

Funktionalisierte Tri(methylen)methan-Chrom- und Eisenkomplexe durch Addition von Allenen an M=C-Bindungen von Carbenkomplexen

Rudolf Aumann* und Beate Trentmann

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

Eingegangen am 17. April 1989

Key Words: Tri(methylene)methane chromium and iron complexes / Allenes, insertion into M=C bonds of carbene complexes / Metathesis of allenes / 2- and 3-Methylenmetallacyclobutanes

Durch Umsetzung von Carbenchrom- und -eisenkomplexen **1a** bzw. **1b** mit funktionalisierten Allenen $H_2C=C=CH-CH_2Y$ **2** ($Y = OH, CO_2Et, CH_2OH$) wurden unter Insertion von **2** in die M=C-Bindung von **1** Tri(methylen)methan-Komplexe **3** in guten Ausbeuten erhalten. Die Stereochemie dieser Schlüsselreaktion hängt stark vom jeweiligen Metallrest ab. Beim (oktaedrischen) Chromkomplex **1a** entsteht mit hoher Selektivität jeweils nur ein Stereoisomer **3-A**, beim (trigonal-bipyramidalen) Eisenkomplex hingegen ein Gemisch aus Diastereomeren **3-A-C**. Andererseits bildet der Carbeneisenkomplex **1b** mit **2** selektiv nur Tri(methylen)methan-Komplex **3**, der Carbenchromkomplex **1a** hingegen zusätzlich ein Metatheseprodukt **4**.

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 36¹⁾. – Monofunctional Tri(methylene)methane Chromium and Iron Complexes by Addition of Allenes to M=C Bonds of Carbene Complexes

The reaction of carbenechromium and -iron complexes **1a** and **1b** with monofunctional allenes $H_2C=C=CH-CH_2Y$ **2** ($Y = OH, CO_2Et, CH_2OH$) leads to the formation of tri(methylene)methane complexes **3** in good yields with insertion of **2** into the M=C bond of **1**. The stereochemistry of this key reaction is markedly influenced by the metal moiety. Thus, with the (octahedral) chromium complex **1a** only one stereoisomer **3-A** is obtained, but with the (trigonal-bipyramidal) iron complex **1b** a mixture of diastereomers **3-A-C** is formed. On the other hand, the iron complex **1a** yields **3** as the only product, while the chromium complex **1b** in addition to **3** also gives an enol ether **4** by a metathesis reaction.

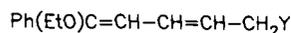
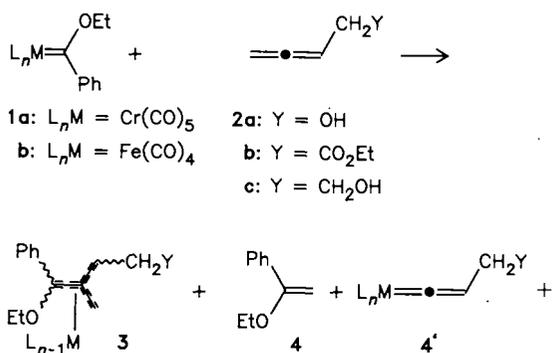
Tri(methylen)methan-Komplexe finden neuerdings großes Interesse als Synthesebausteine, vor allem zum Aufbau carbocyclischer Fünfringe durch [3 + 2]-Cycloadditionen. Diese Synthesestrategie ist methodisch wichtig²⁾ als Pendant zum Aufbau von Sechsringen durch Diels-Alder-Reaktionen. Einer generellen Anwendung steht zunächst das vergleichsweise enge Repertoire an Darstellungsverfahren der Ausgangskomplexe entgegen. Dieses beschränkt sich bisher ausschließlich auf C₄-Bausteine als Vorstufen von Tri(me-



thylen)methan-Liganden. Wir beschrieben kürzlich einen neuartigen Zugang zu solchen Komplexen durch Insertion von Allenen $H_2C=C=CHR$ ($R = H, C_6H_5, OCH_3$) in M=C-Bindungen³⁾ von Carbenkomplexen $L_nM=CXR^1$ [$L_nM = (CO)_5Cr^{2a), (CO)_4Fe^{2b)}$, $X = OEt, R^1 = C_6H_5, CH_3$]. Dabei wurden Tri(methylen)methan-Liganden erstmals aus C₃- und C₁-Bausteinen aufgebaut. In vorliegender Arbeit haben wir unsere Untersuchungen auf Allene ausgedehnt, die durch (polare) Sauerstoffreste funktionalisiert sind, um die allgemeine Gültigkeit der von uns entwickelten Schlüsselreaktion zu untermauern.

Unterschiedlicher Einfluß von Chrom und Eisen auf Konkurrenz von Metathese und Bildung von Tri(methylen)methan-Komplexen

(1) Im Prinzip kann die Reaktion von Allenen mit M=C-Bindungen von Carbenkomplexen zu sehr unterschiedlichen Produkten führen, die abhängig vom Metallrest und den Substituenten am Allen auch nebeneinander entstehen:



5a: $Y = OH$

b: $Y = CO_2Et$

a) Tri(methylen)methan-Komplexe durch Übertragung von Carbenliganden auf den mittleren Kohlenstoff einer Alleneinheit,

b) Methylencyclopropane durch Übertragung von Carbenliganden auf eine C=C-Bindung,

c) Olefine durch Metathese,

d) Polymere.

Zur Ermittlung sterischer und elektronischer Faktoren, die eine Übertragung von Carbenliganden auf Allene zu Tri(methylen)methan-Liganden begünstigen, führten wir vergleichende Untersuchungen mit funktionalisierten Allenen jeweils am (oktaedrischen) Carbenchrom- **1a** und am (trigonal-bipyramidalen) Carbeneisenkomplex **1b** durch.

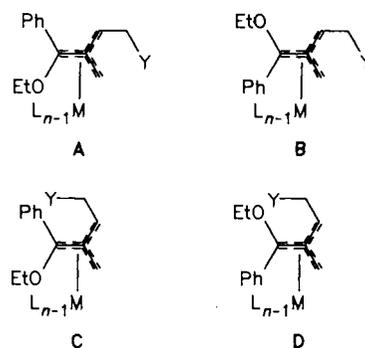
Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, hängt der Reaktionsverlauf von **1** mit **2** stark vom jeweiligen Metallrest des Carbenkomplexes **1**, jedoch vergleichsweise nur wenig von den Substituenten am Allen **2** ab. Setzt man z. B. den Eisenkomplex **1b** mit monosubstituierten Allenen **2a–c** im Verhältnis 1:1 um, so erhält man praktisch nur Tri(methylen)methan-Komplexe **3a–c**, jedoch keinen Enolether **4** (als Metatheseprodukt). Ausgehend vom Chromkomplex **1a** hingegen entstehen neben Tri(methylen)methan-Komplexen **3d–f** beträchtliche Anteile an **4** und Polymeren [Gl. (1)]. Letztere treten stets gekoppelt mit **4** auf. Somit liegt die Vermutung nahe, daß die Polymerisation durch Vinylidenkomplexe **4'** ausgelöst wird, die neben **4** durch Metathese entstanden sind⁴⁾. Zur Gewinnung von Chromkomplexen **3d–f** nach Gl. (1) ist daher ein zweifach-molarer Überschuß an Allenen **2a–c** erforderlich, um Verluste durch Polymerisation auszugleichen.

Tab. 1. Einfluß des Metalls und der Substituenten am Allen auf die Stereochemie und Produktverteilung

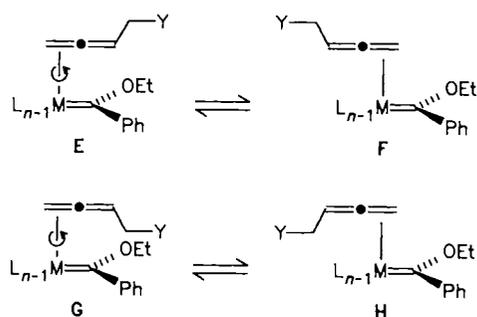
3	$L_{n-1}M$	Y	[3:4]	A:B:C:D ^{a)}	[3+4] (%) ^{a)}	[5] (%) ^{a)}
a	(CO) ₅ Fe	OH	nur 3 ^{b)}	5:2:2:0	>90	2
b	(CO) ₅ Fe	CO ₂ Et	nur 3 ^{b)}	6:2:3.6:0	>90	2
c	(CO) ₅ Fe	CH ₂ OH	nur 3 ^{b)}	5:2:2:0	>90	–
d	(CO) ₄ Cr	OH	1:1	^{c)}	>90	–
e	(CO) ₄ Cr	CO ₂ Et	3:2	nur A	>90	–
f	(CO) ₄ Cr	CH ₂ OH	5:4	nur A	>90	–

^{a)} Aus Integration von ¹H-NMR-Signalen im Gemischspektrum mit Toluol als internem Standard; Ausbeuten jeweils auf **1** bezogen. Die Konfigurationen der Eisenkomplexe **3a–c** konnten anhand von chemischen Verschiebungen sowie von ⁴J(„W“) -Protonenkopplungen (bei 300 MHz auch in Gemischspektren) eindeutig zugeordnet werden (s. Experimenteller Teil). – ^{b)} Es entsteht kein Metatheseprodukt **4**, jedoch eine geringe Menge eines Homologisierungsprodukts **5**. – ^{c)} Nicht bestimmbar, da die Konfigurationszuordnung durch ungünstige Überlappungen von Resonanzsignalen bei 300 MHz sowie durch paramagnetische Linienverbreiterung erschwert ist.

Auffallend groß ist ferner der Einfluß von L_nM auf die Konfiguration von **3**. Während aus dem Chromkomplex **1a** praktisch ausschließlich jeweils nur ein Diastereomer **3-A** entsteht, erhält man aus dem Eisenkomplex **1b** jeweils Diastereomergemische **3-A–C**, deren Zusammensetzung geringfügig vom Substituenten Y an **2** beeinflusst wird.

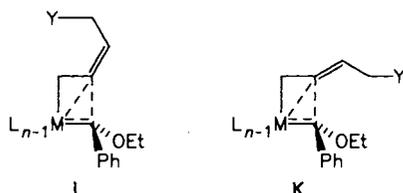
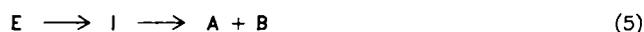


Die Diastereomeren **A–D** sind unter den Reaktionsbedingungen konfigurationsstabil^{3b)}. Ihr relativer Anteil wird also kinetisch kontrolliert und in Vorstufen festgelegt, denen wir versuchsweise Strukturen von π -Komplexen **E–H** zuordnen. Wir gehen davon aus, daß bevorzugt jeweils nur die niedriger substituierte Doppelbindung des Allen **2** an **1** gebunden wird [Gl. (4)] und somit überwiegend Diastereomere **E (F)** und **G (H)** vorliegen. Sterische Effekte begünstigen die Bildung von **E (F)**, Chelateffekte jedoch die von **G (H)**.

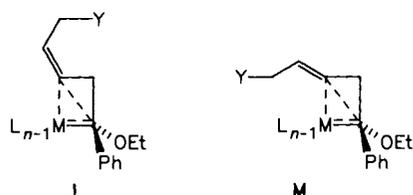


Generell zeigen π -Komplexe konformative Beweglichkeit. In oktaedrischen *cis*-Olefin-carbenkomplexen weisen vor allem solche Konformationen energetisch günstige Orbitalwechselwirkungen auf, in denen die M=C- und C=C-Bindungen orthogonal angeordnet sind. Die Konformationen **E** und **F (G und H)** stellen daher nicht unbedingt Energieminima dar. Sie sollen lediglich die unterschiedliche Regiochemie verdeutlichen, die für einen eventuellen Ringschluß zu Metallacyclobutanen in Betracht kommt. Nach Gl. (5) und (6) resultieren „3-Methylenmetallacyclobutane“ **I** und **K** (formal) durch Ausbildung einer M–C-Bindung zum *terminalen* Kohlenstoff der Alleneinheit. In **I** und **K** ist das Kohlenstoffgerüst der Tri(methylen)methan-Komplexe **3** bereits vorgebildet. Eine Umwandlung von **I** in **3** erfordert somit lediglich die zusätzliche Koordination einer exocyclischen Methylengruppe an den Metallrest. Abhängig von der jeweiligen Koordinationsseite erhält man dabei unterschiedliche Diastereomere **A** bzw. **B**. Im Prinzip gelten ähnliche Überlegungen für eine Vorstufe **K**, aus der dann Diastereomere **C** (und **D**) resultieren. Letzterer Reaktionsweg ist jedoch aus sterischen Gründen weniger wahrscheinlich (s. o.), wie auch der Vergleich von Produktverhältnissen bestätigt

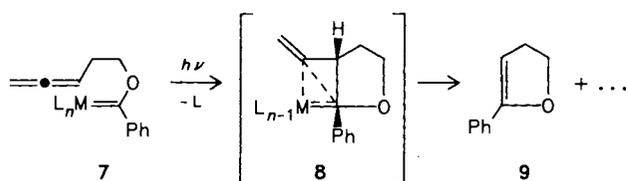
(Tab. 1). Die zur Bildung von vier unterschiedlichen Diastereomeren **A–D** erforderlichen Informationen lassen sich somit jedenfalls in zwei isomeren Metallacyclen **I** und **K** (oder vergleichbaren Strukturen) speichern.



Alternativ zur Bildung von „3-Methylenmetallacyclobutanen“ führt eine $M-C$ -Bindung zum zentralen Kohlenstoff der Alleneinheit zu isomeren „2-Methylenmetallacyclobutanen“. Wie in Gl. (7) und (8) angedeutet ist, sind dabei Isomere **L** und **M** möglich, in denen jeweils die erforderliche C-Konnektivität des Enolethers **4** besteht.

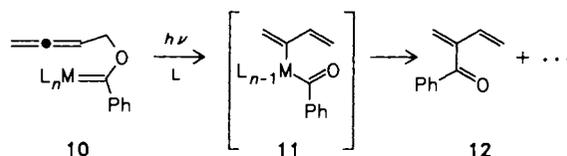


Im Prinzip lassen sich die von uns vorgeschlagenen Geometrien von Übergangszuständen zur Bildung von Tri(methylen)methan-Komplexen **3** bzw. Metatheseprodukten durch Modellreaktionen abtasten, bei denen Allen- und $M=C$ -Einheiten durch unterschiedlich lange Kohlenstoffketten miteinander verknüpft sind. Auf diesem Weg wird die konformative Beweglichkeit durch Ringbildung eingeschränkt und die Geometrie durch Ringspannungseffekte festgelegt.



Versucht man, den Reaktionsverlauf über Zwischenstufen **E–M** mittels Dreiding-Molekülmodellen nachzuvollziehen, so erscheint aus Gründen der Ringspannung als plausibel, daß bei der Photolyse von **7** zwar ein Metatheseprodukt **9** (über eine Zwischenstufe **8**) jedoch kein Tri(methylen)methan-Komplex entstehen kann, im Einklang mit dem Experiment⁵⁾.

Auch wird deutlich, daß allein aus Gründen der Ringspannung bei der Photolyse von **10** weder ein Metatheseprodukt noch ein Tri(methylen)methan-Komplex entstehen kann. In der Tat erhält man dabei **12**, vermutlich durch reduktive Eliminierung von **11**, das seinerseits z. B. in einer Metalla-Cope-Umlagerung entstehen könnte⁵⁾.



Der Bildung cyclischer Tri(methylen)methan-Komplexe aus Modellverbindungen mit längeren Kohlenstoffketten (z. B. 4 oder 5 Methylengruppen) stehen zumindest keine Ringspannungseffekte entgegen.

Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband-, DEPT- und „Gated-decoupling“-Messungen). – IR-Spektren: Digilab FTS 45. – Massenspektren: Finnigan MAT 312. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer-240-Elemental-Analyser. – Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 60 bzw. ICN Alumina B 02069; Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. – Petroletherfraktion: 40–60°C. R_f -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests. NMR-Spektren der Komplexe **3** wurden in C_6D_6/CS_2 (1:1) aufgenommen mit Proben, die vorher mehrere Stunden bei 20°C aufbewahrt und anschließend zentrifugiert worden waren.

Ausgangsmaterialien: Pentacarbonyl(α -ethoxybenzyliden)chrom(0) (**1a**)⁶⁾, Tetracarbonyl(α -ethoxybenzyliden)eisen(0) (**1b**)⁷⁾.

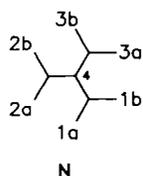
2,3-Butadien-1-ol (2a)⁸⁾: Sdp. 37°C/12 Torr. – ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5.29 (1H, „quin“, ³J = 6.6 Hz, ⁴J = 6.6, 2-H), 4.80 (2H, dt, ⁴J = 6.6 Hz, ⁵J = 2.8, 4-H), 4.10 (2H, dt, ³J = 6.6 Hz, ⁵J = 2.8, 1-H), 2.84 (1H, s, OH). – ¹³C-NMR ($CDCl_3$): δ = 207.82 (s, C-3), 90.56 (d, C-2), 76.57 (t, C-4), 59.96 (t, C-1). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ cm^{-1} (%) = 3334 (100) [$\nu(O-H)$], 1956 (90) [$\nu(C=C=C)$], 1012 (100) [$\nu(C-O)$].

3,4-Pentadiensäure-ethylester (2b): Abweichend von der Literaturvorschrift⁹⁾ wurde nach beendeter Reaktion die Mischung mit konz. wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung unter lebhaftem Schütteln neutralisiert, anschließend mit Ether extrahiert, getrocknet und bei 15 Torr fraktionierend¹⁰⁾ destilliert. – ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5.27 (1H, „quint“, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 7.1, 3-H), 4.76 (2H, dt, ⁴J = 7.1 Hz, ⁵J = 2.8, 5-H), 4.15 (2H, q, ³J = 7.2 Hz, OCH_2), 3.06 (2H, dt, ³J = 7.1 Hz, ⁵J = 2.8, 2-H), 1.28 (3H, ³J = 7.2 Hz, CH_3 Et).

3,4-Pentadien-1-ol (2c)¹¹⁾: Sdp. 50°C/12 Torr. – ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5.02 (1H, „quin“, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 6.5, 3-H), 4.65 (2H, dt, ⁴J = 6.5 Hz, ⁵J = 3.1, 5-H), 3.63 (2H, t, ³J = 6.3 Hz, 1-H), 2.19 (2H, dt, ³J = 6.8 und 6.3 Hz, ⁵J = 3.1, 2-H), 2.15 (1H, s, OH). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ cm^{-1} (%) = 3340 (100) [$\nu(O-H)$], 1958 (80) [$\nu(C=C=C)$], 1049 (90) [$\nu(C-O)$].

Tricarbonyl{[(1-3)- η^3 -(2Z)-[η^1 -(E)- α -ethoxybenzyliden]-4-hydroxy-1,3-butandiyl]eisen(0) (3a-A); Tricarbonyl{[(1-3)- η^3 -(2E)-[η^1 -(E)- α -ethoxybenzyliden]-4-hydroxy-1,3-butandiyl]eisen(0) (3a-C); Tricarbonyl{[(1-3)- η^3 -(2Z)-[η^1 -(Z)- α -ethoxybenzyliden]-4-hy-

droxy-1,3-butandiy]eisen(0) (**3a-B**); 5-Ethoxy-5-phenyl-2,4-pentadien-1-ol (**5a**): Man gibt zu 302 mg (1.00 mmol) $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5$ (**1b**) in 4 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 70 mg (1.00 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ (**2a**). Nach 3 h bei 50°C (alternativ 120 h, 20°C) ist **1b** vollständig verbraucht (DC-Test, **1b**: $R_f = 0.7$ in Ether/Dichlormethan 1:15). Die zunächst rotbraune Reaktionslösung wird dabei deutlich heller. Man dampft ein (20°C/15 Torr). Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besteht der Rückstand (ca. 340 mg, >90%) aus einem Diastereomergemisch von **3a** (A:C:B = ca. 5:2:2) und einer sehr kleinen Menge (<4% laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) **5a**. Die Komplexe **3a** lassen sich an basischem Aluminiumoxid partiell trennen (Säule 40 × 3 cm, Dichlormethan/Ether 15:1). Sie bilden eine nur sehr schwach gelbe Zone. Davon enthält die Spitze 20 mg (6%) reines **3a-C** ($R_f = 0.51$), die mittlere Fraktion 200 mg (60%) eines ca. 9:5:3-Gemisches aus **3a-A**:C:B ($R_f = 0.48$), die letzte Fraktion 50 mg (15%) eines ca. 7:1:3-Gemisches aus **3a-A**:C:B ($R_f = 0.48$). Eluieren mit Ether liefert schließlich eine farblose Fraktion ($R_f = 0.29$) mit 4 mg (2%) **5**. Die Isomergemische von **3a** wurden nicht weiter getrennt. Die Konfigurationszuordnung gelang anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. In Analogie zu früheren²⁾ Untersuchungen gingen wir davon aus, daß die Resonanzsignale von γ -H durch *cis*-ständige Phenylgruppen deutlich nach höherem Feld verschoben werden, die geminale Kopplung $^2J(=\text{CH}_2)$ im Fall *cis*-ständiger OEt-Gruppe deutlich größer ist als bei *trans*-ständigen und eine 4J -W-Kopplung zwischen 1-H und 3-H bei entsprechender Konfiguration beobachtet wird.



Substituenten und Kohlenstoffgerüst von **3a**, **3b**, **3c** werden wie in N beziffert.

3a-A: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.23$ (2H, „d“, 2,6-H C_6H_5), 7.10–7.00 [3H, m, (3–5)-H C_6H_5], 4.12 (1H, ddd, $^3J = 9.8$ und 5.7 Hz, $^4J = 2.5$, 3b-H), 3.30 (1H, dd, $^2J = -11.8$ Hz, $^3J = 9.8$, 3a-CHHOH), 3.54 (1H, dd, $^2J = -11.8$ Hz, $^3J = 5.7$, 3a-CHHOH), 3.04 und 3.17 (je 1H, je dq, $^2J = -9.2$ Hz, $^3J = 7.0$, 2a-OCH₂), 2.03 (1H, d, $^2J = 1.8$ Hz, 1b-H), 1.77 (1H, dd, $^2J = 1.8$ Hz, $^4J = 2.5$, 1a-H), ca. 1.5 (1H, breit, OH), 0.91 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 211.9$, 211.07 und 211.37 [je s, je 1 C, Fe(CO)₃], 136.29 (s, *i*-2b- C_6H_5), 127.99 (s, C-2), 131.27–127.78 (je d, C_6H_5), 95.53 (s, C-4), 69.87 (d, C-3), 67.57 (t, 2a-OCH₂), 59.84 (t, C-3a), 42.84 (t, C-1), 14.89 (q, CH₃). – IR (Hexan, Isomergemisch **3a-A**, C, B = 9:5:3): $\tilde{\nu}$ cm⁻¹ (%), [v(C≡O)] 2060 (80), 2050 (50), 1998 (80), 1988 (100). – MS (70 eV): m/z (%) = 344 (2) [M^\oplus], 316 (10) [M – CO], 288 (20) [M – 2CO], 260 (20) [M – 3CO], 231 (40) [260 – C₂H₅], 214 (16) [231 – OH], 213 (16) [231 – H₂O], 185 (5) [214 – C₂H₅], 141 (10), 129 (10), 105 (15), 86 (50), 84 (100), 57 (40).

3a-C: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.18$ (2H, „d“, 2,6-H C_6H_5), 7.07–6.98 [3H, m, (3–5)-H C_6H_5], 4.18 (1H, ddd, $^2J = -12.4$ Hz, $^3J = 7.7$ und 6.1, 3b-CHHOH), 3.88 (1H, ddd, $^2J = -12.4$ Hz, $^3J = 6.9$ und 6.1, 3b-CHHOH), 3.13 und 3.04 (je 1H, je dq, $^2J = -9.2$ Hz, $^3J = 7.0$, 2a-OCH₂), 2.72 (1H, dd, $^3J = 7.7$ und 6.9 Hz, 3a-H), ca. 1.5 (1H, breit, OH), 1.16 (1H, s, 1b-H), 1.02 (1H, s, 1a-H), 0.82 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 211.75$, 211.17 und 209.50 [je s, je 1 C, Fe(CO)₃], 136.77 (s, *i*-2b- C_6H_5), 135.99 (s, C-2), 131.27–127.78 (je d, C_6H_5), 92.43 (s, C-4), 75.64 (d, C-3), 67.30 (t, 2a-OCH₂), 62.02 (t, C-3b), 41.91 (t, C-1), 14.89 (q, CH₃). – IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ cm⁻¹ (%), [v(C≡O)] 2058 (60), 2050 (50), 1990 (100), 1977 (50). – MS (70 eV): m/z (%) = 344 (0.5)

[M^\oplus], 316 (1) [M – CO], 288 (2) [M – 2CO], 260 (5) [M – 3CO], 231 (10) [260 – C₂H₅], 214 (5) [231 – OH], 186 (5) [214 – C₂H₄], 141 (1), 129 (2), 105 (2), 86 (60), 84 (100), 57 (40).

3a-B: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.29$ (2H, „d“, 2,6-H C_6H_5), 7.10–7.00 [3H, m, (3–5)-H C_6H_5], 3.30 (1H, dd, $^2J = -11.8$ Hz, $^3J = 9.9$, 3a-CHHOH), 3.19 (1H, dd, $^2J = -11.8$ Hz, $^3J = 5.7$, 3a-CHHOH), 3.18 (1H, d, $^4J = 2.5$ Hz, 1a-H), 3.17 und 2.98 (je 1H, je dq, $^2J = -9.2$ Hz, $^3J = 7.0$, 2b-OCH₂), 2.64 (1H, ddd, $^3J = 9.9$ und 5.8 Hz, $^2J = 2.5$, 3b-H), 2.47 (1H, s, 1b-H), ca. 1.5 (1H, breit, nicht lagekonstant, OH), 0.87 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 212.20$, 211.65, 209.52 [je s, je 1 C, Fe(CO)₃], 135.44 (s, *i*-2a- C_6H_5), 129.44 (s, C-2), 131.27–127.78 (je d, C_6H_5), 95.88 (s, C-4), 65.18 (d, C-3), 67.57 (t, 2b-OCH₂), 60.06 (t, C-3a), 47.74 (t, C-1), 14.69 (q, CH₃). – IR und MS: siehe **3a-A**.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FeO}_5$ (344.2) Ber. C 55.84 H 4.69

Gef. C 56.00 H 4.94 (Isomergemisch)

5a: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.35$ (2H, „d“, 2,6-H, C_6H_5), 7.24–7.02 [3H, m, (3–5)-H C_6H_5], 6.74 (1H, ddt, $^3J = 15.5$ und 10.8 Hz, $^4J = 1.2$, 3-H), 5.89 (1H, dd, $^3J = 10.8$ Hz, $^4J = 1.2$, 4-H), 5.68 (1H, dtd, $^3J = 15.5$ und 5.8 Hz, $^4J = 1.2$, 2-H), 3.96 (2H, dd, $^3J = 5.8$ Hz, $^4J = 1.2$, 1-H), 3.62 (2H, q, $^3J = 7.0$ Hz, OCH₂), ca. 1.5 (1H, breit, nicht lagekonstant, OH), 1.14 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH₃). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ cm⁻¹ (%) = 3400 (50) [v(O–H)], 1645 (40) [v(C=C)], 1060 (100) [v(C–O)], 767 (70) und 700 (80) [δ (C–H)]. – MS (70 eV): m/z (%) = 204 (10) [M^\oplus], 175 (5) [M – C₂H₅], 173 (20), 158 (40) [175 – OH], 145 (20), 129 (20), 105 (100), 77 (70).

Tricarbonyl{(1–3)- η^3 -(2Z)-[η^1 -(E)- α -ethoxybenzyliden]-4-(ethoxycarbonyl)-1,3-butandiy]eisen(0) (**3b-A**); Tricarbonyl{(1–3)- η^3 -(2E)-[η^1 -(E)- α -ethoxybenzyliden]-4-(ethoxycarbonyl)-1,3-butandiy]eisen(0) (**3b-C**); Tricarbonyl{(1–3)- η^3 -(2Z)-[η^1 -(Z)- α -ethoxybenzyliden]-4-(ethoxycarbonyl)-1,3-butandiy]eisen(0) (**3b-B**); 6-Ethoxy-6-phenyl-3,5-hexadiensäure-ethylester (**5b**): Man gibt zu 302 mg (1.00 mmol) $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5$ (**1b**) in 4 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 126 mg (1.00 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (**2b**). Nach 4.5 h bei 50°C ist **1b** vollständig verbraucht (DC-Test, **1b**: $R_f = 0.7$ in Ether/Dichlormethan 1:15). Die zunächst rotbraune Reaktionslösung wird dabei deutlich heller (bis schwach braun). Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit Toluol als internem Standard ist **3b** als Diastereomergemisch (A:C:B = ca. 3:1.8:1) mit 87% Ausbeute entstanden. Zur Aufarbeitung wird durch Zentrifugieren eine geringe Menge ausgefallenes Polymer abgetrennt, eingedampft (20°C, 15 Torr), in wenig Petrolether aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 40 × 3 cm). Die Komplexe **3b** lassen sich mit Petrolether/Ether (10:1) partiell trennen. Sie bilden eine sehr schwach gelbe Zone ($R_f = 0.25$). Die erste Fraktion dieser Zone enthält 110 mg (28%) eines 8:4:3-Gemisches aus **3b**-(A:B:C), die mittlere Fraktion 170 mg (43%) eines 5:3:1-Gemisches aus den gleichen Verbindungen und die letzte Fraktion 40 mg eines 8:5:1:2-Gemisches aus **3b**-(A:C:B):**5b**. Die Isomergemische wurden nicht weiter getrennt sondern als Gemische spektroskopisch analysiert (s. auch oben).

3b-A: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.30$ –7.20 (2H, „d“, 2,6-H C_6H_5), 7.09–7.02 [3H, m, (3–5)-H C_6H_5], 4.16 (1H, ddd, $^3J = 8.5$ und 7.5 Hz, $^4J = 2.5$, 3b-H), 4.05–3.93 (je 1H, diastereotope OCH₂ Ester), 3.19 und 3.08 (je 1H, je dq, $^2J = -9.3$ Hz, $^3J = 7.0$, 2a-OCH₂), 2.54 (1H, dd, $^2J = -17.0$ Hz, $^3J = 7.5$, 3a-CHH–CO₂Et), 2.46 (1H, dd, $^2J = -17.0$ Hz, $^3J = 8.5$, 3a-CHH–CO₂Et), 1.98 (1H, d, $^2J = 1.8$ Hz, 1b-H), 1.83 (1H, dd, $^2J = 1.8$ Hz, $^4J = 2.5$, 1a-H), 1.09 und 0.92 (je 3H, je t, $^3J =$ je 7.0 Hz, je CH₃). –

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 211.05, 210.91, 209.66$ [je s, je 1 C, $\text{Fe}(\text{CO})_3$], 170.30 (s, C=O), 136.46 (s, *i*-2b- C_6H_5), 126.12 (s, C-2), 131.20–127.58 (je d, 2b- C_6H_5), 95.99 (s, C-4), 67.47 (t, 2a-OCH₂), 64.06 (d, C-3), 60.31 (t, OCH₂ Ester), 33.84 (t, C-3a), 42.09 (t, C-1), 14.58 und 14.10 (je q, je CH₃ OEt). – IR (Hexan, Isomerengemisch **3b-A, C, B** = 4.6:2.6:1): $\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$ (%), $[\nu(\text{C}\equiv\text{O})]$ 2058.0 (80), 2050.3 (50), 1998.2 (90), 1986.7 (100); $[\nu(\text{C}=\text{O})]$ 1743.6 (20). – MS (70 eV, Isomerengemisch **3b-A, C, B** = 4.6:2.6:1): m/z (%) = 400 (0.3) [M^{\oplus}], 372 (10) [$\text{M} - \text{CO}$], 344 (40) [$\text{M} - 2\text{CO}$], 316 (30) [$\text{M} - 3\text{CO}$], 272 (40) [316 – OC_2H_4], 230 (20), 215 (30) [272 – $\text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$], 200 (80), 198 (40), 170 (2), 158 (20), 133 (20), 115 (20), 105 (30), 77 (40), 56 (100).

3b-C: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.30\text{--}7.20$ (2H, m, diastereotope 2,6-H 2b- C_6H_5), 7.09–7.02 [3H, m, (3–5)-H 2b- C_6H_5], 3.29 (1H, dd, $^2J = -17.8$ Hz, $^3J = 7.3$, 3b-CHH–CO₂Et), 3.22 (1H, dd, $^2J = -17.8$ Hz, $^3J = 8.1$, 3b-CHH–CO₂Et), 4.05–3.93 (2H, m, diastereotope CO₂CH₂), 3.25–3.01 (2H, m, diastereotope 2a-OCH₂), 2.87 (1H, dd, $^3J = 8.1$ und 7.3 Hz, 3a-H), 1.20 (1H, s, 1a-H), 1.08 (1H, s, 1b-H), 1.09 und 0.89 (je 3H, je t, $^3J =$ je 7.0 Hz, je CH₃ OEt). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 211.95, 211.61$ und 209.25 [je s, je 1 C, $\text{Fe}(\text{CO})_3$], 171.03 (s, C=O), 136.94 (s, *i*-2b- C_6H_5), 134.58 (s, C-2), 131.20–127.58 (je d, 2b- C_6H_5), 92.38 (s, C-4), 58.34 (d, C-3), 67.11 (t, 2a-OCH₂), 60.13 (t, OCH₂ Ester), 35.71 (t, C-3b), 41.38 (t, C-1), 14.42 und 14.14 (je q, je CH₃). – IR und MS: siehe **3b-A**.

3b-B: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.30\text{--}7.20$ (2H, m, diastereotope 2,6-H 2a- C_6H_5), 7.09–7.02 [3H, m, (3–5)-H 2a- C_6H_5], 4.05–3.93 (2H, m, diastereotope CO₂CH₂), 3.25–3.01 (2H, m, diastereotope 2b-OCH₂), 2.72 (1H, ddd, $^3J = 9.2$ und 6.9 Hz, $^4J = 2.5$, 3b-H), 2.53 (1H, dd, $^2J = -16.8$ Hz, $^3J = 6.9$, 3a-CHH–CO₂Et), 2.44 (1H, dd, $^2J = -16.8$ Hz, $^3J = 9.2$, 3a-CHH–CO₂Et), 2.36 (1H, s, 1b-H), 2.34 (1H, d, $^4J = 2.5$ Hz, 1a-H), 1.09 und 0.87 (je 3H, je t, $^3J = 7.0$ Hz, je CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 211.45, 211.00, 209.25$ [je s, je 1 C, $\text{Fe}(\text{CO})_3$], 170.45 (s, C=O), 135.96 (s, *i*-2a- C_6H_5), 126.62 (s, C-2), 131.20–127.58 (je d, 2a- C_6H_5), 95.79 (s, C-4), 58.34 (d, C-3), 67.11 (t, 2b-OCH₂), 60.13 (t, OCH₂ Ester), 47.38 (t, C-1), 31.79 (t, C-3a), 14.65 und 14.21 (je q, je CH₃). – IR und MS: siehe **3b-A**.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{FeO}_6$ (400.2) Ber. C 57.02 H 5.04

Gef. C 56.49 H 4.83 (Isomerengemisch)

(Abweichungen auf Grund der großen Luftempfindlichkeit der Probe)

5b: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.41\text{--}7.02$ (5H, m, C_6H_5), 6.62 (1H, ddt, $^3J = 15.6$ und 10.7 Hz, $^4J = 2.5$, 4-H), 5.87 (1H, d, $^3J = 10.7$ Hz, 5-H), 5.72 (1H, dt, $^3J = 15.6$ und 7.7 Hz, 3-H), 4.05–3.93 (2H, m, CO₂CH₂), 3.60 (2H, q, $^3J = 7.0$ Hz, 6-OCH₂), 2.48 (2H, dd, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 2.5$, 2-H), 1.15–1.03 (6H, m, 2CH₃ Et).

Tricarbonyl{(1–3)- η^2 -(2Z)-[η^1 -(E)- α -ethoxybenzyliden]-5-hydroxy-1,3-pentandiyl}eisen(0) (**3c-A**); Tricarbonyl{(1–3)- η^2 -(2E)-[η^1 -(E)- α -ethoxybenzyliden]-5-hydroxy-1,3-pentandiyl}eisen(0) (**3c-C**); Tricarbonyl{(1–3)- η^2 -(2Z)-[η^1 -(Z)- α -ethoxybenzyliden]-5-hydroxy-1,3-pentandiyl}eisen(0) (**3b-B**): Man gibt zu 302 mg (1.00 mmol) $(\text{CO})_3\text{Fe}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5$ (**1b**) in 4 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 84 mg (1.00 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (**2c**). Nach 3 h bei 50°C (alternativ 5 d, 20°C) ist **1b** vollständig verbraucht (DC-Test, **1b**: $R_f = 0.7$ in Ether/Dichlormethan 1:15). Die Reaktionslösung ist nur noch schwach braun. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist ausschließlich **3c** als Diastereomergemisch (A:C:B = ca. 5:2:2) entstanden. Zur Aufarbeitung wird zentrifugiert, eingedampft (20°C, 15 Torr), in wenig Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 40 × 3 cm). Mit Dichlormethan/Ether (15:1) erhält man eine

sehr schwach gelbe Zone mit **3c-A–C**. Die Spitze dieser Zone ($R_f = 0.37$) enthält ein 1:3:1-Gemisch der Diastereomeren **3c-A, C, B** (110 mg, 30%), die darauffolgende Fraktion besteht aus einem 5:1:1.7-Gemisch (190 mg, 52%) dieser Komplexe, die letzte Fraktion enthält reines **3c-A** (10 mg, 3%).

3c-A: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.27$ (2H, „d“, 2,6-H 2b- C_6H_5), 7.12–7.04 [3H, m, (3–5)-H 2b- C_6H_5], 4.06 (1H, ddd, $^3J = 9.1$ und 6.9 Hz, $^4J = 2.6$, 3b-H), 3.49 (2H, m, diastereotope CH₂OH), 3.05 und 3.21 (je 1H, je dq, $^2J = -9.2$ Hz, $^3J = 7.0$, 2a-OCH₂), 2.08 (1H, d, $^2J = 1.5$ Hz, 1b-H), 1.83 (1H, dd, $^2J = 1.5$ Hz, $^4J = 2.6$, 1a-H), 1.79–1.65 (2H, m, diastereotope 3a-CH₂), ca. 1.5 (1H, breit, nicht lagekonstant, OH), 0.89 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 211.29, 211.15$ und 210.15 [je s, je 1 C, $\text{Fe}(\text{CO})_3$], 136.44 (s, *i*-2b- C_6H_5), 125.85 (s, C-2); 131.01, 128.03–127.29 [1:1:3, je d, C(2–5) C_6H_5], 96.13 (s, C-4), 68.52 (d, C-3), 67.00 (t, 2a-OCH₂), 63.73 (t, CH₂OH), 42.71 (t, C-1), 32.38 (t, C-3a), 14.54 (q, CH₃). – IR (Hexan, Isomerengemisch **3c-A, C, B** = 2:1:0.7): $\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$ (%), $[\nu(\text{C}\equiv\text{O})]$, 2056.1 (90), 2048.4 (50), 1994.4 (80), 1984.7 (100). – MS (70 eV): m/z (%) = 358 (2) [M^{\oplus}], 330 (10) [$\text{M} - \text{CO}$], 302 (50) [$\text{M} - 2\text{CO}$], 274 (30) [$\text{M} - 3\text{CO}$], 246 (30) [274 – C_2H_4], 228 (40), [246 – H_2O], 217 (40), 200 (30), 198 (60), 128 (35), 115 (40), 105 (50), 84 (100), 77 (70), 56 (100, Fe).

3c-C: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.27$ (2H, „d“, 2,6-H 2b- C_6H_5), 7.12–7.04 [3H, m, (3–5)-H 2b- C_6H_5], 3.61 (2H, m, diastereotope CH₂OH), 3.19 und 3.07 (je 1H, je dq, $^2J = -9.2$ Hz, $^3J = 7.0$, 2a-OCH₂), 2.76 (1H, dd, $^3J = 8.3$ und 6.5 Hz, 3a-H), 2.50 (1H, ddd, $^2J = -14.6$ Hz, $^3J = 6.5$ und 6.5, 3b-CH₂), 2.26 (1H, ddd, $^2J = -14.6$ Hz, $^3J = 8.3$ und 5.4, 3b-CH₂), ca. 1.5 (1H, breit, nicht lagekonstant, OH), 1.13 (1H, s, 1a-H), 1.00 (1H, s, 1b-H), 0.87 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 212.39, 211.92, 209.53$ [je s, je 1 C, $\text{Fe}(\text{CO})_3$], 136.97 (s, *i*-2b- C_6H_5), 134.93 (s, C-2); 131.30, 131.01, 128.03–127.29 [1:1:3, je d, C(2–5) C_6H_5]; 92.28 (s, C-4), 73.39 (d, C-3), 66.83 (t, 2a-OCH₂), 63.73 (t, CH₂OH), 31.67 (t, C-3b), 41.37 (t, C-1), 14.42 (q, CH₃). – IR und MS-Spektrum s. **3c-A**.

3c-B: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.27$ (2H, „d“, 2,6-H 2a- C_6H_5), 7.12–7.04 [3H, m, (3–5)-H 2a- C_6H_5], 3.49 (2H, diastereotope CH₂OH), 3.22 (1H, d, $^4J = 2.5$ Hz, 1a-H), 3.20 und 3.04 (je 1H, je dq, $^2J = -9.2$ Hz, $^3J = 7.0$, 2b-OCH₂), 2.60 (1H, ddd, $^3J = 9.0$ und 6.7 Hz, $^2J = 2.5$, 3b-H), 2.54 (1H, s, 1b-H), 1.79–1.65 (2H, m, diastereotope 3a-CH₂), ca. 1.5 (1H, breit, nicht lagekonstant, OH), 0.90 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 211.81, 211.29, 209.53$ [je s, je 1 C, $\text{Fe}(\text{CO})_3$], 136.21 (s, *i*-2a- C_6H_5), 127.76 (s, C-2), 131.27–127.78 (5C, je d, C_6H_5), 96.54 (s, C-4), 63.23 (d, C-3), 67.11 (t, 2b-OCH₂), 63.73 (t, CH₂OH), 33.87 (t, C-3a), 47.91 (t, C-1), 14.11 (q, CH₃). – IR und MS: siehe **3c-A**.

Tetracarbonyl{(1–3)- η^2 -(2Z)-[η^1 -(E)- α -ethoxybenzyliden]-5-hydroxy-1,3-butandiyl}-chrom(0) (**3d**) und 1-Ethoxy-1-phenylethen (**4**): Man gibt zu 326 mg (1.00 mmol) $(\text{CO})_3\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5$ (**1a**) in 4 ml trockenem Ether in einen luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 140 mg (2.00 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ (**2a**). Nach 3 h bei 50°C ist **1a** fast vollständig verbraucht [DC-Test, **1a**: $R_f = 0.7$ in Dichlormethan/Ether 15:1]. Die Reaktionslösung ist deutlich heller geworden. Es ist ein gelbgrünes Polymer ausgefallen. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (mit Toluol als internem Standard, bezogen auf **1a**) besteht das Gemisch aus **4** (50%), **3d** (30%) [R_f in Dichlormethan/Ether 15:1 = 0.68 (**4**), 0.37 (**3d**)] und einem Butenal¹². **3d** zersetzt sich beim Chromatographieren an Kieselgel oder Aluminiumoxid sehr rasch¹² und konnte deshalb nicht isoliert und näher charakterisiert werden.

4: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1:1): $\delta = 7.59$ (2H, „d“, 2,6-H C_6H_5), 7.25–7.05 [3H, m, (3–5)-H C_6H_5], 4.57 (1H, d, $^2J = 2.4$ Hz, 2-

H), 4.04 (1H, d, $^2J = 2.4$ Hz, 2-H), 3.65 (2H, q, $^3J = 7.0$ Hz, OCH₂), 1.24 (3H, t, CH₃). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ cm⁻¹ (%) = 1304 (100) und 1130 (90) [ν(C—O)], 769 (90) und 702 (90) [δ(C—H)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 148 (40) [M⁺], 120 (36) [M — C₂H₄], 105 (100) [120 — CH₃], 78 (50), 77 (40).

Tetracarbonyl{(1-3)-η³-(2Z)-[η¹(E)-α-ethoxybenzyliden]-4-(ethoxycarbonyl)-1,3-butandiy}chrom(0) (**3e-A**): Man gibt zu 326 mg (1.00 mmol) (CO)₅Cr=C(OEt)C₆H₅ (**1a**) in 4 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 190 mg (1.50 mmol) H₂C=C=CHCH₂CO₂Et (**2b**). Nach 4.5 h bei 50°C ist die zunächst dunkelrote Lösung deutlich heller geworden. **1a** ist fast vollständig verbraucht (DC-Test, **1a**: *R_f* = 0.6 in Petrolether/Ether 10:1). Es ist ein Polymer ausgefallen. Die Zusammensetzung¹²⁾ des Produktgemisches ändert sich mit der Reaktionszeit. Laut ¹H-NMR-Spektrum (mit Toluol als internem Standard) liegt nach 4.5 h ein Gemisch aus **3e-A** (47%), 1-Ethoxy-1-phenylethen (**4**) (30%) und anderen Produkten¹²⁾ vor, das sich zur Gewinnung von **3e-A** eignet. Dazu trennt man das Polymer durch Zentrifugieren ab, dampft ein (20°C, 15 Torr), nimmt in Petrolether auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 3 cm). Die Elution mit Petrolether liefert eine farblose Fraktion von Cr(CO)₆. Mit Petrolether/Ether (10:1) erhält man anschließend eine orange Zone, von der die ersten zwei Drittel (*R_f* = 0.3) ca. 180 mg eines 1.7:1-Gemisches aus **3e-A** und Acetophenon (**6**) enthalten. Letzteres wird durch Sublimation (0.01 Torr, 20°C) abgetrennt. Es verbleiben 150 mg (35%) gelbes **3e-A**. Das letzte Drittel der orangen Zone (*R_f* = 0.22) besteht aus 80 mg eines 2:1:2-Gemisches aus **3e-A** (ca. 10%) [**6** und andere Produkte¹²⁾] (ca. 15%). — ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.35 (2H, „d“, 2,6-H 2b-C₆H₅), 7.15–7.08 [3H, m, (3–5)-H 2b-C₆H₅], 3.58 (1H, ddd, $^3J = 9.7$ und 6.3 Hz, $^4J = 2.8$, 3b-H), 4.03 (2H, m, diastereotope CO₂CH₂), 3.32 und 3.19 (je 1H, je q eines AB-Systems, $^2J = -9.5$ Hz, $^3J = 7.0$, diastereotope 2a-OEt), 2.55 und 2.15 (je 1H, je d eines AB-Systems, $^2J = -16.6$ Hz, $^3J = 6.3$ bzw. 9.7, diastereotope 3a-CH₂), 1.59 (1H, d, $^2J = 2.8$ Hz, 1b-H), 1.57 (1H, dd, $^2J = 2.8$ Hz, $^4J = 2.8$, 1a-H), 1.14 und 0.94 (je 3H, je t, je CH₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 236.17 [4C, s, Cr(CO)₆], 170.82 (C=O), 135.46 (s, *i*-2b-C₆H₅), 130.21 (2C, d, *o*-C₆H₅), 130.99 (s, C-2), 128.81 (d, *p*-C₆H₅), 128.22 (2C, d, *m*-C₆H₅), 91.06 (s, C-4), 68.38 (t, OCH₂, 2a-OEt), 64.06 (d, C-3), 60.73 (t, OCH₂, CO₂Et), 43.84 (t, C-1), 33.40 (t, C-3a), 15.01 und 14.51 (je q, je CH₃). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ cm⁻¹ (%) = 2040.7 (70), 1982.8 (30), 1959.7 (90), 1955.8 (100), 1950.0 (100) [ν(C≡O)], 1743.6 (20) [ν(C=O)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 424 (0.2) [M⁺], 396 (1.5) [M — CO], 368 (1) [M — 2CO], 340 (2) [M — 3CO], 312 (10) [M — 4CO], 268 (20) [312 — OC₂H₄], 224 (15), 196 (40) [224 — OC₂H₄], 158 (100), 141 (30), 135 (60) [C₆H₅CHOEt], 107 (60) [135 — OC₂H₄], 79 (40), 52 (100). C₂₀H₂₀CrO₇ (424.4) Ber. C 56.61 H 4.75 Gef. C 57.72 H 5.04

(Abweichungen auf Grund der großen Luftempfindlichkeit der Probe)

Tetracarbonyl{(1-3)-η³-(2Z)-[η¹(E)-α-ethoxybenzyliden]-5-hydroxy-1,3-pentandiy}chrom(0) (**3f-A**): Man gibt zu 326 mg (1.00 mmol) (CO)₅Cr=C(OEt)C₆H₅ (**1a**) in 4 ml trockenem Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 160 mg (2.00 mmol) H₂C=C=CHCH₂CH₂OH (**2c**). Nach 2.5 h bei 50°C ist **1a** fast vollständig verbraucht (DC-Test, **1a**: *R_f* = 0.7 in Dichlormethan/Ether 15:1). Die Reaktionsmischung ist nur noch schwach rot gefärbt; es ist ein gelbgrünes Polymer ausgefallen. Die Zusammensetzung des Produktgemisches ändert sich mit der Reaktionszeit. Laut ¹H-NMR-Spektrum (mit Toluol als internem Standard) liegt nach 2.5 h bei 50°C ein Gemisch aus **3f-A** (53%), **4** (40%) und einem anderen Produkt¹²⁾ (4%) vor. Nach 4 h läßt man abkühlen, trennt durch Zentrifugieren von ausgefallenem Polymer ab, dampft

ein (20°C, 15 Torr), nimmt in wenig Dichlormethan auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 3 cm). Eluieren mit Petrolether ergibt eine farblose Fraktion von Cr(CO)₆. Mit Dichlormethan erhält man eine farblose Fraktion von **6** (40 mg, 35%, *R_f* = 0.6 in Dichlormethan). Dichlormethan/Ether (15:1) liefert eine orange Fraktion mit **3f-A** (*R_f* = 0.4, 160 mg, 42%, orange Kristalle aus Petrolether bei -78°C, die sich beim Aufwärmen jedoch rasch wieder lösen). — ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 7.32 (2H, „d“, 2,6-H 2b-C₆H₅), 7.10–7.02 [3H, m, (3–5)-H C₆H₅], 3.52 (1H, ddd, $^3J = 10.5$ und 5.5 Hz, $^4J = 2.8$, 3b-H), 3.38 (2H, m, diastereotope CH₂OH), 3.25 und 3.07 (je 1H, je dq, $^2J = -9.4$ Hz, $^3J = 7.0$, OCH₂), 1.81 (1H, dq, $^2J = -14.0$ Hz, $^3J = 5.5$, 3a-CHH), 1.59 (1H, d, $^2J = 2.7$ Hz, 1b-H), 1.54 (1H, dd, $^2J = 2.7$ Hz, $^4J = 2.8$, 1a-H), ca. 1.5 (1H, breit, nicht lagekonstant, OH), 1.21 (1H, ddt, $^2J = -14.0$ Hz, $^3J = 10.5$ und 5.5, 3a-CHH), 0.84 (3H, t, $^3J = 7.0$ Hz, CH₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:1): δ = 237.02 [4C, s, Cr(CO)₆], 135.73 (s, *i*-2b-C₆H₅), 130.38 (2C, d, *o*-C₆H₅), 130.20 (s, C-2), 128.72 (d, *p*-C₆H₅), 128.22 (2C, d, *m*-C₆H₅), 91.49 (s, C-4), 69.30 (d, C-3), 64.56 (t, OCH₂), 67.75 (t, CH₂OH), 44.13 (t, C-1), 31.96 (t, C-3a), 14.93 (q, CH₃). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ cm⁻¹ (%) = 2038.8 (60), 2033.0 (60), 1979.0 (25), 1955.8 (100), 1952.0 (100) [ν(C≡O)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 383 (1) [M + H], 382 (2) [M⁺], 354 (1) [M — CO], 326 (5) [M — 2CO], 298 (10) [M — 3CO], 270 (22) [M — 4CO], 240 (15), 226 (40) [270 — C₂H₄O], 224 (30) [270 — C₂H₅OH], 194 (32), 172 (42) [224 — Cr], 143 (20), 135 (100), 129 (30), 107 (70), 105 (40), 79 (40).

C₁₈H₁₈CrO₆ (382.3) Ber. C 56.55 H 4.75 Gef. C 56.30 H 5.09

CAS-Registry-Nummern

1a: 26160-57-6 / **1b**: 35797-87-6 / **2a**: 18913-31-0 / **2b**: 30332-99-1 / **2c**: 5557-87-9 / **3a-A**: 121173-70-4 / **3a-B**: 121249-27-2 / **3a-C**: 121249-26-1 / **3b-A**: 121173-71-5 / **3b-B**: 121173-72-6 / **3b-C**: 121249-28-3 / **3c-A**: 121173-73-7 / **3c-B**: 121249-29-4 / **3c-C**: 121173-74-8 / **3d**: 121173-75-9 / **3e-A**: 121173-76-0 / **3f-A**: 121173-77-1 / **4**: 6230-62-2 / **5a**: 121143-46-2 / **5b**: 121143-47-3

¹⁾ 35. Mitteilung: R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1139.

²⁾ Übersichtsartikel: B. M. Trost, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1; P. Binger, M. Cetinkaya, M. J. Doyle, A. Germer, U. Schuchardt in *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis* (M. Tsutsui, R. Ugo, Eds.), vol. 3, p. 271, Plenum Press, New York 1979; P. Binger, H. M. Büch, *Top. Curr. Chem.* **135** (1987) 77.

^{3a)} R. Aumann, J. Uphoff, *Angew. Chem.* **99** (1987) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 357. — ^{3b)} R. Aumann, H. D. Melchers, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 351. — ^{3c)} B. Trentmann, *Diplomarbeit*, Univ. Münster 1988. — ^{3d)} R. Aumann in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (U. Schubert, Ed.), D. Reidel, Utrecht 1989. Vorgetragen auf dem Advanced Research Workshop on Transition-Metal Carbene Complexes in Wildbad Kreuth am 28.9.1988.

⁴⁾ T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* **16** (1977) 283; R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* **24** (1978) 1; K. Weiss, K. Hoffmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 769; K. Weiss, persönliche Mitteilung.

⁵⁾ B. Trentmann, geplante Dissertation.

⁶⁾ E. O. Fischer, R. Aumann, *Chem. Ber.* **101** (1968) 954; R. Aumann, H. Heinen, *ibid.* **118** (1985) 4186.

⁷⁾ M. F. Semmelhack, R. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4099; E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Müller, E. Winkler, *Chem. Ber.* **105** (1972) 162.

^{8a)} G. Dupont, R. Dolou, G. Lefebvre, *Bull. Soc. Chim.* **1954**, 818. — ^{8b)} L. Brandsma, H. D. Verkruijse, *Synthesis of Acetylenes, Allenes, and Cumulenes*, S. 188, Elsevier, Amsterdam 1981. Darstellung nach Lit.^{8b)}, S. 203.

⁹⁾ E. Guntrun, *Dissertation*, Univ. Würzburg 1982; private Mitteilung von Prof. V. Jäger.

¹¹⁾ Darstellung nach Lit.^{8b)}, S. 78 und 210; siehe auch E. B. Bates, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1954**, 1584.

¹²⁾ R. Aumann, B. Trentmann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.