Durch den Fünfring sind jeweils die „geschlossenen“ Konformationen **B** bzw. **D** fixiert. Dies führt zu einer starken Hochfeldverschiebung der Resonanzsignale der Carbenkohlenstoffe von **9** verglichen mit **3** [δ(W=C) = 229.9 für (Z)-**9** und 235.2 für (E)-**9**; 250.5 für (Z)-**3i** und 254.0 für (E)-**3i**].

Wir nehmen an, daß durch elektrophilen Angriff von **4** oder **5** an **1** zunächst eine *i*-Azaallyl-Zwischenstufe **10** entsteht, aus der sich z. B. (diastereomere) Metallacyclobutane **11** und **11'** bilden. Diese könnten sich unter Abspaltung eines Protons direkt in **3** umwandeln bzw. indirekt über eine Metallacyclobuten-Zwischenstufe **12**. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Strukturen **11, 11'** und **12** hier nur spekulativ vorgeschlagen werden.



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

### Experimenteller Teil

Umsetzungen und Aufarbeitungen unter Inertgas. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband- und INEPT-Messungen). — IR-Spektren: Digilab FTS 45. — Massenspektren: 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 (*E*)-Isomeren von **3** sind meistens weniger polar<sup>16)</sup> als die (*Z*)-Isomeren und lassen sich anhand von DC-Tests aufgrund ihrer höheren  $R_f$ -Werte diagnostizieren. Darstellung von **1a–c**<sup>18)</sup>.

(*Z*)- und (*E*)-Pentacarbonyl[1-(dimethylamino)-3-ethoxy-3-phenylpropenyliden]chrom [(*Z*)-**3a** und (*E*)-**3a**]: Unter Einleiten von Inertgas mit Hilfe einer dünnen Glaskapillare tropft man unter lebhaftem Rühren bei –20 °C zu 326 mg (1.00 mmol) Pentacarbonyl( $\alpha$ -ethoxybenzyliden)chrom (**1a**<sup>18)</sup> und 174 mg (2.00 mmol) *N,N*-Dimethylacetamid in 1.5 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß eine frisch bereitete Lösung aus 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidchlorid und 808 mg (8.00 mmol) trockenem Triethylamin in 2 ml trockenem Ether, verschraubt das Gefäß und läßt unter Rühren auf 20 °C aufwärmen. Nach 48 h bei 20 °C wird der gesamte Ansatz auf (trockenes) Kieselgel aufgebracht (Säule 20 × 2 cm). Man eluiert gelbes **3a** mit Petrolether/Dichlormethan (3:1),  $R_f = 0.6$  in Ether/Petrolether (1:3), 267 mg (68%), gelbe Kristalle. Laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegt die Verbindung als (*Z*)/(*E*)-Isomerengemisch (1:5) vor, das ohne Trennung spektroskopisch analysiert wurde.

(*Z*)-**3a**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.40$  und  $7.14$  (2:3, je m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $6.31$  (1H, s, 2-H),  $3.52$  (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ),  $3.43$  (3H, d,  $^5J = 0.9$  Hz,  $\text{NCH}_3$  *cis*),  $2.96$  (3H, s,  $\text{NCH}_3$  *trans*),  $1.04$  (3H, t,  $\text{CH}_3$  Et). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  4:1):  $\delta = 261.8$  (Cr=C),  $223.7$  und  $218.5$  [1:4, *trans*- und *cis*-CO Cr(CO)<sub>5</sub>],  $141.1$  (C-3),  $135.4$  (C-1  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 128.9,

128.9, 127.3 (1:2:2, C-2 bis -6  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 122.9 (C-2), 65.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 50.3 und 45.9 (2  $\text{NCH}_3$ ), 15.8 ( $\text{CH}_3$  Et). — IR (Hexan), (*Z*)/(*E*)-Gemisch,  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  2052 (11), 1967 (2), 1927 (100). — MS (70 eV), (*Z*)/(*E*)-Gemisch:  $m/z$  (%) = 395 (16) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 367 (8), 339 (2), 311 (13), 283 (13), 255 (100).

(*E*)-**3a**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.24$  und  $7.04$  (2:3, je m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $6.01$  (1H, s, 2-H),  $3.79$  und  $3.51$  (je 1H, diastereotope  $\text{OCH}_2$ ,  $^2J = 9.4$  Hz,  $^3J = 7.0$ ),  $3.10$  (3H, d,  $^5J = 0.9$  Hz,  $\text{NCH}_3$  *cis*),  $2.18$  (3H, s,  $\text{NCH}_3$  *trans*),  $1.14$  (3H, t,  $\text{CH}_3$  Et). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  4:1):  $\delta = 263.7$  (Cr=C),  $223.6$  und  $218.3$  [1:4, *trans* und *cis* CO Cr(CO)<sub>5</sub>],  $144.2$  (C-3),  $136.1$  (C-1  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $129.1$ ,  $128.5$ ,  $127.3$  (1:2:2, C-2 bis -6  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $115.2$  (C-2),  $64.4$  ( $\text{OCH}_2$ ),  $50.3$  und  $44.7$  (2  $\text{NCH}_3$ ),  $14.6$  ( $\text{CH}_3$  Et). — IR und MS s. o.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{CrNO}_6$  (395.3) [(*Z*)/(*E*)-Gemisch]

Ber. C 54.70 H 4.33 N 3.54

Gef. C 54.74 H 4.48 N 3.57

(*E*)-Pentacarbonyl[1-(dimethylamino)-3-ethoxy-2-methyl-3-phenylpropenyliden]chrom [(*E*)-**3b**]: Wie bei **3a** tropft man unter lebhaftem Rühren bei –20 °C zu 326 mg (1.00 mmol) **1a**<sup>18)</sup> und 202 mg (2.00 mmol) *N,N*-Dimethylpropionamid in 1.5 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß eine frisch bereitete Lösung aus 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidchlorid und 808 mg (8.00 mmol) trockenem Triethylamin in 2 ml trockenem Ether und läßt unter Rühren auf 20 °C aufwärmen. Nach 48 h bei 20 °C wird die Etherphase dekantiert, eingedampft und der Rückstand zweimal umkristallisiert (aus Ether/Petrolether 1:3 bei –78 °C). Man erhält **3b**,  $R_f = 0.6$  in Ether/Petrolether (1:3), 176 mg (43%), gelbe Kristalle, Schmp. 92 °C aus Ether/Petrolether (2:1) bei –78 °C. Laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegt (isomerenfreies) (*E*)-**3b** vor. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  2:1):  $\delta = 7.12$  (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $3.54$  und  $3.41$  (je 1H, diastereotope  $\text{OCH}_2$ ),  $3.10$  und  $2.45$  (je 3H, je s, je  $\text{NCH}_3$ ),  $1.89$  (3H, s, 2- $\text{CH}_3$ ),  $1.09$  (3H, t,  $\text{CH}_3$  Et). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  4:1):  $\delta = 273.5$  (Cr=C),  $222.7$  und  $217.2$  [1:4, *trans* und *cis* CO Cr(CO)<sub>5</sub>],  $139.6$  (C-3),  $135.3$  (C-1  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $133.2$  (C-2); 128.3, 128.0, 127.4 (2:1:2, C-2 bis -6  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $65.5$  ( $\text{OCH}_2$ ),  $49.9$  und  $44.4$  (2  $\text{NCH}_3$ ),  $15.4$  (2  $\text{CH}_3$ , 2- $\text{CH}_3$  und Et). — IR (Hexan),  $\text{cm}^{-1}$  (%):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  2054 (11), 1974 (2), 1929 (100);  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1618. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 409 (3) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 381 (2), 353 (24), 325 (19), 297 (35), 269 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{CrNO}_6$  (409.4) Ber. C 55.75 H 4.68 N 3.42

Gef. C 55.97 H 4.95 N 3.41

(*Z*)- und (*E*)-Pentacarbonyl[1-(dimethylamino)-3-ethoxy-2,3-diphenylpropenyliden]chrom [(*Z*)-**3c** und (*E*)-**3c**]: Wie bei **3a** tropft man unter lebhaftem Rühren bei –20 °C zu 326 mg (1.00 mmol) **1a**<sup>18)</sup> und 326 mg (2.00 mmol) *N,N*-Dimethyl-2-phenylacetamid in 1.5 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß eine frisch bereitete Lösung aus 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidchlorid und 808 mg (8.00 mmol) trockenem Triethylamin in 2 ml trockenem Ether und läßt unter Rühren auf 20 °C aufwärmen. Nach 48 h bei 20 °C wird der gesamte Ansatz auf Kieselgel aufgebracht (Säule 20 × 2 cm) und **3c** [240 mg, 51%, gelbe Kristalle, (*Z*)/(*E*)-Isomerengemisch 1.5:1, (*Z*)-**3c**:  $R_f = 0.4$  in Ether/Petrolether 1:3, (*E*)-**3c**:  $R_f = 0.6$  in Ether/Petrolether 1:3) mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eluiert. **3c** wurde als Gemisch spektroskopisch analysiert.

(*Z*)-**3c**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  1:1):  $\delta = 7.30$ – $6.60$  (10H, m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $3.56$  und  $3.49$  (je 1H, diastereotope  $\text{OCH}_2$ ),  $3.13$  und  $2.52$  (je 3H, je s, je  $\text{NCH}_3$ ),  $1.04$  (3H, t,  $\text{CH}_3$  Et). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  4:1):  $\delta = 269.1$  (Cr=C),  $223.1$  und  $217.5$  [1:4, *trans* und *cis* CO Cr(CO)<sub>5</sub>],  $140.7$  (C-3);  $136.2$ ,  $135.9$ ,  $135.6$  (1:1:1, C-2 und 2 C-1  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $129.3$ ,  $128.7$ ,  $128.6$ ,  $128.3$  (2 C-2 bis -6  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Intensitäten

unklar); 66.7 (OCH<sub>2</sub>), 50.1 und 45.7 (2 NCH<sub>3</sub>), 15.1 (CH<sub>3</sub> Et). — IR (Hexan), (Z)/(E)-Gemisch, cm<sup>-1</sup> (%): ν(C≡O) 2054 (14), 1975 (9), 1933 (69), 1925 (100). — MS (70 eV), (Z)/(E)-Gemisch: m/z (%) = 471 (3) [M<sup>+</sup>], 415 (22), 387 (16), 359 (24), 331 (100).

(E)-**3c**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 1:1): δ = 7.45–7.00 (10H, m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.54 und 3.12 (je 3H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 3.50 und 3.07 (je 1H, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 1.01 (3H, t, CH<sub>3</sub> Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> 4:1): δ = 273.1 (Cr=C), 224.0 und 218.0 [1:4, *trans* und *cis* CO Cr(CO)<sub>5</sub>], 140.0 (C-3); 133.9, 133.3, 132.6 (1:1:1, C-2 und 2 C-1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130.8, 129.5, 128.6, 127.4 (2 C-2 bis -6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Intensitäten unklar); 64.4 (OCH<sub>2</sub>), 49.8 und 44.5 (2 NCH<sub>3</sub>), 15.7 (CH<sub>3</sub> Et). — IR und MS s. o.

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>CrNO<sub>6</sub> (471.4) [(Z)/(E)-Gemisch]  
Ber. C 61.15 H 4.49 N 2.97  
Gef. C 61.20 H 4.55 N 2.92

(Z)- und (E)-Pentacarbonyl[1-(dimethylamino)-3-ethoxy-3-phenylpropenyliden]molybdän [(Z)-**3d** und (E)-**3d**]: Wie bei **3a** tropft man unter lebhaftem Rühren bei -20 °C zu 370 mg (1.00 mmol) Pentacarbonyl(α-ethoxybenzyliden)molybdän (**1b**)<sup>18</sup> und 174 mg (2.00 mmol) *N,N*-Dimethylacetamid in 1.5 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß eine frisch bereitete Lösung aus 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidchlorid und 808 mg (8.00 mmol) trockenem Triethylamin in 2 ml trockenem Ether und läßt unter Rühren auf 20 °C aufwärmen. Nach 48 h bei 20 °C wird eingedampft und der Rückstand zweimal aus Ether/Petrolether (1:2) bei -15 °C umkristallisiert. R<sub>f</sub> = 0.4 in Ether/Petrolether (1:3), keine Auftrennung des (Z)/(E)-Gemisches, Ausb. 241 mg (55%), gelbe Kristalle. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegt die Verbindung als (Z)/(E)-Isomerengemisch (1:7) vor, das ohne Trennung spektroskopisch analysiert wurde.

(Z)-**3d**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.49 und 7.10 (2:3, je m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.35 (1H, s, 2-H), 3.46 (2H, OCH<sub>2</sub>), 3.08 (3H, d, <sup>5</sup>J = 0.9 Hz, NCH<sub>3</sub> *cis*), 2.57 (3H, s, NCH<sub>3</sub> *trans*), 0.94 (3H, t, CH<sub>3</sub> Et). — IR (Hexan), (Z)/(E)-Gemisch, cm<sup>-1</sup> (%): ν(C≡O) 2062 (11), 1973 (3), 1933 (100).

(E)-**3d**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.33 und 7.08 (2:3, je m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.93 (1H, s, 2-H), 3.76 und 3.50 (je 1H, diastereotope OCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 9 Hz, <sup>3</sup>J = 7), 3.02 (3H, d, <sup>5</sup>J = 1.1 Hz, NCH<sub>3</sub> *cis*), 2.08 (3H, s, NCH<sub>3</sub> *trans*), 1.12 (3H, t, CH<sub>3</sub> Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 256.9 (Mo=C), 214.2 und 207.1 [1:4, *trans* und *cis* CO Mo(CO)<sub>5</sub>], 145.6 (C-3), 136.2 (C-1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129.1, 128.5, 127.4 (1:2:2, C-2 bis -6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 115.1 (C-2), 64.1 (OCH<sub>2</sub>), 51.7 und 43.1 (2 NCH<sub>3</sub>), 14.5 (CH<sub>3</sub> Et). — IR s. o.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>MoNO<sub>6</sub> (439.3) [(Z)/(E)-Gemisch]  
Ber. C 49.22 H 3.90 N 3.19  
Gef. C 48.35 H 3.74 N 3.15

(Abweichung des C-Wertes durch Verunreinigung von Mo mit W)

(E)-Pentacarbonyl[1-(dimethylamino)-3-ethoxy-2-methyl-3-phenylpropenyliden]molybdän [(E)-**3e**]: Wie bei **3a** tropft man unter lebhaftem Rühren bei -20 °C zu 370 mg (1.00 mmol) **1b**<sup>18</sup> und 202 mg (2.00 mmol) *N,N*-Dimethylpropionamid in 1.5 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß eine frisch bereitete Lösung aus 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidchlorid und 808 mg (8.00 mmol) trockenem Triethylamin in 2 ml trockenem Ether und läßt unter Rühren auf 20 °C aufwärmen. Nach 48 h bei 20 °C wird die Etherphase dekantiert, eingedampft und der Rückstand zweimal aus Ether/Petrolether (1:3) bei -78 °C umkristallisiert. Man erhält **3e**, R<sub>f</sub> = 0.7 in Ether/Petrolether (1:3), 240 mg (53%), gelbe Kristalle, Schmp. 94 °C (Zers.). Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegt (isomerenfreies) (E)-**3e** vor. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.28, 7.18, 7.04 (2:2:1, je m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.52 und 3.42 (je 1H, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 2.91 und 2.18 (je 3H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 1.90 (3H, s, 2-

CH<sub>3</sub>), 1.06 (3H, t, CH<sub>3</sub> Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 265.8 (Mo=C), 213.5 und 206.8 [1:4, *trans* und *cis* CO Mo(CO)<sub>5</sub>], 140.1 (C-3), 135.9 (C-1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.1 (C-2); 128.6, 128.3, 127.9 (2:1:2, C-2 bis -6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 65.9 (OCH<sub>2</sub>), 51.7 und 43.1 (2 NCH<sub>3</sub>), 15.5 und 15.3 (2 CH<sub>3</sub>, 2-CH<sub>3</sub> und Et). — IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%): ν(C≡O) 2062 (11), 1973 (2), 1935 (100); ν(C=C) 1619.

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>MoNO<sub>6</sub> (453.3) Ber. C 50.34 H 4.22 N 3.09  
Gef. C 49.22 H 4.42 N 3.09

(Abweichung des C-Wertes durch Verunreinigung von Mo mit W)

(Z; und (E) Pentacarbonyl[1-(dimethylamino)-3-ethoxy-2,3-phenylpropenyliden]molybdän [(Z)-**3f** und (E)-**3f**]: Wie bei **3a** tropft man unter lebhaftem Rühren bei -20 °C zu 370 mg (1.00 mmol) **1b**<sup>18</sup> und 326 mg (2.00 mmol) *N,N*-Dimethyl-2-phenylacetamid in 1.5 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß eine frisch bereitete Lösung aus 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidchlorid und 808 mg (8.00 mmol) trockenem Triethylamin in 2 ml trockenem Ether und läßt unter Rühren auf 20 °C aufwärmen. Nach 48 h bei 20 °C wird der gesamte Ansatz auf Kieselgel aufgebracht (Säule 20 × 2 cm) und **3f** [164 mg, 32%, gelbe Kristalle, (Z)/(E)-Isomerengemisch 1.3:1, (Z)-**3f**: R<sub>f</sub> = 0.5 Ether/Petrolether (1:3), (E)-**3f**: R<sub>f</sub> = 0.7] in Ether/Petrolether (1:3) mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eluiert. **3f** wurde als Gemisch spektroskopisch analysiert.

(Z)-**3f**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.55, 7.23, 7.15, 7.00 (2:2:5:1, je m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 3.55 und 3.45 (je 1H, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 2.91 und 2.20 (je 3H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 0.99 (3H, t, CH<sub>3</sub> Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 261.2 (Mo=C), 213.9 und 206.7 [1:4, *trans* und *cis* CO Mo(CO)<sub>5</sub>], 141.1 (C-3); 136.4, 136.1, 135.1, (1:1:1, C-2 und 2 C-1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129.4, 128.6, 128.5, 128.2 (2:4:2:2, 2 C-2 bis -6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 66.8 (OCH<sub>2</sub>), 51.5 und 44.1 (2 NCH<sub>3</sub>), 15.0 (CH<sub>3</sub> Et). — IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%): ν(C≡O) 2062 (16), 1979 (8), 1939 (69), 1927 (100).

(E)-**3f**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.18, 6.97, 6.75 (3:5:2, je m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 3.46 und 2.96 (je 1H, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.34 und 2.86 (je 3H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 0.94 (3H, t, CH<sub>3</sub> Et). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 265.8 (Mo=C), 214.5 und 207.1 [1:4, *trans* und *cis* CO Mo(CO)<sub>5</sub>], 140.5 (C-3); 134.2, 133.5, 132.4 (1:1:1, C-2 und C-2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130.8, 129.3, 128.8, 128.6, 127.4, (2:2:1:4:1, 2 C-2 bis -6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 64.2 (OCH<sub>2</sub>), 51.2 und 42.9 (2 NCH<sub>3</sub>), 15.5 (CH<sub>3</sub> Et). — IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%): ν(C≡O) 2062 (19), 1975 (9), 1942 (81), 1929 (100).

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>MoNO<sub>6</sub> (515.4) [(Z)/(E)-Gemisch]  
Ber. C 55.93 H 4.11 N 2.72  
Gef. C 55.17 H 4.04 N 2.68

(Abweichung des C-Wertes durch Verunreinigung von Mo mit W)

(Z)- und (E)-Pentacarbonyl[1-(dimethylamino)-3-ethoxy-3-phenylpropenyliden]wolfram [(Z)-**3g** und (E)-**3g**]: Wie bei **3a** tropft man unter lebhaftem Rühren bei -20 °C zu 458 mg (1.00 mmol) Pentacarbonyl(α-ethoxybenzyliden)wolfram (**1e**)<sup>18</sup> und 174 mg (2.00 mmol) *N,N*-Dimethylacetamid in 1.5 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß eine frisch bereitete Lösung aus 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidchlorid und 808 mg (8.00 mmol) trockenem Triethylamin in 2 ml trockenem Ether und läßt unter Rühren auf 20 °C aufwärmen. Nach 48 h bei 20 °C wird der gesamte Ansatz auf (trockenes) Kieselgel aufgetragen (Säule 20 × 2 cm) und **3g** mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eluiert, R<sub>f</sub> = 0.7 in Ether/Petrolether (1:3), keine Auftrennung des (Z)/(E)-Gemisches, 321 mg (61%) gelbes Öl. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegt die Verbindung als (Z)/(E)-Isomerengemisch (1:6) vor, das ohne Trennung spektroskopisch analysiert wurde.

(Z)-**3g**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.52–7.30 (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.39 (1H, s, 2-H), 3.73 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 3.83 (3H, d, <sup>5</sup>J = 0.9 Hz, NCH<sub>3</sub> *cis*).

3.43 (3 H, s, NCH<sub>3</sub> *trans*), 1.23 (3 H, t, CH<sub>3</sub> Et). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = ? (W=C, wurde nicht sicher lokalisiert), 203.7 und 199.3 [1:4, *trans* und *cis* CO W(CO)<sub>5</sub>], 143.5 (C-3), 134.9 (C-1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.1, 129.0, 127.3, (1:2:2, C-2 bis -6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 123.9 (C-2), 66.0 (OCH<sub>2</sub>), 52.6 und 44.3 (2 NCH<sub>3</sub>), 15.8 (CH<sub>3</sub> Et). – IR (Hexan) (Z)/(E)-Gemisch, cm<sup>-1</sup> (%): ν(C≡O) 2060 (9), 1966 (2), 1925 (100). – IR (KBr): ν(C=C) 1642 cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV), (Z)/(E)-Gemisch, *m/z* (%) bezogen auf <sup>184</sup>W: 527 (22) [M<sup>+</sup>], 499 (20), 471 (9), 443 (100), 415 (29), 387 (77).

(E)-**3g**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.52–7.30 (5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.09 (1 H, s, 2-H), 4.07 und 3.90 (je 1 H, diastereotope OCH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 9 Hz, <sup>3</sup>J = 7), 3.58 (3 H, d, <sup>2</sup>J = 1.1 Hz, NCH<sub>3</sub> *cis*), 2.82 (3 H, s, NCH<sub>3</sub> *trans*), 1.45 (3 H, t, CH<sub>3</sub> Et). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 245.8 (W=C), 203.6 und 199.3 [1:4, *trans* und *cis* CO W(CO)<sub>5</sub>], <sup>1</sup>J (<sup>184</sup>W, <sup>13</sup>C) = 127.5 Hz], 146.9 (C-3), 136.1 (C-1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129.3, 128.6, 127.6 (1:2:2, C-2 bis -6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 116.3 (C-2), 64.2 (OCH<sub>2</sub>), 52.6 und 43.0 (2 NCH<sub>3</sub>), 14.5 (CH<sub>3</sub> Et). – IR und MS s.o.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>WNO<sub>6</sub> (527.2) [(Z)/(E)-Gemisch]

Ber. C 41.01 H 3.25 N 2.66

Gef. C 41.23 H 3.40 N 2.62

(Z)- und (E)-Pentacarbonyl[1-(dimethylamino)-3-ethoxy-2-methyl-3-phenylpropenyliden]wolfram [(Z)- und (E)-**3h**]: Wie bei **3a** tropft man unter lebhaftem Rühren bei –20°C zu 458 mg (1.00 mmol) **1c**<sup>18i</sup> und 202 mg (2.00 mmol) *N,N*-Dimethylpropionamid in 1.5 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß eine frisch bereitete Lösung aus 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidchlorid und 808 mg (8.00 mmol) trockenem Triethylamin in 2 ml trockenem Ether und läßt unter Rühren auf 20°C aufwärmen. Nach 48 h bei 20°C wird die Etherphase dekantiert, eingedampft und der Rückstand zweimal umkristallisiert (aus Ether/Petrolether 1:3 bei –15°C). Man erhält **3h**, *R<sub>f</sub>* = 0.5 in Ether/Petrolether (1:3), 314 mg (58%), gelbe Kristalle, Schmp. 110.5°C aus Ether/Petrolether (1:3) bei –78°C. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegt (isomerenfreies) (E)-**3h** vor. In der Mutterlauge befindet sich etwas (Z)-**3h**.

(Z)-**3h**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.40–7.32 (5 H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.81 und 3.34 (je 3 H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 3.49 (2 H, q, OCH<sub>2</sub>), 1.73 (3 H, 2-CH<sub>3</sub>), 1.14 (3 H, t, CH<sub>3</sub> Et). – IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%): ν(C≡O) 2062 (12), 1967 (3), 1927 (100).

(E)-**3h**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.40–7.26 (5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.71 und 3.65 (je 1 H, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.68 und 3.16 (je 3 H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 2.04 (3 H, s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.28 (3 H, t, CH<sub>3</sub> Et). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 254.9 [W=C, <sup>1</sup>J(<sup>184</sup>W, <sup>13</sup>C) = 91 Hz], 202.7 und 198.9 [1:4, *trans* und *cis* CO W(CO)<sub>5</sub>], <sup>1</sup>J(<sup>184</sup>W, <sup>13</sup>C) = 126.6 und 126.6 Hz], 140.8 (C-3), 135.7 (C-1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133.8 (C-2); 128.7, 128.5, 128.0 (2:1:2, C-2 bis -6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 66.1 (OCH<sub>2</sub>), 52.4 und 43.1 (2 NCH<sub>3</sub>), 15.6 und 15.5 (2 CH<sub>3</sub> 2-CH<sub>3</sub> und Et). – IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%): ν(C≡O) 2062 (12), 1964 (2), 1931 (100), 1919 (65); ν(C=C) 1618. – MS (70 eV), bezogen auf <sup>184</sup>W: *m/z* (%) = 541 (8) [M<sup>+</sup>], 513 (4), 485 (17), 457 (26), 429 (7), 401 (35).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>WNO<sub>6</sub> (541.2) [(Z)/(E)-Gemisch]

Ber. C 42.17 H 3.54 N 2.59

Gef. C 41.81 H 3.55 N 2.57

(Z)- und (E)-Pentacarbonyl[1-(dimethylamino)-3-ethoxy-2,3-diphenylpropenyliden]wolfram [(Z)-**3i** und (E)-**3i**]: Wie bei **3a** tropft man unter lebhaftem Rühren bei –20°C zu 458 mg (1.00 mmol) **1c**<sup>18i</sup> und 326 mg (2.00 mmol) *N,N*-Dimethyl-2-phenylacetamid in 1.5 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß eine frisch bereitete Lösung aus 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidchlorid und 808 mg (8.00 mmol) trockenem Triethylamin in 2 ml trockenem Ether und läßt unter Rühren auf 20°C

aufwärmen. Nach 48 h bei 20°C wird der gesamte Ansatz auf Kieselgel aufgebracht (Säule 20 × 2 cm) und **3i**, 259 mg (43%), gelbe Kristalle, (Z)/(E)-Isomerenmischung 1.5:1, (Z)-**3i**: *R<sub>f</sub>* = 0.5 in Ether/Petrolether (1:3), (E)-**3i**: *R<sub>f</sub>* = 0.6 in Ether/Petrolether (1:3) mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eluiert. **3i** wurde als Gemisch spektroskopisch analysiert.

(Z)-**3i**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.60–6.20 (10 H, m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.44 und 2.97 (je 1 H, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 2.90 und 2.26 (je 3 H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 0.98 (3 H, t, CH<sub>3</sub> Et). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 250.5 (W=C), 203.3 und 198.9 [1:4, *trans* und *cis* CO W(CO)<sub>5</sub>], 141.8 (C-3); 136.3, 136.0, 135.6 (1:1:1, C-2 und C-1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); Aromatensignale s. (E)-**3i**, 66.8 (OCH<sub>2</sub>), 52.5 und 44.2 (2 NCH<sub>3</sub>), 15.0 (CH<sub>3</sub> Et). – IR (Hexan), (Z):(E)-Gemisch, cm<sup>-1</sup> (%): ν(C≡O) 2062 (16), 1973 (9), 1933 (69), 1921 (100); IR (KBr) ν(C=C) 1624. – MS (70 eV), *m/z* (%) bezogen auf <sup>184</sup>W: 603 (24) [M<sup>+</sup>], 575 (2), 547 (24), 519 (64), 491 (5), 463 (60).

(E)-**3i**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.60–6.20 (10 H, m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 3.55 und 3.44 (je 1 H, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.32 und 2.86 (je 3 H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 0.95 (3 H, t, CH<sub>3</sub> Et). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 254.0 (W=C), 204.2 und 199.1 [1:4, *trans* und *cis* CO W(CO)<sub>5</sub>], <sup>1</sup>J(<sup>184</sup>W, <sup>13</sup>C) = 128 Hz], 141.4 (C-3); 134.2, 133.2, 132.8 (1:1:1, C-2 und 2 C-1 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129.5, 129.3, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 128.4, 128.2, 127.4 (Intensitäten unklar, 2 C-2 bis -6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 64.3 (OCH<sub>2</sub>), 52.2 und 42.9 (2 NCH<sub>3</sub>), 15.5 (CH<sub>3</sub> Et). – IR und MS s.o.

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>WNO<sub>6</sub> (603.3) [(Z)/(E)-Gemisch]

Ber. C 47.78 H 3.51 N 2.32

Gef. C 48.12 H 3.50 N 2.35

(Z)- und (E)-Pentacarbonyl[3-(α-ethoxybenzyliden)-1-methyl-2-pyrrolidinylden]wolfram [(Z)- und (E)-**9**]: Wie bei **3a** tropft man unter lebhaftem Rühren bei –20°C zu 458 mg (1.00 mmol) **1c**<sup>18i</sup> und 198 mg (2.00 mmol) 1-Methyl-2-pyrrolidon in 1.5 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß eine frisch bereitete Lösung aus 307 mg (2.00 mmol) Phosphoroxidchlorid und 808 mg (8.00 mmol) trockenem Triethylamin in 2 ml trockenem Ether und läßt unter Rühren auf 20°C aufwärmen. Nach 48 h bei 20°C wird der gesamte Ansatz auf (trockenes) Kieselgel aufgebracht (Säule 20 × 2 cm) und **9** mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eluiert, *R<sub>f</sub>* = 0.6 und 0.5 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 90 mg (17%), gelbes Öl. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegt die Verbindung als (Z)/(E)-Isomerenmischung (1.7:1) vor, das an Kieselgel getrennt werden kann (Säule 20 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan 3:1).

(Z)-**9**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.15, 6.93 (3:2, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.51 (2 H, OCH<sub>2</sub>), 3.00 (3 H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.32 und 1.55 (je 2 H, je t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.17 (3 H, t, CH<sub>3</sub> Et). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 229.9 (W=C), 204.3 und 200.5 [1:4, *trans* und *cis* CO W(CO)<sub>5</sub>], <sup>1</sup>J(<sup>184</sup>W, <sup>13</sup>C) = 127.5 Hz], 160.5 (=C–OEt), 136.1 und 132.1 (C-2 und *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130.5, 129.1, 129.0, 128.3 (C-2 bis -6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Intensitäten unklar); 66.8 (OCH<sub>2</sub>), 58.2 (C-5), 44.8 (NCH<sub>3</sub>), 29.0 (C-3), 15.1 (CH<sub>3</sub> Et). – IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%): ν(C≡O) 2060 (14), 1966 (14), 1927 (88), 1915 (100). – MS: s. (E)-**9**.

(E)-**9**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.28, 7.18, 7.08 (2:2:1, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.22 (2 H, OCH<sub>2</sub>), 3.03 (3 H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.65 und 2.41 (je 2 H, je t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.90 (3 H, t, CH<sub>3</sub> Et). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 235.2 (W=C), 202.4 und 199.4 [1:4, *trans* und *cis* CO W(CO)<sub>5</sub>], <sup>1</sup>J(<sup>184</sup>W, <sup>13</sup>C) = 127.5 Hz], 163.6 (=C–OEt), 138.0 und 134.2 (C-2 und *i*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), weitere Aromatensignale siehe (Z)-**9**, 65.9 (OCH<sub>2</sub>), 58.9 (C-5), 44.8 (NCH<sub>3</sub>), 30.12 (C-3), 15.3 (CH<sub>3</sub> Et). – IR (Hexan), cm<sup>-1</sup> (%): ν(C≡O) 2060 (14), 1967 (10), 1929 (100). – IR (KBr): ν(C=C) 1618 cm<sup>-1</sup>. – MS (70 eV), (Z)/(E)-Gemisch, *m/z* (%) bezogen auf <sup>184</sup>W: 539 (15) [M<sup>+</sup>], 511 (15), 455 (71), 427 (70), 399 (100).

## CAS-Registry-Nummern

1a: 26160-57-6 / 1b: 107271-23-8 / 1c: 36834-98-7 / 2a: 127-19-5 / 2b: 758-96-3 / 2c: 18925-69-4 / (E)-3a: 117497-66-2 / (Z)-3a: 117603-75-5 / (E)-3b: 117497-67-3 / (E)-3c: 117497-68-4 / (Z)-3c: 117603-76-6 / (E)-3d: 117497-69-5 / (Z)-3d: 117603-80-2 / (E)-3e: 117497-70-8 / (E)-3f: 117497-71-9 / (Z)-3f: 117603-77-7 / (E)-3g: 117497-72-0 / (Z)-3g: 117603-79-9 / (E)-3h: 117497-73-1 / (Z)-3h: 117603-81-3 / (E)-3i: 117497-74-2 / (Z)-3i: 117603-78-8 / 8: 872-50-4 / (E)-9: 117603-82-4 / (Z)-9: 117497-75-3

- <sup>1)</sup> 33. Mitteilung: R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 357, voranstehend.
- <sup>2)</sup> E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **16** (1969) P29; E. O. Fischer, D. Plabst, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3326; M. Brookhart, G. O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6099.
- <sup>3)</sup> K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **87** (1975) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 644; *ibid.* **96** (1984) 573 bzw. **23** (1984) 587.
- <sup>4)</sup> R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **3** (1964) 170; R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* **24** (1978) 1; T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* **16** (1977) 283.
- <sup>5)</sup> C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6543.
- <sup>6)</sup> E. O. Fischer, B. Dorrer, *Chem. Ber.* **107** (1974) 1156.
- <sup>7)</sup> E. O. Fischer, K.-Dötz, *Chem. Ber.* **105** (1972) 3966.
- <sup>8)</sup> Tantalkomplexe: R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6796; **98** (1976) 5399; Zirkonkomplex: F. W. Hartner, jr., J. Schwartz, S. M. Clift, *ibid.* **105** (1983) 640; Wolframkomplexe: J.

- Kress, J. A. Osborn, *ibid.* **105** (1983) 6346; A. Agüero, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986** 531.
- <sup>9)</sup> F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3611; S. H. Pine, R. Zahler, D. A. Evans, R. H. Grubbs, *ibid.* **102** (1980) 3270.
- <sup>10)</sup> K. B. Sharpless, M. A. Umbreit, M. T. Nieh, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6538; E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 951; T. Kauffmann, B. Ennen, J. Sandner, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* **95** (1983) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 244.
- <sup>11)</sup> C. M. Giandomenico, C. T. Lam, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1263; S. Warner, S. J. Lippard, *Organometallics* **5** (1986) 1716.
- <sup>12)</sup> K. G. Moloy, T. J. Marks, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5696; R. Hoffmann, C. N. Wilker, S. J. Lippard, J. L. Templeton, D. C. Brower, *ibid.* **105** (1983) 146.
- <sup>13)</sup> Übersichtsartikel: R. Aumann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1512, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1456.
- <sup>14)</sup> R. Aumann, J. Uphoff, *Angew. Chem.* **99** (1987) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 357; R. Aumann, H.-D. Melchers, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 351.
- <sup>15)</sup> P. Hinterding, *Diplomarbeit*, Univ. Münster, 1988.
- <sup>16)</sup> K. H. Dötz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **99** (1975) 309; K. H. Dötz, I. Pruskil, *ibid.* **132** (1977) 115; K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **110** (1977) 78; K. H. Dötz, I. Pruskil, *ibid.* **111** (1978) 2059.
- <sup>17)</sup> L. Ghosez, J. Marchard-Brynard, Imminium Salts in Organic Synthesis, *Org. Chem.* **9/1** (1979) 421.
- <sup>18)</sup> R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101** (1968) 954; R. Aumann, H. Heinen, *ibid.* **118** (1985) 4186.

[236/88]