

# Kondensation von Methylcarben-Komplexen mit Säureamiden: β-Alkoxyalkenyl- und β-Aminoalkenylcarben-Komplexe von Chrom und Wolfram – Konkurrenz von Kondensation und Insertion

Rudolf Aumann\* und Peter Hinterding

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

Eingegangen am 4. September 1989

**Key Words:** Aminoalkenylation of methylcarbene complexes / Carbon-carbon bond, formation by insertion into M=C bonds / Alkenylcarbene complexes, by condensation, insertion / Carbene complexes of chromium and tungsten

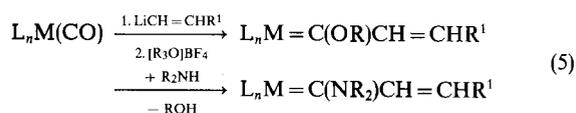
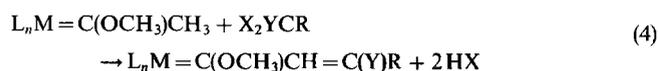
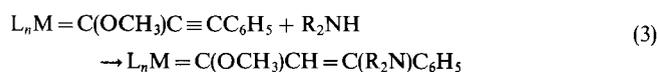
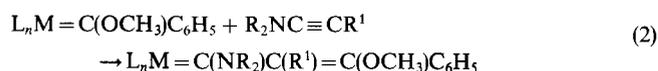
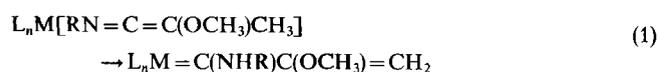
**Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 44<sup>1)</sup>.** – Condensation of Methyl Carbene Complexes with Acid Amides: β-Alkoxyalkenyl- and β-Aminoalkenyl Carbene Complexes of Chromium and Tungsten – Competition of Condensation and Insertion

The condensation of the methyl(ethoxycarbene) complexes  $L_nM=C(OEt)CH_3$  (**4**) [ $L_nM = Cr(CO)_5, W(CO)_5$ ] with acid amides  $RCONR^1R^2$  (**5**) under the influence of  $POCl_3/Et_3N$  leads stereoselectively to (*E*)-β-aminoalkenyl(ethoxycarbene) complexes  $L_nM=C(OEt)CH=C(R)NR^1R^2$  [(*E*)-**6**] ( $R = H, aryl, alkyl$ ). A condensation of **4** can also be achieved via amidium salts **11**, which are easily available from **5**. In this case, (*E*)-**6** and (*E*)-β-alkoxyalkenyl(ethoxycarbene) complexes

$L_nM=C(OEt)CH=C(R)OEt$  [(*E*)-**13**] were obtained. Via the cyclic amidium salts **15** and **20** four- to seven-membered lactams (*E*)-**17** and (*E*)-**21 a-d** are accessible. The reaction of **4** with acid amides  $RCH_2CONR^1R^2$  (**2**) and  $POCl_3/Et_3N$  yields mainly insertion products  $L_nM=C(NR^1R^2)C(R)=C(OEt)CH_3$  [(*E*)/(*Z*)-**22**] and only small amounts of condensation products  $L_nM=C(OEt)CH=C(CH_2R)NR^1R^2$  [(*E*)-**23**].

Alkenylcarben-Komplexe vom Typ  $L_nM=CXCR^1=CRY$  [ $L_nM = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5$ ;  $X, Y = O(Alkyl), S(Alkyl), N(Alkyl)_2$ ] sind auf Grund ihrer Multifunktionalität hinsichtlich ihrer reaktiven  $M=C$ - und elektronenreichen  $C=C$ -Bindungen als Synthesebausteine von Interesse. Die Komplexe erhält man in unterschiedlichen Substitutionsmustern nach verschiedenen Verfahren (Tab. 1), durch

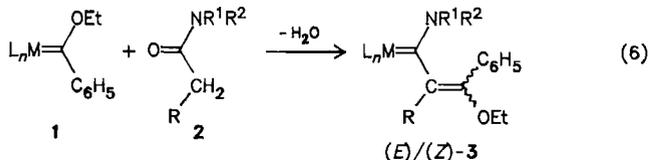
- Isomerisierung von Ketenimin-Komplexen [Gl. (1)],
- Insertion von 1-Aminoalkinen in  $M=C$ -Bindungen von Alkoxy- und Thioalkoxycarben-Komplexen [Gl. (2)],
- Addition sekundärer Amine an Alkynyl(alkoxycarben)-Komplexe [Gl. (3)],
- Kondensation von Elektrophilen mit Alkyl(alkoxycarben)-Komplexen [Gl. (4)],
- Addition von Alkenyllithium-Verbindungen an  $L_{n+1}M$  ( $M = Cr, Mo, W, L = CO, n = 5$ ) und nachfolgende Alkylierung der Acylate [Gl. (5)].



Tab. 1. Substitutionsmuster und Darstellungsverfahren (Darst.) bisher bekannter Alkenylcarben-Komplexe  $L_nM=C(X)CR^1=C(Y)R$  von Chrom, Molybdän, Wolfram und Mangan

$L_nM$	X	Y	Darst.	Lit.
$Cr(CO)_5$	OMe	OMe	d	2)
$Cr(CO)_5$	OEt	NMe <sub>2</sub>	c, d	3,4)
$Cr(CO)_5$	OEt	Aryl, H	d, e	5,6)
$Cr(CO)_5$	NEt <sub>2</sub>	OMe	b, f	7–10,11)
$Cr(CO)_5$	NEt <sub>2</sub>	S(Alkyl)	b	12)
$Cr(CO)_5$	NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	c	3)
$Cr(CO)_5$	NHMe	Aryl, H	d, a	13,14)
$Mo(CO)_5$	OEt	Aryl, CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	d	15)
$Mo(CO)_5$	NMe <sub>2</sub>	OEt	f	11)
$W(CO)_5$	OMe	OCO(Alkyl)	d	16)
$W(CO)_5$	OEt	NMe <sub>2</sub>	c	3)
$W(CO)_5$	OMe	H	e	17)
$W(CO)_5$	OMe	Alkyl, Aryl	d	2,18)
$W(CO)_5$	SEt	OEt	b	19)
$W(CO)_5$	NMe <sub>2</sub>	OEt	f	11)
$W(CO)_5$	NEt <sub>2</sub>	S(Alkyl)	b	12)
$W(CO)_5$	NMe <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>	c	3)
$W(CO)_5$	NMe <sub>2</sub>	H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	d	20)
$Mn(CO)_2(MeCp)$	NEt <sub>2</sub>	OMe	b	9)

Wir beschrieben kürzlich ein neues Verfahren f [Gl. (6)] zum Aufbau von  $\beta$ -Ethoxyalkenyl(aminocarben)-Komplexen  $L_nM=C(NR^1R^2)CR=C(OEt)C_6H_5$  (**3**) aus Phenyl(ethoxycarben)-Komplexen  $L_nM=C(OEt)C_6H_5$  (**1**) und Säureamiden **2**. **1** reagiert mit **2** und  $POCl_3/Et_3N$  unter Insertion einer  $C_2$ -Einheit in die  $M=C$ -Bindung von **1**<sup>11)</sup>. Für die Reaktion sind Säureamide **2** mit  $\alpha$ - $CH_2$ -Gruppen erforderlich.



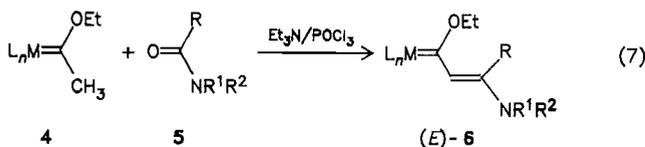
$L_nM = (CO)_5Cr$  (a),  $(CO)_5Mo$  (b),  $(CO)_5W$  (c)

### Kondensation von **4** mit offenkettigen Säureamiden **5**

Anders als bei Phenyl(ethoxycarben)-Komplexen **1** sind bei Kondensationsreaktionen von Methyl(ethoxycarben)-Komplexen **4** mit Säureamiden **2** im Prinzip sowohl die Insertion einer  $C_2$ -Einheit in die  $M=C$ -Bindung [analog Gl. (6)] als auch der Aufbau einer  $C=C$ -Bindung zur ( $CH$ -aciden)  $CH_3$ -Gruppe denkbar [Gl. (7)–(11)]. Kondensationsreaktionen an der  $\alpha$ - $CH_3$ -Gruppe von **4** wurden bereits mit Aldehyden<sup>2,5)</sup>, Orthoestern<sup>16)</sup> und Aminoorthoestern<sup>4)</sup> (s. Tab. 1) durchgeführt. Wir finden, daß diese auch mit Säureamiden möglich sind, wofür sich vor allem zwei Verfahren bewährt haben:

#### a) Kondensation mit $POCl_3/Et_3N$

In günstigen Fällen kann die Kondensation von **4** mit **5** im „Eintopf-Verfahren“ mit  $POCl_3/Et_3N$  in Ether erreicht werden [Gl. (7)]. Man erhält dabei ausschließlich  $\beta$ -Aminoalkenyl-Komplexe (*E*)-**6**, die eine (*E*)-Konfiguration an der  $C=C$ -Bindung aufweisen.

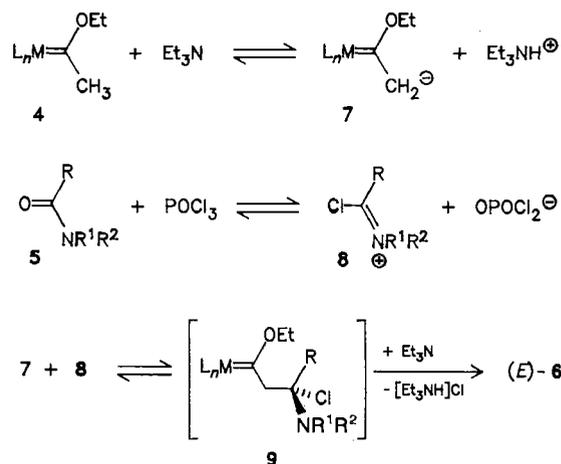


$L_nM = Cr(CO)_5$  (**4a**, **6a**),  $W(CO)_5$  (**4b**, **6b**)

Mit Formamiden (**5a**, **b**), Benzamid (**5c**) und Pivaloylamid (**5d**) sind Insertionsreaktionen gemäß Gl. (6) prinzipiell nicht möglich. Daher tritt bei der Umsetzung von **4** mit diesen Säureamiden ausschließlich Kondensation gemäß Gl. (7) ein. Somit lassen sich nach unserem Verfahren aus einfachen und leicht zugänglichen Komponenten rasch die (*E*)- $\beta$ -Alkenylamino(ethoxycarben)-Komplexe (*E*)-**6** herstellen. Von zunehmendem Raumbedarf der Substituenten am  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atom (Tab. 2) wird die Reaktion allerdings ungünstig beeinflusst.

Zum Reaktionsablauf stellen wir uns vor, daß **4** durch Deprotonierung mit  $Et_3N$  im Gleichgewicht die konjugierte Base **7** bildet und die Säureamide **5** durch  $POCl_3$  in Methyleniminium-Salze **8** übergeführt werden. Durch Addition

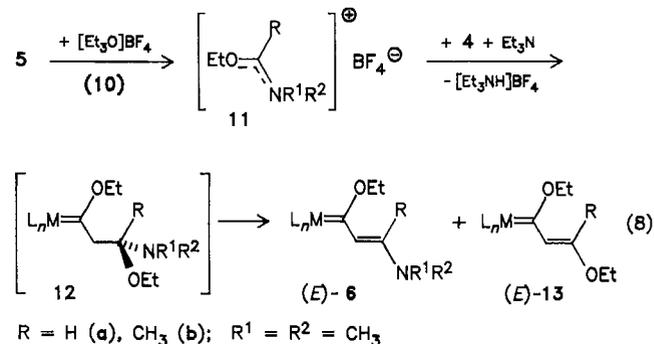
von **7** an **8** erhält man eine Zwischenstufe **9**, die unter Eliminierung von  $HCl$  zu (*E*)-**6** zerfällt.



#### b) Kondensation über Amidium-Salze

Die Kondensation von **4a**, **b** mit **5** läßt sich in einigen Fällen mit Vorteil über Amidium-Salze **11** durchführen. Dazu wird **5** mit Triethyloxonium-tetrafluorborat (**10**) zunächst in **11** umgewandelt<sup>21)</sup> [Gl. (8)] und dieses anschließend in Gegenwart von  $Et_3N$  mit **4** kondensiert. Im Gegensatz zur Kondensation mit  $POCl_3/Et_3N$  nach Gl. (7) erhält man in diesem Fall zwei Produkte: (*E*)-**6** und (*E*)-**13**.

Die Produktverteilung läßt sich plausibel deuten, wenn man eine („tetraedrische“) Zwischenstufe **12** annimmt, die



Tab. 2. Substitutionsmuster von **5a**–**f** und von  $\beta$ -Alkenylamino-carben-Komplexen (*E*)-**6a**–**f** sowie Ausbeuten [Gl. (7)] und typische chemische Verschiebungen der <sup>13</sup>C-NMR-Signale von (*E*)-**6** (vgl. Exp. Teil)

5, 6	$L_nM$	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. <b>6</b> (%)	$\delta(C-1)$ (ppm)	$\delta(C-2)$ (ppm)	$\delta(C-3)$ (ppm)
<i>s-trans-a</i>	$(CO)_5W$	H	$CH_3$	$CH_3$	24	<sup>a)</sup> 120.4	149.7	
<i>s-cis-a</i>						262.4	111.9	173.6
<i>s-trans-b</i>	$(CO)_5W$	H	$CH_3$	$C_6H_5$	64	279.3	122.1	141.5
<i>s-cis-b</i>						274.5	114.5	168.1
c	$(CO)_5W$	$C_6H_5$	$CH_3$	$CH_3$	75	271.5	121.0	158.8
d	$(CO)_5W$	$(CH_3)_3C$	$CH_3$	$CH_3$	0	–	–	–
e	$(CO)_5W$	$(CH_3)_2CH$	$CH_3$	$CH_3$	11	<sup>a)</sup> –	<sup>a)</sup> –	–
f	$(CO)_5W$	$(CH_3)_3CCH_2$	$CH_3$	$CH_3$	13	262.6	122.6	161.6

<sup>a)</sup> Nicht ermittelt.

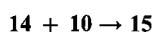
unter Abspaltung von EtOH [durch **11** als  $\text{RC}(\text{OEt})_2\text{NR}^1\text{R}^2$ ] spontan zu (*E*)-**6** bzw. unter Abspaltung von  $\text{HNR}^1\text{R}^2$  [durch **11** als  $\text{RC}(\text{OEt})(\text{NR}^1\text{R}^2)_2$ ] zu **13** zerfällt. Zur vollständigen Umsetzung ist ein Überschuß an **11** erforderlich, da **11** in einer Nebenreaktion eine Alkylierung von  $\text{Et}_3\text{N}$  bewirkt.

Tab. 3. Substitutionsmuster von (*E*)-**6** und (*E*)-**13**, sowie Produktverhältnis (*E*)-**6**:(*E*)-**13**

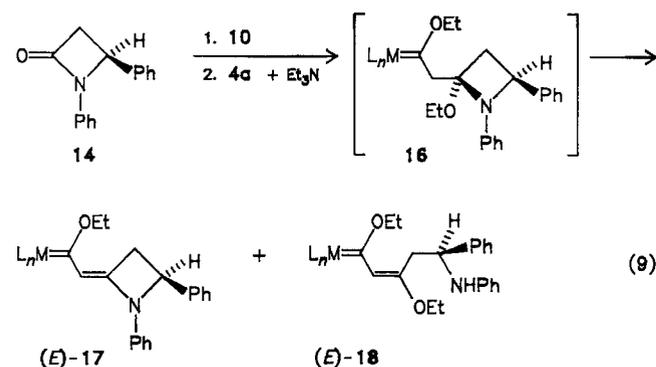
6, 13	$L_nM$	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. 6:13 (%)
g	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	85:10
h	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	57:0
a	$\text{W}(\text{CO})_5$	H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	66:11
i	$\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	50:0

### Kondensation von **4** mit cyclischen Säureamiden

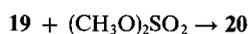
Auch cyclische Säureamide lassen sich mit **4** kondensieren. Eine gewisse Sonderstellung nimmt dabei das  $\beta$ -Lactam **14** ein. Dieses liefert nach Überführung in ein Amidiumsalz<sup>22</sup> **15** zwei Komplexe (*E*)-**17** und (*E*)-**18** (17% bzw. 39%) [Gl. (9)].



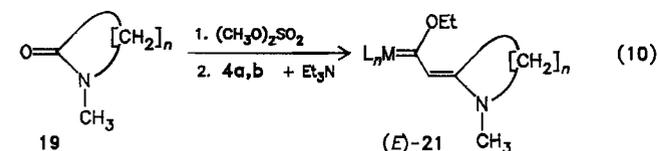
Wie bei den offenkettigen Säureamiden [Gl. (8)] gehen wir davon aus, daß durch Abspaltung von EtOH aus einer („tetraedrischen“) Zwischenstufe **16** der cyclische Komplex (*E*)-**17** bzw. durch Abspaltung der Amino-Funktion die offenkettige Verbindung (*E*)-**18** entsteht. Vermutlich aus Gründen der Ringspannung wird letzterer Reaktionsverlauf bevorzugt.



Die Kondensation von **4** gelingt auch mit den fünf- bis siebengliedrigen Lactamen **19a–c** [Gl. (10)]; mit **19a** allerdings in nur geringer Ausbeute. Zur Alkylierung von **19** hat sich Dimethylsulfat bewährt.



Im Gegensatz zum Vierring-Lactam **14** werden mit **19** keine offenkettigen  $\beta$ -Alkoxyalkenyl-Komplexe gebildet.



$n = 3$  (a),  $4$  (b),  $5$  (c)

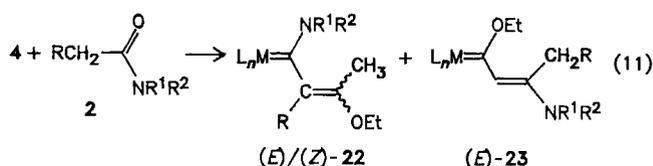
Tab. 4. Einige charakteristische chemische Verschiebungen der Kohlenstoff-Atome von (*E*)-**17** und (*E*)-**21**

	$L_nM$	$n$	Ausb. (%)	$\delta$ (C-1) (ppm)	$\delta$ (C-2) (ppm)	$\delta$ (C-3) (ppm)
( <i>E</i> )- <b>17</b>	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	2	17 <sup>a)</sup>	305.7	<sup>b)</sup>	153.6
( <i>E</i> )- <b>21a</b>	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	3	5	287.4	113.2	158.1
( <i>E</i> )- <b>21b</b>	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	4	44	282.2	117.2	157.2
( <i>E</i> )- <b>21c</b>	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	5	58	285.6	118.7	163.1
( <i>E</i> )- <b>21d</b>	$\text{W}(\text{CO})_5$	4	43	262.7	119.9	160.0

<sup>a)</sup> Als Hauptprodukt entsteht (*E*)-**18**. — <sup>b)</sup> Zuordnung nicht eindeutig, da im Bereich der aromatischen Kohlenstoff-Atome.

### Konkurrenz zwischen Insertion und Kondensation bei der Umsetzung von **4** mit Säureamiden **2a–c**

Bei der Umsetzung von **4** mit Säureamiden  $\text{RCH}_2\text{CONR}^1\text{R}^2$  (**2**) (die eine  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Gruppe enthalten) in Gegenwart von  $\text{POCl}_3/\text{Et}_3\text{N}$  erhält man (anders als bei der Umsetzung von **4** mit den Säureamiden **5a–f**) überwiegend Insertionsprodukte<sup>11</sup> (*E*)/(*Z*)-**22** in die  $\text{M}=\text{C}$ -Bindung [Gl. (11)], daneben jedoch auch Kondensationsprodukte (*E*)-**23**, wengleich nur in untergeordnetem Maß (Tab. 5).



Tab. 5. Substitutionsmuster von (*E*)/(*Z*)-**22** und (*E*)-**23**, Gesamtausbeute sowie Produktverhältnis Insertion:Kondensation bei Umsetzung von **4** mit **2** in Gegenwart von  $\text{POCl}_3/\text{Et}_3\text{N}$  ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ )

22, 23	$L_nM$	R	Ausb. (%)	( <i>E</i> )/( <i>Z</i> )-22: ( <i>E</i> )-23
a	$\text{W}(\text{CO})_5$	H	56	10/0.2:2
b	$\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{CH}_3$	28	10/4 :1
c	$\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	32	10/4 :1
d	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	H	71	10/7 :0

### Spektroskopie der Carben-Komplexe

Die Strukturen der Carben-Komplexe wurden spektroskopisch ermittelt. Elektronenreiche  $\beta$ -Alkoxy- bzw.  $\beta$ -Aminoalkenyl-Gruppen bewirken im Schwingungsspektrum eine bathochrome Verschiebung der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen gegenüber nichtkonjugierten Systemen (Tab. 6).

<sup>1</sup>H-NMR-Messungen erlauben eine meist eindeutige Unterscheidung von 3-Alkoxy-1-aminoalkenyl- und 1-Alkoxy-3-aminoalkenyl-Komplexen **22** bzw. **23** (Tab. 7), da die Resonanzsignale von 1-O $\text{CH}_2$ -Gruppen bei tieferem Feld auftreten als die von 3-O $\text{CH}_2$ -Gruppen. Entsprechendes gilt auch für 1-N $\text{CH}_3$  und 3-N $\text{CH}_3$ . Die Lage der N $\text{CH}_3$ -Signale hängt zudem stark vom Lösungsmittel ab; sie liegen in Benzol ca. 1 ppm bei höherem Feld als in Chloroform (Tab. 7).

Tab. 6. Einfluß elektronreicher  $\beta$ -Alkoxy- bzw.  $\beta$ -Aminoalkenyl-Gruppen auf die  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen von  $\text{L}_n\text{M}=\text{CXR}$  in Hexan

	$\text{L}_n\text{M}$	X	R	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen $\{\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] (\%) \}$			
<b>4a</b>	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	OEt	$\text{CH}_3$	2063.6 (20)	1961.6 (40)	1946.2 (100)	1921.1 (3)
	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	$\text{NMe}_2$	$\text{CH}_3$	2056.1 (8)	1967.4 (2)	1930.7 (100)	
<b>6g</b>	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	OEt	$\text{CH}=\text{CHNMe}_2$	2050.3 (20)	1971.2 (10)	1921.1 (100)	
<b>13g</b>	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	OEt	$\text{CH}=\text{CHOEt}$	2058.0 (20)	1979.0 (3)	1942.3 (100)	
<b>4b</b>	$\text{W}(\text{CO})_5$	OEt	$\text{CH}_3$	2071.5 (10)		1955.8 (40)	1944.2 (100)
<b>6a</b>	$\text{W}(\text{CO})_5$	OEt	$\text{CH}=\text{CHNMe}_2$	2060.0 (15)	1971.0 (6)		1929.4 (100)
<b>22a</b>	$\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{NMe}_2$	$\text{CH}=\text{CHOEt}$	2062 (17)	1973 (14)	1935 (93)	1925 (100)

Tab. 7. Vergleich einiger  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen von (*E*)-**22** und (*E*)-**23**

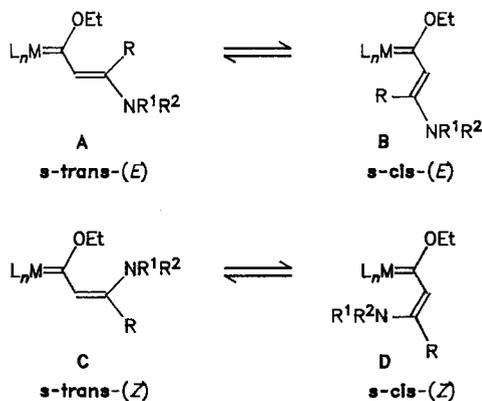
	$\delta, ^1\text{H-NMR}$ 3-OCH <sub>2</sub>	1-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	LM	$\delta, ^{13}\text{C-NMR}$ M=C	C-3	3-OCH <sub>2</sub>	1-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	LM		
( <i>E</i> )- <b>22a</b>	3.47	2.98	2.18	b)	247.9	145.6	63.4	53.9	43.8	a)
( <i>E</i> )- <b>22b</b>	3.78	3.78	3.24	c)	258.9	137.9	64.2	53.4	42.7	c)
( <i>E</i> )- <b>22c</b>	3.90	3.95	3.46	e)	256.0	139.3	64.0	53.8	43.3	c)
( <i>E</i> )- <b>22d</b>	3.60	3.42	2.80	b)	273.3	143.5	63.0	50.4	44.2	b)
	1-OCH <sub>2</sub>	3-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	LM	M=C	C-3	1-OCH <sub>2</sub>	3-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	LM		
( <i>E</i> )- <b>23a</b>	4.53	2.10	1.70	b)	259.4	162.7	76.6	42.4	41.3	a)
( <i>E</i> )- <b>23b</b>	4.59	3.14	br.	c)	d)	d)	d)	d)	d)	c)
( <i>E</i> )- <b>23c</b>	4.46	3.10	br.	c)	271.0	158.2	77.2	d)	d)	c)

Lösungsmittel (LM): a)  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ . – b)  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  (1:1). – c)  $\text{CDCl}_3$ . – d) Nicht ermittelt.

Die 1-Aminocarben-Komplexe **22** zeigen in der (*E*)-Reihe die Resonanzsignale  $\delta(\text{C-1})$  und  $\delta(\text{C-3})$  sowie  $\delta(1\text{-NCH}_3)$  bei tieferem Feld als in der (*Z*)-Reihe<sup>11)</sup>.

### Konfiguration und Konformation von **6**

Die Komplexe (*E*)-**6** können in vier isomeren Formen **A–D** auftreten. **A** und **C** (**B** und **D**) unterscheiden sich durch die Konfiguration der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung, **A** und **B** (**C** und **D**) durch die Konformation.



Durch Kondensationsreaktionen nach Gl. (7)–(10) erhält man Komplexe mit ausschließlich (*E*)-Konfiguration. Hingegen liefern Insertionsreaktionen [Gl. (11)]<sup>11)</sup> Komplexe-

mische mit (*E*)- und (*Z*)-Konfiguration. Als besonders aussagekräftig für die Strukturzuordnung erwiesen sich die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren im Verein mit Trendanalysen durch Vergleich<sup>11)</sup> mit ähnlich gebauten Komplexen, von denen jeweils Isomerenpaare zur Verfügung standen. Daraus wurde folgende Regel abgeleitet, die den  $\gamma$ -Effekt von  $\text{L}_n\text{M}$  widerspiegelt:

$$\delta(\text{M}=\text{C})\text{-}s\text{-cis} < \delta(\text{M}=\text{C})\text{-}s\text{-trans}, \delta(\text{C-3})\text{-}s\text{-cis} > \delta(\text{C-3})\text{-}s\text{-trans}$$

Unsere Konformationszuordnung stützt sich auf Kristallstrukturanalysen von  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}=\text{CH}(\text{NMe}_2)$ <sup>4)</sup> und von  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NH-}c\text{-C}_6\text{H}_{11})\text{C}(\text{OMe})=\text{CH}_2$ <sup>14,23,24)</sup>, die jeweils eine *s-cis*-Anordnung der Alkenyl-Reste gemäß **B** ergaben. Wir konnten anhand dynamischer  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von (*E*)-**6a** und **b** jedoch zeigen, daß Isomere **A** und **B** in Lösung sich auf der NMR-Zeitskala rasch ineinander umwandeln. Eine Konfigurationsänderung der  $\text{HC}=\text{CH}$ -Einheit scheidet dabei aus, da die  $^3\text{J}$ -Protonen-Kopplungen der AX-Systeme in **A** und **B** gleich groß sind [(*E*)-**6a**:  $^3\text{J} = 12.5$  Hz in **A** und **B**; (*E*)-**6b**:  $^3\text{J} = 12.2$  Hz in **A** und **B**].

Bei  $+10^\circ\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz) zeigt das untere  $^1\text{H}$ -NMR-Grenzspektrum von **6a** (Abb. 1) getrennte Resonanzsignale für (*E*)-**6a-A** und (*E*)-**6a-B**. Das *s-cis*-Isomer **B** (Resonanzsignale von **A** durch „Pfeilspitze“ gekennzeichnet) überwiegt im Gleichgewicht [**A**:**B** = 5:8 (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), 3:8 (in  $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$ ); s. Exp. Teil]. Beim Erwärmen zeigt sich eine Linienverbreiterung und schließlich die Koaleszenz von Re-

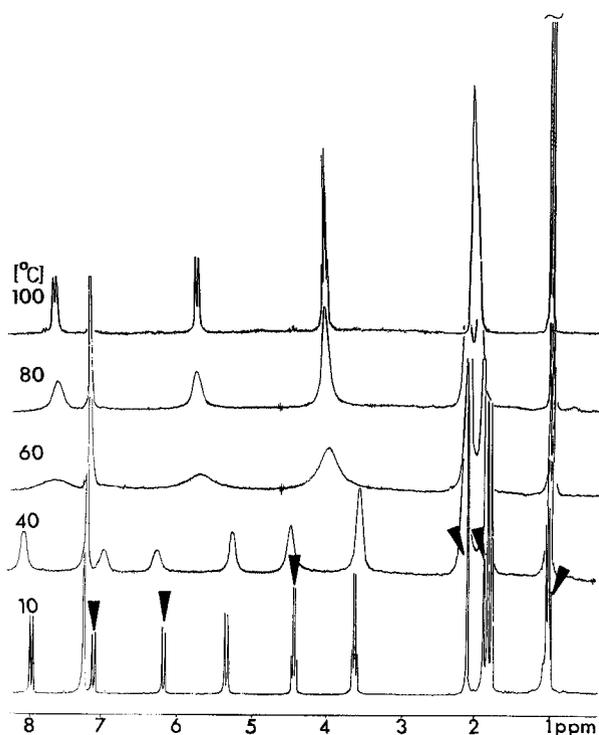
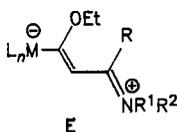


Abb. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $(E)\text{-6a}$  bei verschiedenen Temperaturen ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz)

sonanzsignalen jeweils entsprechender Protonen von A und B. Oberhalb  $100^\circ\text{C}$  erhält man scharfe, gemittelte Signale. Die Umlagerung  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  erfolgt durch gehinderte Rotation um die Bindung (C-1)–(C-2) [ $\Delta G^\ddagger$  ( $60^\circ\text{C}$ ) = 57 kJ/mol], die infolge eines „push-pull“-Effekts gemäß E partiellen Doppelbindungscharakter aufweist.



Die Annahme liegt nahe, daß mit zunehmendem Raumbedarf von Substituenten an C-3 das Gleichgewicht  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  auf die Seite von A verschoben wird.

Die von uns erstmals beschriebenen Kondensationsreaktionen von Methyl(ethoxycarben)-Komplexen von Chrom und Wolfram mit Säureamiden ermöglichen die selektive Darstellung von  $\beta$ -Aminoalkenyl(ethoxycarben)-Komplexen. Tertiäre Säureamide mit  $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen können neben Kondensations- auch Insertionsprodukte bilden. Das Verhältnis Kondensation:Insertion hängt wesentlich vom Raumbedarf der Substituenten am Säureamid ab.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

## Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. – Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breit-

band-, DEPT- und „gated-decoupling“-Messungen). – IR: Digilab FTS 45. – MS: Finnigan MAT 312. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. – Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100. – Dünnschichtchromatographie: Merck-DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. – Petrolether-Fraktion:  $40\text{--}60^\circ\text{C}$ . –  $R_f$ -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests. – Die säulenchromatographische Isolierung der zersetzlichen Komplexe erfolgte an möglichst kurzen Säulen unter zügiger Elution (maximal 5 min). – Darstellung der Carben-Komplexe **4** nach Lit.<sup>14</sup>, der Ethoxymethyleniminium-Salze **11** nach Lit.<sup>21</sup> durch Umsetzung der Amide **5**, **14**,  $(E)\text{-21}$  mit  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  (**10**) (Dichlormethan, 24 h,  $20^\circ\text{C}$ ) bzw. Methoxymethyleniminium-Salze **20** durch Umsetzung von **19** mit Dimethylsulfat (ohne Lösungsmittel, 2–3 h,  $60\text{--}80^\circ\text{C}$ ) jeweils im Verhältnis 1:1.

### a) Kondensation von **4b** mit **5** durch $\text{POCl}_3/\text{Et}_3\text{N}$

**Pentacarbonyl[(2E)-3-(dimethylamino)-1-ethoxypropenyliden]-wolfram [(E)-6a]**: Zu einer Lösung von 396 mg (1.00 mmol) **4b** und 303 mg (3.00 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  in 2 ml Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei  $20^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 404 mg (4.00 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$ , 146 mg (2.00 mmol) DMF (**5a**) und 307 mg (2.00 mmol)  $\text{POCl}_3$  in 2 ml Ether. Nach 24 h bei  $20^\circ\text{C}$  wird eingedampft (15 Torr,  $20^\circ\text{C}$ ), in wenig Dichlormethan aufgenommen und die Lösung an Kieselgel chromatographiert (Säule  $30 \times 2$  cm). Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) eine gelbe Zone mit  $(E)\text{-6a}$  [ $R_f = 0.46$  in Petrolether/Dichlormethan (4:1), 100 mg (24%) gelbe Kristalle, Schmp.  $124^\circ\text{C}$  (Zers.) aus Petrolether/Ether (3:1) bei  $-15^\circ\text{C}$ ].  $(E)\text{-6a}$  bildet ein 1.0:2.6-*s-trans/s-cis*-Isomerenmischung, das sich im rasch einstellenden Gleichgewicht befindet. In den NMR-Spektren bei  $20^\circ\text{C}$  lassen sich beide Formen nebeneinander beobachten.

*s-trans*-( $E$ )-**6a**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.76$  (1H, d,  $^3J = 11$  Hz, 3-H), 6.31 (1H, d,  $^3J = 11$  Hz, 2-H), 4.52 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 3.28 und 3.03 (je 3H, je s, je  $\text{NCH}_3$ ), 1.41 (3H, t,  $\text{CH}_3\text{Et}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (W=C) fehlt, eventuell stark verbreitert;  $\delta = 209.6$  und  $203.0$  [1:4,  $\text{W}(\text{CO})_5$ ], 149.7 (C-3), 120.4 (C-2), 76.4 (1- $\text{OCH}_2$ ), 46.4 und 37.9 (je  $\text{NCH}_3$ ), 16.0 ( $\text{CH}_3$ ). – IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2060  $\text{cm}^{-1}$  (15), 1971 (6), 1929 (100) [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ]; 1616 [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]. – MS (70 eV):  $m/z$  ( $^{184}\text{W}$ ) (%) = 451 (19) [ $\text{M}^\oplus$ ], 423 (18), 395 (14), 367 (22), 339 (34), 311 (66), 280 (96), 252 (100), 127 (18) [ $\text{Ligand}^\oplus$ ], 98 (65) [ $127^\oplus - \text{Et}$ ].

*s-cis*-( $E$ )-**6a**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.13$  (1H, d,  $^3J = 11$  Hz, 3-H), 6.04 (1H, d,  $^3J = 11$  Hz, 2-H), 4.13 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 3.43 und 3.17 (je 3H, je s, je  $\text{NCH}_3$ ), 1.41 (3H, t,  $\text{CH}_3\text{Et}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 262.4$  (W=C), 205.3 und 201.5 [1:4,  $\text{W}(\text{CO})_5$ ], 173.6 (C-3), 111.9 (C-2), 67.9 (1- $\text{OCH}_2$ ), 47.5 und 39.3 (je  $\text{NCH}_3$ ), 15.1 ( $\text{CH}_3$ ). – IR- und Massenspektren wie bei *s-trans*-( $E$ )-

**6a**.  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_6\text{W}$  (451.1) Ber. C 31.95 H 2.90 N 3.11 Gef. C 31.81 H 3.06 N 3.57

**Pentacarbonyl[(2E)-1-ethoxy-3-(N-methylanilino)propenyliden]-wolfram [(E)-6b]**: Zu einer Lösung von 396 mg (1.00 mmol) **4b** und 303 mg (3.00 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  in 2 ml Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei  $20^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 404 mg (4.00 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$ , 270 mg (2.00 mmol) **5b** und 307 mg (2.00 mmol)  $\text{POCl}_3$  in 2 ml Ether. Nach 12 h bei  $20^\circ\text{C}$  wird zentrifugiert, der Rückstand 3mal mit 2 ml Ether gewaschen, und die vereinigten Lösungen werden eingedampft (15 Torr,  $20^\circ\text{C}$ ). Aus Ether/Petrolether (2:1) bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man  $(E)\text{-6b}$  [ $R_f = 0.53$  in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 330 mg (64%) gelbe Kristalle, Schmp.  $93^\circ\text{C}$  (Zers.)].  $(E)\text{-6b}$  bildet ein 1.3:5.0-*s-trans/s-cis*-Isomerenmischung, das sich im rasch einstellenden Gleichgewicht befindet. In den NMR-Spektren bei  $20^\circ\text{C}$  lassen sich beide Formen nebeneinander beobachten.

*s-trans-(E)-6b*:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.86$  (1H, d,  $^3J = 12$  Hz, 3-H); 7.48, 7.38, 7.23 (3:1:1, je m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6.67 (1H, d,  $^3J = 12$  Hz, 2-H); 4.66 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ); 3.45 (3H, s,  $\text{NCH}_3$ ); 1.50 (3H, t,  $\text{CH}_3$  von Et). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 279.2$  ( $\text{W}=\text{C}$ ); 204.5 und 198.9 [1:4,  $\text{W}(\text{CO})_5$ ]; 149.6 (*i*-C von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 141.5 (C-3); 129.7, 126.3, 122.1, 121.2 (2:1:1:2, C-2 bis -6 von  $\text{C}_6\text{H}_5$  und C-2), 76.4 (1- $\text{OCH}_2$ ), 37.7 ( $\text{NCH}_3$ ), 15.2 ( $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  ( $\%$ ) = 2060  $\text{cm}^{-1}$  (19), 1969 (3), 1933 (100) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]; 1630 [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  ( $^{184}\text{W}$ ) ( $\%$ ) = 513 (11) [ $\text{M}^\oplus$ ], 485 (6), 457 (1), 429 (28), 401 (6), 373 (32), 344 (66), 160 (30) [Ligand $^\oplus$  — Et], 144 (45) [Ligand $^\oplus$  —  $\text{OEt}$ ], 51 (100).

*s-cis-(E)-6b*:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.55$  (1H, d,  $^3J = 12$  Hz, 3-H); 7.48, 7.38, 7.23 (3:1:1, je m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6.16 (1H, d,  $^3J = 12$  Hz, 2-H); 4.32 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ); 3.53 (3H, s,  $\text{NCH}_3$ ); 1.50 (3H, t,  $\text{CH}_3$  von Et). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 274.5$  ( $\text{W}=\text{C}$ ); 204.2 und 199.5 [1:4,  $\text{W}(\text{CO})_5$ ,  $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 128$  Hz], 168.1 (C-3); 145.8 (*i*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 129.9, 127.0, 120.8 (2:1:2, C-2 bis -6 von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 114.5 (C-2); 69.0 (1- $\text{OCH}_2$ ); 38.8 ( $\text{NCH}_3$ ); 14.6 ( $\text{CH}_3$ ). — IR- und Massen-Spektren wie bei *s-trans-(E)-6b*.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_6\text{W}$  (513.2) Ber. C 39.79 H 2.95 N 2.73  
Gef. C 39.51 H 2.98 N 2.68

*Pentacarbonyl[(2E)-3-(dimethylamino)-1-ethoxy-3-phenylpropenyliden]wolfram [(E)-6c]*: Zu einer Lösung von 396 mg (1.00 mmol) **4b** und 303 mg (3.00 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  in 2 ml Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei  $20^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 404 mg (4.00 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$ , 298 mg (2.00 mmol) **5c** und 307 mg (2.00 mmol)  $\text{POCl}_3$  in 2 ml Ether. Unter Farbvertiefung scheidet sich dabei ein gelber Festkörper ab. Nach 48 h bei  $20^\circ\text{C}$  wird zentrifugiert, der Rückstand 3mal mit 2 ml Ether gewaschen, und die vereinigten Lösungen werden eingedampft (15 Torr,  $20^\circ\text{C}$ ). Aus Ether/Petrolether (2:1) bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man (*E*)-**6c** [ $R_f = 0.4$  in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 395 mg (75%) gelbe Kristalle, Schmp.  $120^\circ\text{C}$  (Zers.)]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.40$ , 7.13 (3:2,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 6.56 (1H, s, 2-H), 4.04 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 3.20 und 2.80 (je 3H, je s, je  $\text{NCH}_3$ ), 0.58 (3H, t,  $\text{CH}_3$  von Et). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 271.5$  ( $\text{W}=\text{C}$ ); 204.3 und 199.8 [1:4,  $\text{W}(\text{CO})_5$ ,  $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 127$  Hz]; 158.8 (C-3); 137.4 (*i*-C von  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 128.7, 128.6, 128.4 (1:2:2,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 121.0 (C-2); 75.6 (1- $\text{OCH}_2$ ); 41.5 und 41.1 (je  $\text{NCH}_3$ ); 13.9 ( $\text{CH}_3$ ). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  ( $\%$ ) = 2058  $\text{cm}^{-1}$  (18), 1964 (5), 1927 (100) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]; 1628 [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  ( $^{184}\text{W}$ ) ( $\%$ ) = 527 (1.5) [ $\text{M}^\oplus$ ], 499 (1.5), 443 (10), 415 (3), 387 (10), 149 (32), 111 (17), 97 (26), 57 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{W}$  (527.2) Ber. C 41.01 H 3.25 N 2.66  
Gef. C 41.09 H 3.32 N 2.82

*Pentacarbonyl[(2E)-3-(dimethylamino)-1-ethoxy-4-methylbutenyliden]wolfram [(E)-6e]*: Zu einer Lösung von 396 mg (1.00 mmol) **4b** und 303 mg (3.00 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  in 2 ml Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei  $20^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 404 mg (4.00 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$ , 298 mg (2.00 mmol) **5e** und 307 mg (2.00 mmol)  $\text{POCl}_3$  in 2 ml Ether. Unter Farbvertiefung scheidet sich dabei ein gelber Festkörper ab. Nach 3 d bei  $20^\circ\text{C}$  wird zentrifugiert, der Rückstand 3mal mit 2 ml Ether gewaschen, und die vereinigten Lösungen werden wie oben chromatographiert; (*E*)-**6e** [ $R_f = 0.3$  in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 54 mg (11%) gelbe Kristalle, Schmp.  $82^\circ\text{C}$  (Zers.)]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.24$  (1H, s, 2-H); 4.50 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 2.30 (1H, sept, CH von *i*Pr), 2.09 (6H, br. s, 2  $\text{NCH}_3$ ), 1.06 (3H, t,  $\text{CH}_3\text{Et}$ ), 0.76 (6H, d, 3  $\text{CH}_3$  von *i*Pr). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  ( $\%$ ) = 2056  $\text{cm}^{-1}$  (11), 1960 (6), 1925 (100) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]; 1640 [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  ( $^{184}\text{W}$ ) ( $\%$ ) = 493 (1) [ $\text{M}^\oplus$ ], 465 (1.5), 409 (3), 381 (2), 353 (8), 322 (10), 292 (12), 140 (11) [Ligand $^\oplus$  — Et], 124 (13) [Ligand $^\oplus$  —  $\text{OEt}$ ], 57 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{W}$  (493.2) Ber. C 36.53 H 3.88 N 2.84  
Gef. C 36.73 H 4.03 N 2.71

*Pentacarbonyl[(2E)-3-(dimethylamino)-1-ethoxy-5,5-dimethylhexenyliden]wolfram [(E)-6f]*: Zu einer Lösung von 396 mg (1.00 mmol) **4b** und 303 mg (3.00 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  in 2 ml Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei  $20^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 404 mg (4.00 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$ , 298 mg (2.00 mmol) **5f** und 307 mg (2.00 mmol)  $\text{POCl}_3$  in 2 ml Ether. Unter Farbvertiefung scheidet sich dabei ein gelber Festkörper ab. Nach 24 h bei  $20^\circ\text{C}$  wird zentrifugiert, der Rückstand 3mal mit 2 ml Ether gewaschen, und die vereinigten Lösungen werden wie oben chromatographiert; (*E*)-**6f** [ $R_f = 0.6$  in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 70 mg (13%) gelbe Kristalle, Schmp.  $88^\circ\text{C}$  (Zers.)]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.45$  (1H, s, 2-H), 4.52 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 2.46 (2H, br. s,  $\text{CH}_2$ -*t*Bu), 2.19 und 1.94 (je 3H, je br. s, je  $\text{NCH}_3$ ), 1.11 (3H, q,  $\text{CH}_3$  von Et), 0.75 [9H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 262.6$  ( $\text{W}=\text{C}$ ), 204.5 und 200.9 [1:4,  $\text{W}(\text{CO})_5$ ,  $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 127$  Hz], 161.6 (C-3), 122.6 (C-2), 76.3 ( $\text{OCH}_2$ ), 42.0 und 40.6 (je  $\text{NCH}_3$ , br.), 41.1 ( $\text{CH}_2$ -*t*Bu), 33.7 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 30.0 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 15.4 ( $\text{CH}_3$  von Et). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  ( $\%$ ) = 2056  $\text{cm}^{-1}$  (20), 1962 (2), 1925 (100) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]; 1630 [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]. — MS (70 eV):  $m/z$  ( $^{184}\text{W}$ ) ( $\%$ ) = 521 (1) [ $\text{M}^\oplus$ ], 493 (1), 465 (1), 437 (2), 409 (1), 381 (4), 149 (16), 111 (14), 97 (23), 57 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_6\text{W}$  (521.2) Ber. C 39.17 H 4.45 N 2.69  
Gef. C 38.82 H 4.10 N 2.56

#### b) Kondensationen mit Amidium-Salzen

*Pentacarbonyl[(2E)-3-(dimethylamino)-1-ethoxypropenyliden]chrom [(E)-6g]*, *Pentacarbonyl[1,3-diethoxy-(E)-propenyliden]chrom [(E)-13g]*: Zu einer Lösung von 264 mg (1.00 mmol) **4a** und 303 mg (3.00 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  in 4 ml Dichlormethan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man 189 mg (1.00 mmol) **11a**. Die zunächst gelbe Reaktionsmischung färbt sich dabei langsam rötlich. Nach 3 h bei  $20^\circ\text{C}$  wird eingedampft (15 Torr,  $20^\circ\text{C}$ ), in wenig Dichlormethan aufgenommen und die Lösung an Kieselgel chromatographiert (Säule  $20 \times 2$  cm). Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eine rote Zone mit (*E*)-**13g** [ $R_f = 0.83$  in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 31 mg (10%) rote Kristalle, Schmp.  $43^\circ\text{C}$  aus Petrolether bei  $-78^\circ\text{C}$ ], anschließend mit Petrolether/Dichlormethan (2:1) eine gelbe Zone mit (*E*)-**6g** [ $R_f = 0.66$  in Petrolether/Dichlormethan (2:1), 271 mg (85%) gelbe Kristalle, Schmp.  $127^\circ\text{C}$ ].

(*E*)-**6g**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 8.19$  (1H, d,  $^3J = 11.5$  Hz, 3-H), 6.26 (1H, d,  $^3J = 11.5$  Hz, 2-H), 4.16 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 3.49 und 3.19 (je 3H, je s, je  $\text{NCH}_3$ ), 1.42 (3H, t,  $\text{CH}_3$  von Et). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 281.1$  ( $\text{Cr}=\text{C}$ ), 220.8 und 225.1 [1:4,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 170.8 (C-3), 111.2 (C-2), 67.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 47.1 und 38.5 (je  $\text{NCH}_3$ ), 14.7 ( $\text{CH}_3$  von Et). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  ( $\%$ ) = 2050.3  $\text{cm}^{-1}$  (20), 1971.2 (10), 1921.1 (100) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]; 1613.3 (10) und 1597.1 (10). — MS (70 eV):  $m/z$  ( $\%$ ) = 319 (8) [ $\text{M}^\oplus$ ], 291 (12), 263 (12), 235 (8), 207 (23), 179 (100) [ $\text{M}^\oplus - 5 \text{CO}$ ], 150 (72), 122 (72), 109 (30), 96 (60).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{CrNO}_6$  (319.2) Ber. C 45.15 H 4.10 N 4.39  
Gef. C 44.98 H 4.17 N 4.32

(*E*)-**13g**:  $^1\text{H-NMR}$  [ $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  (1:1)]:  $\delta = 7.35$  (1H, d,  $^3J = 11.8$  Hz, 3-H), 6.69 (1H, d,  $^3J = 11.8$  Hz, 2-H), 4.60 (2H, q, 1- $\text{OCH}_2$ ), 3.74 (2H, q, 3- $\text{OCH}_2$ ), 1.35 und 1.16 (je 3H, je t, je  $\text{CH}_3$  von Et). —  $^{13}\text{C-NMR}$  [ $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$  (1:1)]:  $\delta = 323.0$  ( $\text{Cr}=\text{C}$ ), 223.5 und 217.7 [1:4,  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ ], 158.1 (C-3), 122.9 (C-2), 74.3 (1- $\text{OCH}_2$ ), 68.6 (3- $\text{OCH}_2$ ), 15.2 und 14.8 (je  $\text{CH}_3$  von Et). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  ( $\%$ ) = 2058.0  $\text{cm}^{-1}$  (20), 1979.0 (3), 1942.3 (100) [ $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ]; (KBr):  $\tilde{\nu} = 1597.1 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]. — MS (70 eV): kein [ $\text{M}^\oplus$ ]. — MS-FD:  $m/z$  ( $\%$ ) = 320 (0.4) [ $\text{M}^\oplus$ ], 292 (0.7), 264 (0.3), 236 (0.3), 208 (1.1), 180 (4), 149 (20), 105 (100), 57 (98).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{CrO}_7$  (320.2) Ber. C 45.01 H 3.78 Gef. C 44.95 H 3.72

*Pentacarbonyl[(2E)-3-(dimethylamino)-1-ethoxybutenyliden]chrom [(E)-6h]*: Zu einer Lösung von 264 mg (1.00 mmol) **4a** und 303 mg (3.00 mmol) Et<sub>3</sub>N in 4 ml Dichlormethan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man 811 mg (4.00 mmol) **11b**. Die zunächst gelbe Reaktionsmischung färbt sich dabei langsam rötlich. Nach 24 h bei 20°C wird eingedampft (15 Torr, 20°C), in wenig Dichlormethan aufgenommen, und die Lösung an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eine gelbe Zone mit (E)-**6h** [*R<sub>f</sub>* = 0.48 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 190 mg (57%) gelbe Kristalle, Schmp. 106°C aus Petrolether/Ether (4:1) bei -78°C]. — <sup>1</sup>H-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 6.26 (1 H, s, 2-H), 4.61 (2 H, q, OCH<sub>2</sub>), 2.5–2.1 (6 H, br. s, NMe<sub>2</sub>), 1.82 (3 H, s, 3-CH<sub>3</sub>), 1.21 (3 H, t, CH<sub>3</sub> von Et). — <sup>13</sup>C-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 286.7 (Cr=C), 224.4 und 219.9 [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>], 156.0 (C-3), 118.6 (C-2), 73.7 (OCH<sub>2</sub>), 40.2 und 40.1 (je br., je NCH<sub>3</sub>), 19.3 (3-CH<sub>3</sub>), 15.8 (CH<sub>3</sub> von Et). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2048.4 cm<sup>-1</sup> (18), 1926.9 (100) [ν(C≡O)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 333 (12) [M<sup>+</sup>], 305 (22), 277 (8), 249 (21), 221 (28), 193 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>CrNO<sub>6</sub> (333.2) Ber. C 46.85 H 4.54 N 4.20  
Gef. C 46.73 H 4.56 N 4.25

*Pentacarbonyl[(2E)-3-(dimethylamino)-1-ethoxypropenyliden]wolfram [(E)-6a]*, *Pentacarbonyl[(2E)-1,3-dioxypropenyliden]wolfram [(E)-13a]*: Zu einer Lösung von 396 mg (1.00 mmol) **4b** und 303 mg (3.00 mmol) Et<sub>3</sub>N in 4 ml Dichlormethan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man 189 mg (1.00 mmol) **11a**. Die zunächst gelbe Reaktionsmischung färbt sich dabei langsam rötlich. Nach 3 h bei 20°C wird eingedampft (15 Torr, 20°C), in wenig Dichlormethan aufgenommen und die Lösung an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eine rote Zone mit (E)-**13a** [*R<sub>f</sub>* = 0.81 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 50 mg (11%) rote Kristalle, Schmp. 60°C aus Petrolether bei -78°C], anschließend mit Petrolether/Dichlormethan (2:1) eine gelbe Zone mit (E)-**6a** (300 mg, 66%).

(E)-**6a**: s.o.

(E)-**13a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.61 (1 H, d, <sup>3</sup>J = 11.9 Hz, 3-H), 6.78 (1 H, d, <sup>3</sup>J = 11.9 Hz, 2-H), 4.73 (2 H, q, 1-OCH<sub>2</sub>), 4.08 (2 H, q, 3-OCH<sub>2</sub>), 1.55 und 1.40 (je 3 H, je t, je CH<sub>3</sub> von Et). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 298.1 (W=C), 203.6 und 198.2 [1:4, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C) = 127.6 Hz, *trans*- und *cis*-CO von W(CO)<sub>5</sub>], 160.9 (C-3), 126.0 (C-2), 77.1 (1-OCH<sub>2</sub>), 68.8 (3-OCH<sub>2</sub>), 14.9 und 14.6 (je CH<sub>3</sub> von Et). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2065.8 cm<sup>-1</sup> (20), 1938.5 (100) [ν(C≡O)]; (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1597.1 cm<sup>-1</sup> [ν(C=C)]. — MS (70 eV): *m/z* (<sup>184</sup>W) (%) = 452 (28) [M<sup>+</sup>], 424 (26), 396 (17), 368 (16), 340 (10), 312 (82), 311 (100), 113 (9), 99 (7), 83 (15), 71 (34).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>W (452.1) Ber. C 31.88 H 2.68 Gef. C 32.48 H 2.91

*Pentacarbonyl[(2E)-3-(dimethylamino)-1-ethoxybutenyliden]wolfram [(E)-6i]*: Zu einer Lösung von 396 mg (1.00 mmol) **4b** und 303 mg (3.00 mmol) Et<sub>3</sub>N in 4 ml Dichlormethan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man 811 mg (4.00 mmol) **11b**. Die zunächst gelbe Reaktionsmischung färbt sich dabei langsam rötlich. Nach 24 h bei 20°C wird eingedampft (15 Torr, 20°C), in wenig Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eine gelbe Zone mit (E)-**6i** [*R<sub>f</sub>* = 0.51 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 230 mg (50%) gelbe Kristalle, Schmp. 107°C aus Petrolether/Ether (4:1) bei -78°C]. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.36 (1 H, s, 2-H), 4.53 (2 H, q, 1-OCH<sub>2</sub>), 2.10 und 1.70 (je 3 H, je br. s, je NCH<sub>3</sub>), 1.64 (3 H, s, 3-CH<sub>3</sub>), 1.11 (3 H, t, CH<sub>3</sub> von Et). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 259.4 (W=C), 205.7 und 201.0 [1:4, W(CO)<sub>5</sub>], 162.7 (C-3), 121.2 (C-2), 76.6 (1-OCH<sub>2</sub>), 42.4 und 41.3 (je

NCH<sub>3</sub>), 20.2 und 15.8 (je CH<sub>3</sub>). — IR (Hexan): (%) = 2058.0 cm<sup>-1</sup> (15), 1925.0 (100) [ν(C≡O)].

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>6</sub>W (465.1) Ber. C 33.57 H 3.25 N 3.01  
Gef. C 33.28 H 3.05 N 2.79

*Pentacarbonyl[(2E)-1-ethoxy-2-(1,4-diphenylazetid-2-yliden)ethyliden]chrom [(E)-17]*, *Pentacarbonyl[(2E)-5-anilino-1,3-dioxy-5-phenylpentyliden]chrom [(E)-18]*: Zu einer Lösung von 264 mg (1.00 mmol) **4a** und 354 mg (3.50 mmol) Et<sub>3</sub>N in 4 ml Dichlormethan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man 847 mg (2.50 mmol) **15a**. Die Lösung wird dabei rötlich. Nach 24 h bei 20°C wird eingedampft (15 Torr, 20°C), in wenig Dichlormethan aufgenommen und die Lösung an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eine rote Zone mit (E)-**18** [*R<sub>f</sub>* = 0.5 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 200 mg (39%) rote Kristalle, Schmp. 104°C aus Petrolether bei -78°C], anschließend mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eine gelbe Zone mit (E)-**17** [*R<sub>f</sub>* = 0.47 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 80 mg (17%) gelbe Kristalle, Schmp. 122°C (Zers.)].

(E)-**17**: <sup>1</sup>H-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 7.20–6.85 (11 H, m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und 2-H), 5.08 (1 H, dd, <sup>3</sup>J = 5.0 und 2.1 Hz, NCH von Ring), 4.67 (2 H, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.30 und 2.87 (je 1 H, AX-System, <sup>2</sup>J = -16 Hz; A-Teil in d aufgespalten mit <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, B-Teil in d aufgespalten mit <sup>3</sup>J = 2.1 Hz, diastereotope CH<sub>2</sub> von Ring), 1.27 (3 H, t, CH<sub>3</sub> von Et). — <sup>13</sup>C-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 305.7 (Cr=C); 223.8 und 218.8 [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>]; 153.6, 138.3, 137.1 (C-3, sowie 2 *i*-C von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129.7, 129.5, 129.1, 126.2, 125.3, 118.5, 115.8 (2:2:1:2:1:2:1, C-2 und 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 74.2 (OCH<sub>2</sub>); 65.9 (NCH von Ring); 42.3 (CH<sub>2</sub> von Ring); 15.8 (CH<sub>3</sub>). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2052.3 cm<sup>-1</sup> (25), 1934.6 (100) [ν(C≡O)]; (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1648 cm<sup>-1</sup> [ν(C=C)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 469 (16) [M<sup>+</sup>], 447 (2), 413 (10), 385 (15), 357 (26), 329 (68), 52 (100).

C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>CrNO<sub>6</sub> (469.4) Ber. C 61.41 H 4.08 N 2.98  
Gef. C 61.30 H 4.14 N 2.97

(E)-**18**: <sup>1</sup>H-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 7.13–7.03 (5 H, m, 5-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.93, 6.54, 6.33 (2:1:2; „t“, „t“, „d“; NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 6.89 (1 H, s, 2-H), 4.08 (1 H, br. d, NH), 4.86 (2 H, diastereotope 1-OCH<sub>2</sub>), 4.51 (1 H, dt, <sup>3</sup>J = 8 und 6 Hz, 5-H), 3.68 (2 H, diastereotope 3-OCH<sub>2</sub>), 2.89 und 2.59 (je 1 H, je d eines AB-Systems, <sup>2</sup>J = 13 Hz, <sup>3</sup>J = 8 bzw. 6 Hz, diastereotope 4-H<sub>2</sub>), 1.40 und 1.05 (je 3 H, je t, 2 CH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 322.7 (Cr=C); 223.8 und 217.7 [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>]; 159.4 (C-3); 147.1 und 142.9 (je *i*-C von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129.4, 128.9, 127.7, 126.3, 122.3, 118.2, 113.7 (2:2:2:1:1:1:2, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-2); 76.7 (1-OCH<sub>2</sub>); 65.1 (3-OCH<sub>2</sub>); 57.2 (NCH); 43.3 (C-4); 15.4 und 14.1 (je CH<sub>3</sub>). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2056.1 cm<sup>-1</sup> (25), 1940.4 (100) [ν(C≡O)]; (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3425 cm<sup>-1</sup> [ν(N-H)] und 1628 [ν(C=C)]. — MS (70 eV): [M<sup>+</sup>] fehlt; *m/z* (%) = 459 (3) [M<sup>+</sup> - 2 CO], 403 (0.3), 375 (6) [M<sup>+</sup> - 5 CO], 285 (88), 231 (100).

C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>CrNO<sub>7</sub> (515.5) Ber. C 60.58 H 4.89 N 2.73  
Gef. C 60.22 H 4.94 N 2.83

*Pentacarbonyl[(2E)-1-ethoxy-2-(N-methyl-3,4-dihydro-5H-pyrol-2-yliden)ethyliden]chrom [(E)-21a]*: Zu einer Lösung von 264 mg (1.00 mmol) **4a** und 303 mg (3.00 mmol) Et<sub>3</sub>N in 4 ml Dichlormethan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man 450 mg (2.00 mmol) **20a**. Es tritt eine leichte Farbvertiefung ein. Nach 24 h bei 20°C wird eingedampft (15 Torr, 20°C), in wenig Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eine gelbe Zone mit (E)-**21a** [*R<sub>f</sub>* = 0.3 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 17 mg (5%) gelbe Kristalle, Schmp. ab 105°C (Zers.) aus Petrolether bei -78°C]. — <sup>1</sup>H-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 6.13 (1 H, s, 2-H), 4.58 (2 H, q, OCH<sub>2</sub>), 2.36 (3 H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.78

und 2.65 (je 2H, je „t“, NCH<sub>2</sub> und 4-H<sub>2</sub> von Ring), 2.46 (2H, m, 5-H<sub>2</sub> von Ring), 1.24 (3H, t, CH<sub>3</sub> von Et). – <sup>13</sup>C-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 287.4 (Cr=C); 224.2 und 220.1 [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>]; 158.1 (C-3); 113.2 (C-2); 73.4 (OCH<sub>2</sub>); 35.8 (NCH<sub>3</sub>); 54.6, 33.1, 19.9 (je CH<sub>2</sub> von Ring); 15.8 (CH<sub>3</sub> von Et). – IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2048.4 cm<sup>-1</sup> (14), 1961.6 (5), 1926.9 (100) [ν(C≡O)]; (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1642 cm<sup>-1</sup> [ν(C=C)]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 345 (3) [M<sup>⊕</sup>], 317 (3), 289 (1.4), 261 (2.3), 233 (5), 205 (30), 153 (10) [Ligand<sup>⊕</sup>], 57 (100).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>CrNO<sub>6</sub> (345.3) Ber. C 48.70 H 4.38 N 4.06  
Gef. C 48.75 H 4.60 N 3.91

*Pentacarbonyl[(2E)-1-ethoxy-2-(N-methylperhydroazin-2-yliden)ethyliden]chrom [(E)-21b]*: Zu einer Lösung von 264 mg (1.00 mmol) **4a** und 303 mg (3.00 mmol) Et<sub>3</sub>N in 4 ml Dichlormethan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man 478 mg (2.00 mmol) **20b**. Nach 24 h bei 20°C wird eingedampft (15 Torr, 20°C), in wenig Dichlormethan aufgenommen und die Lösung an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eine gelbe Zone mit (E)-**21b** [R<sub>f</sub> = 0.4 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 160 mg (44%) gelbe Kristalle, Schmp. 88°C aus Petrolether bei -78°C]. – <sup>1</sup>H-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 6.24 (1H, s, 2-H), 4.58 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 2.84 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.10 und 2.77 (je 2H, je „t“, NCH<sub>2</sub> und 4-H<sub>2</sub> von Ring), 1.57 und 1.48 (je 2H, je m, 5-H<sub>2</sub> und 6-H<sub>2</sub> von Ring), 1.36 (3H, t, CH<sub>3</sub> von Et). – <sup>13</sup>C-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 282.2 (Cr=C); 224.4 und 220.1 [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>]; 157.2 (C-3), 117.2 (C-2); 73.6 (OCH<sub>2</sub>); 41.1 (NCH<sub>3</sub>), 52.6, 31.0, 22.6, 19.4 (je CH<sub>2</sub> von Ring); 15.9 (CH<sub>3</sub> von Et). – IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2048.4 cm<sup>-1</sup> (13), 1925.0 (100) [ν(C≡O)]; (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1640 cm<sup>-1</sup> [ν(C=C)]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 359 (5) [M<sup>⊕</sup>], 331 (5), 303 (5), 275 (9), 247 (17), 219 (100), 167 (11) [Ligand<sup>⊕</sup>].

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>CrNO<sub>6</sub> (359.3) Ber. C 50.14 H 4.77 N 3.90  
Gef. C 49.70 H 4.78 N 3.91

*Pentacarbonyl[(2E)-1-ethoxy-2-(N-methylperhydroazepin-2-yliden)ethyliden]chrom [(E)-21c]*: Zu einer Lösung von 264 mg (1.00 mmol) **4a** und 303 mg (3.00 mmol) Et<sub>3</sub>N in 4 ml Dichlormethan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man 506 mg (2.00 mmol) **20c**. Nach 24 h bei 20°C wird eingedampft (15 Torr, 20°C), in wenig Dichlormethan aufgenommen und die Lösung an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eine gelbe Zone mit (E)-**21c** [R<sub>f</sub> = 0.5 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 218 mg (58%) gelbe Kristalle, Schmp. ab 90°C (Zers.) aus Petrolether bei -78°C]. – <sup>1</sup>H-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 6.11 (1H, s, 2-H), 4.57 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 2.86 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 3.19 und 2.76 (je 2H, je „t“, NCH<sub>2</sub> und 4-H<sub>2</sub> von Ring), 1.60–1.40 (6H, m, 5- bis 7-H<sub>2</sub> von Ring), 1.31 (3H, t, CH<sub>3</sub> von Et). – <sup>13</sup>C-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 285.6 (Cr=C); 224.5 und 220.8 [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>]; 163.1 (C-3); 118.7 (C-2); 73.3 (OCH<sub>2</sub>); 41.6 (NCH<sub>3</sub>); 54.6, 31.3, 29.1, 26.6, 24.1 (je CH<sub>2</sub> von Ring); 15.5 (CH<sub>3</sub> von Et). – IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2048.4 cm<sup>-1</sup> (16), 1926.9 (100) [ν(C≡O)]; (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1646 cm<sup>-1</sup> [ν(C=C)]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 373 (6) [M<sup>⊕</sup>], 345 (5), 317 (3), 289 (10), 261 (15), 233 (100), 181 (13).

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>CrNO<sub>6</sub> (373.3) Ber. C 51.48 H 5.13 N 3.75  
Gef. C 51.36 H 5.32 N 3.83

*Pentacarbonyl[(2E)-1-ethoxy-2-(N-methylperhydroazin-2-yliden)ethyliden]wolfram [(E)-21d]*: Zu einer Lösung von 396 mg (1.00 mmol) **4b** und 303 mg (3.00 mmol) Et<sub>3</sub>N in 4 ml Dichlormethan in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß gibt man 506 mg (2.00 mmol) **20b**. Nach 24 h bei 20°C wird eingedampft (15 Torr, 20°C), in wenig Dichlormethan aufgenommen und die Lösung an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eine gelbe Zone mit

(E)-**21d** [R<sub>f</sub> = 0.6 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 218 mg (58%) gelbe Kristalle, Schmp. 107°C aus Petrolether bei -78°C]. – <sup>1</sup>H-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 6.29 (1H, s, 2-H), 4.46 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 2.51 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.67 und 2.62 (je 2H, je „t“, NCH<sub>2</sub> und 4-H<sub>2</sub> von Ring), 1.26 (4H, m, 5- und 6-H<sub>2</sub> von Ring), 1.24 (3H, t, CH<sub>3</sub> von Et). – <sup>13</sup>C-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 262.7 (W=C); 204.1 und 200.7 [1:4, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C) = 127.4 Hz, W(CO)<sub>5</sub>]; 160.0 (C-3); 119.9 (C-2); 76.5 (OCH<sub>2</sub>); 41.1 (NCH<sub>3</sub>); 52.5, 31.1, 22.5, 19.3 (je CH<sub>2</sub> von Ring); 15.8 (CH<sub>3</sub> von Et). – IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2056.1 cm<sup>-1</sup> (14), 1923.0 (100) [ν(C≡O)]; (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1645 cm<sup>-1</sup> [ν(C=C)]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 491 (3) [M<sup>⊕</sup>], 463 (3), 435 (2), 407 (3), 379 (3), 351 (0.1), 167 (22) [Ligand<sup>⊕</sup>], 122 (100) [167 – OEt], 138 (90) [167 – Et].

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub>W (491.2) Ber. C 36.68 H 3.49 N 2.85  
Gef. C 36.46 H 3.46 N 2.88

#### c) Insertionen von **4** und **2** mit POCl<sub>3</sub>/Et<sub>3</sub>N

*Pentacarbonyl[(2E)-1-(dimethylamino)-3-ethoxybutenyliden]wolfram [(E)-22a]*, *Pentacarbonyl[(2Z)-1-(dimethylamino)-3-ethoxybutenyliden]wolfram [(Z)-22a]*, *Pentacarbonyl[(2E)-3-(dimethylamino)-1-ethoxybutenyliden]wolfram [(E)-23a]*: Zu 396 mg (1.00 mmol) **4b** in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 606 mg (6.00 mmol) Et<sub>3</sub>N, 87 mg (1.00 mmol) *N,N*-Dimethylacetamid und 153 mg (1.00 mmol) POCl<sub>3</sub> in 4 ml Ether. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkel, es tritt eine leichte Erwärmung ein, wobei sich ein Niederschlag abscheidet. Nach 24 h bei 20°C wird die Ether-Phase abgetrennt und der Rückstand zweimal mit je 2 ml Ether/Petrolether (4:1) gewaschen. Die organischen Phasen werden eingedampft (15 Torr, 20°C), in wenig Petrolether/Ether (1:1) aufgenommen und auf -15°C gekühlt. Man erhält 263 mg (57%) eines gelben Kristallgemisches aus (E)-**22a**:(E)-**23a** = 5:1 [R<sub>f</sub> = 0.6 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), Schmp. 64°C]. Die Mutterlauge wird an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) chromatographiert (Säule 30 × 1 cm). Man eluiert eine gelbe Zone mit nicht umgesetztem **4b**, anschließend eine ebenfalls gelbe Zone mit (E)-**22a** und (Z)-**22a** [insgesamt 15 mg (3%), (E):(Z) ≈ 1:3].

(E)-**22a**: <sup>1</sup>H-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 5.43 (1H, s, 2-H), 3.47 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 2.98 und 2.18 (je 3H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 1.29 (3H, s, 3-CH<sub>3</sub>), 1.03 (3H, t, CH<sub>3</sub> von Et). – <sup>13</sup>C-NMR [(D<sub>6</sub>)Aceton]: δ = 247.9 (W=C), 204.8 und 199.5 [1:4, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C) = 127 Hz, W(CO)<sub>5</sub>]; 145.6 (C-3), 115.5 (C-2), 63.4 (3-OCH<sub>2</sub>), 53.9 und 43.8 (je NCH<sub>3</sub>), 18.0 und 14.8 (je CH<sub>3</sub>).

(E)-**22a**/(E)-**23a**: IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2062 cm<sup>-1</sup> (8), 1966 (2), 1925 (100) [ν(C≡O)]; (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1630 cm<sup>-1</sup> [ν(C=C)]. – MS (70 eV): *m/z* (<sup>184</sup>W) (%) = 465 (5) [M<sup>⊕</sup>], 437 (23), 409 (10), 381 (5), 353 (14), 325 (48), 141 (24) [Ligand<sup>⊕</sup>], 113 (10) [141 – CO], 97 (44) [141 – NMe<sub>2</sub>], 96 (100) [141 – OEt].

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>6</sub>W (465.1) Ber. C 33.57 H 3.25 N 3.01  
Gef. C 33.29 H 2.64 N 3.71

(Z)-**22a**: <sup>1</sup>H-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (4:1)]: δ = 5.48 (1H, s, 2-H), 3.37 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 3.14 und 2.61 (je 3H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 1.46 (3H, s, 3-CH<sub>3</sub>), 0.89 (3H, t, CH<sub>3</sub> von Et).

(E)-**23a**: Spektroskopische Daten siehe unter der Formelnummer (E)-**61**.

*Pentacarbonyl[(2E)-1-(dimethylamino)-3-ethoxypentenyliden]wolfram [(E)-22b]*, *Pentacarbonyl[(2Z)-1-(dimethylamino)-3-ethoxypentenyliden]wolfram [(Z)-22b]*, *Pentacarbonyl[(2E)-3-(dimethylamino)-1-ethoxybutenyliden]wolfram [(E)-23b]*: Zu 396 mg (1.00 mmol) **4b** in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 606 mg (6.00 mmol) Et<sub>3</sub>N, 101 mg (1.00 mmol) *N,N*-Dimethylpropionamid und 153 mg (1.00 mmol) POCl<sub>3</sub> in 4 ml Ether. Die Reaktionsmischung

färbt sich dunkel unter leichter Erwärmung, wobei sich ein Niederschlag abscheidet. Nach 24 h bei 20°C wird die Ether-Phase abgetrennt und der Rückstand zweimal mit je 2 ml Ether/Petrolether (4:1) gewaschen. Die organischen Phasen werden eingedampft (15 Torr, 20°C), in wenig Petrolether/Ether (1:1) aufgenommen und auf -15°C gekühlt. Man erhält 63 mg (13%) orange Kristalle von (*E*)-**22b**. Die Mutterlauge wird an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) chromatographiert (Säule 30 × 1 cm). Man eluiert eine gelbe Zone mit nicht umgesetztem **4b**, anschließend eine ebenfalls gelbe Zone mit einem 4:1-Gemisch aus (*Z*)-**22b** und (*E*)-**23b** [ $R_f = 0.44$  in Petrolether/Dichlormethan (4:1), 24 mg (5%)]. Eine weitere gelbe Fraktion ergibt (*E*)-**22b** [ $R_f = 0.38$  in Petrolether/Dichlormethan (2:1), 48 mg (10%), Schmp. 50°C].

(*E*)-**22b**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.78 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.78 und 3.24 (je 3H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 1.76 und 1.65 (je 3H, je q, je <sup>5</sup>J = 1.3 Hz, 2- und 3-CH<sub>3</sub>), 1.28 (3H, t, CH<sub>3</sub> von Et). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 258.9 (W=C), 204.2 und 199.7 [1:4, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C) = 127 Hz, W(CO)<sub>5</sub>], 137.9 (C-3), 130.8 (C-2), 64.2 (3-OCH<sub>2</sub>), 53.4 und 42.7 (je NCH<sub>3</sub>), 15.6 und 13.0 (2:1, je CH<sub>3</sub>). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2062 cm<sup>-1</sup> (10), 1967 (2), 1931 (100) [ν(C≡O)]; (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1661 cm<sup>-1</sup> [ν(C=C)]. — MS (70 eV):  $m/z$  (<sup>184</sup>W) (%) = 479 (6) [M<sup>⊕</sup>], 451 (20), 423 (14), 395 (12), 367 (12), 339 (52), 155 (12) [Ligand<sup>⊕</sup>], 111 (24) [155 - NMe<sub>2</sub>], 110 (36) [155 - OEt], 58 (100).

(*E*)-**22b** und (*E*)-**23b**: IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2064 cm<sup>-1</sup> (9), 1964 (2), 1927 Sch. (100) [ν(C≡O)].

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>6</sub>W (479.1) Ber. C 35.09 H 3.58 N 2.92  
Gef. C 35.63 H 3.63 N 2.74

(*Z*)-**22b**: <sup>1</sup>H-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (4:1)]: δ = 3.75 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.73 und 3.21 (je 3H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 1.87 und 1.70 (je 3H, je q, je <sup>5</sup>J = 0.9 Hz, 2- und 3-CH<sub>3</sub>), 1.19 (3H, t, CH<sub>3</sub> von Et).

(*E*)-**23b**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.48 (1H, s, 2-H), 4.59 (2H, q, 1-OCH<sub>2</sub>), 3.14 (6H, br. s, 2 NCH<sub>3</sub>), 2.78 (2H, q, 3-CH<sub>2</sub>), 1.45 (3H, t, 4-CH<sub>3</sub>), 1.14 (3H, t, CH<sub>3</sub> von Et).

Pentacarbonyl[(2*E*)-1-(dimethylamino)-3-ethoxy-4-phenylbutenyliden]wolfram [(*E*)-**22c**], Pentacarbonyl[(2*Z*)-1-(dimethylamino)-3-ethoxy-4-phenylbutenyliden]wolfram [(*Z*)-**22c**], Pentacarbonyl[(2*E*)-3-(dimethylamino)-1-ethoxy-4-phenylbutenyliden]wolfram [(*E*)-**22c**]: Zu 396 mg (1.00 mmol) **4b** in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 707 mg (7.00 mmol) Et<sub>3</sub>N, 180 mg (1.10 mmol) *N,N*-Dimethylphenylacetamid und 168 mg (1.10 mmol) POCl<sub>3</sub> in 4 ml Ether. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkel unter leichter Erwärmung, wobei sich ein Niederschlag abscheidet. Nach 24 h bei 20°C wird die Ether-Phase abgetrennt und der Rückstand zweimal mit je 2 ml Ether/Petrolether (4:1) gewaschen. Die organischen Phasen werden eingedampft (15 Torr, 20°C), in wenig Petrolether/Ether (1:1) aufgenommen und an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) chromatographiert (Säule 30 × 1 cm). Man eluiert eine gelbe Zone mit nicht umgesetztem **4b**, anschließend eine ebenfalls gelbe Zone mit einem 3:1-Gemisch aus (*Z*)-**22c** und (*E*)-**23c** [ $R_f = 0.6$  in Petrolether/Dichlormethan (4:1), 47 mg (9%)]. Eine weitere gelbe Fraktion ergibt (*E*)-**22c** [ $R_f = 0.3$  in Petrolether/Dichlormethan (2:1), 122 mg (23%), Schmp. 130°C].

(*E*)-**22c**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.33 und 7.23 (2:3, je m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.90 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.95 und 3.46 (je 3H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 1.83 (3H, s, 3-CH<sub>3</sub>), 1.29 (3H, t, CH<sub>3</sub> von Et). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 256.0 (W=C); 203.2 und 197.4 [1:4, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C) = 127 Hz, W(CO)<sub>5</sub>]; 139.3 (C-3); 133.5 und 132.4 (C-2 und *i*-C von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 128.6, 128.3, 127.0 (2:2:1, C-2 bis -6 von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 64.0 (3-OCH<sub>2</sub>); 53.0 und 43.3 (je NCH<sub>3</sub>); 16.0 und 15.3 (je CH<sub>3</sub>). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2062 cm<sup>-1</sup> (17), 1973 (14), 1935 (93), 1925 (100)

[ν(C≡O)]; (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1626 cm<sup>-1</sup> [ν(C=C)]. — MS (70 eV):  $m/z$  (<sup>184</sup>W) (%) = 541 (1) [M<sup>⊕</sup>], 485 (2), 217 (7) [Ligand<sup>⊕</sup>], 172 (14) [217 - OEt], 97 (13), 77 (20), 51 (100).

(*Z*)-**22c**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.40–7.10 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.94 (2H, m, diastereotope OCH<sub>2</sub>), 3.87 und 3.46 (je 3H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 2.12 (3H, s, 3-CH<sub>3</sub>), 1.29 (3H, t, CH<sub>3</sub> von Et). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 251.9 (W=C); 203.8 und 198.7 [1:4, <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C) = 127.6 Hz, W(CO)<sub>5</sub>]; 138.4 (C-3); 135.2 und 130.6 (C-2 und *i*-C von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 129.1, 128.5, 127.1 (2:2:1, C-2 bis -6 von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 62.8 (3-OCH<sub>2</sub>); 57.8 und 43.4 (je NCH<sub>3</sub>); 15.6 und 13.9 (3-CH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub> von Et).

(*Z*)-**22c** und (*E*)-**23c**: IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2060 cm<sup>-1</sup> (14), 1967 (9), 1933 (100), 1923 (92), 1915 (75) [ν(C≡O)]; (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1628 cm<sup>-1</sup> [ν(C=C)].

(*E*)-**23c**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.40–7.10 (5H, m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.64 (1H, s, 2-H), 4.46 (2H, q, 1-OCH<sub>2</sub>), 4.22 (2H, s, 3-CH<sub>2</sub>), 3.10 (6H, br. s, 2 NCH<sub>3</sub>), 1.05 (3H, t, CH<sub>3</sub> von Et). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 271.0 (W=C); 204.1 und 200.0 [1:4, W(CO)<sub>5</sub>]; 158.2 (C-3); 135.4 (*i*-C von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 130.4, 128.7, 126.6 (2:2:1, C-2 bis -6 von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 122.2 (C-2); 77.2 (3-OCH<sub>2</sub>); NCH<sub>3</sub> nicht beobachtet, da vermutlich sehr br.; 34.5 (3-CH<sub>2</sub>); 14.8 (CH<sub>3</sub> von Et).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>6</sub>W (541.2) Ber. C 42.17 H 3.54 N 2.59

(*E*)-**22c**: Gef. C 42.29 H 3.65 N 2.85

(*Z*)-**22c** und (*E*)-**23c**: Gef. C 42.37 H 3.60 N 2.38

Pentacarbonyl[(2*E*)-1-(dimethylamino)-3-ethoxybutenyliden]chrom [(*E*)-**22d**], Pentacarbonyl[(2*Z*)-1-(dimethylamino)-3-ethoxybutenyliden]chrom [(*Z*)-**22d**]: Zu 264 mg (1.00 mmol) **4a** in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 404 mg (4.00 mmol) Et<sub>3</sub>N, 174 mg (2.00 mmol) *N,N*-Dimethylacetamid und 307 mg (2.00 mmol) POCl<sub>3</sub> in 4 ml Ether. Nach 24 h bei 20°C wird eingedampft (15 Torr, 20°C), in wenig Dichlormethan aufgenommen und die Lösung an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eine gelbe Zone mit (*Z*)-**22d** [ $R_f = 0.74$  in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 99 mg (30%) gelbe Kristalle, Schmp. 37°C aus Petrolether bei -78°C], anschließend eine weitere gelbe Zone mit (*E*)-**22d** [ $R_f = 0.52$  in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 136 mg (41%) gelbe Kristalle, Schmp. 61.5°C].

(*Z*)-**22d**: <sup>1</sup>H-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 5.59 (1H, s, 2-H), 3.55 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 3.44 und 2.93 (je 3H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 1.68 (3H, s, 3-CH<sub>3</sub>), 1.03 (3H, t, CH<sub>3</sub> von Et). — <sup>13</sup>C-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 263.6 (Cr=C), 223.8 und 218.7 [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>], 136.7 (C-3), 119.3 (C-2), 63.1 (3-OCH<sub>2</sub>), 50.1 und 44.9 (je NCH<sub>3</sub>), 16.9 und 15.7 (je CH<sub>3</sub>). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2052.3 cm<sup>-1</sup> (10), 1928.8 (100) [ν(C≡O)]; 1637.6 [ν(C=C)].

(*E*)-**22d**: <sup>1</sup>H-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 5.58 (1H, s, 2-H), 3.60 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 3.42 und 2.80 (je 3H, je s, je NCH<sub>3</sub>), 1.35 (3H, s, 3-CH<sub>3</sub>), 1.17 (3H, t, CH<sub>3</sub> von Et). — <sup>13</sup>C-NMR [C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> (1:1)]: δ = 273.3 (Cr=C), 223.7 und 218.2 [1:4, Cr(CO)<sub>5</sub>], 143.5 (C-3), 113.9 (C-2), 63.0 (3-OCH<sub>2</sub>), 50.4 und 44.2 (je NCH<sub>3</sub>), 17.7 und 14.7 (je CH<sub>3</sub>). — IR (Hexan):  $\tilde{\nu}$  (%) = 2054.2 cm<sup>-1</sup> (10), 1928.8 (100) [ν(C≡O)]; 1631.8 [ν(C=C)]. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 333 (0.7) [M<sup>⊕</sup>], 305 (5), 277 (1), 249 (2), 221 (10), 193 (27) [M<sup>⊕</sup> - 5 CO], 164 (22), 149 (50) [M<sup>⊕</sup> - 5 CO - NMe<sub>2</sub>], 141 (18) [Ligand<sup>⊕</sup>], 52 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>CrNO<sub>6</sub> (333.3) Ber. C 46.85 H 4.54 N 4.20

(*Z*)-**22d**: Gef. C 46.67 H 4.45 N 4.19

(*E*)-**22d**: Gef. C 46.54 H 4.40 N 4.16

#### CAS-Registry-Nummern

**2a**: 127-19-5 / **2b**: 758-96-3 / **2c**: 18925-69-4 / **4a**: 25879-46-3 / **4b**: 38669-69-1 / **5a**: 68-12-2 / **5b**: 93-61-8 / **5c**: 611-74-5 / **5d**: 24331-71-3 / **5e**: 21678-37-5 / **5f**: 26153-90-2 / (*E*)-**6a**: 123624-08-8 / (*E*)-**6b**: 123624-09-9 / (*E*)-**6c**: 123673-20-1 / (*E*)-**6e**: 123624-10-2 / (*E*)-

6f: 123624-11-3 / (E)-6g: 123624-12-4 / (E)-6h: 123624-14-6 / (E)-6i: 123624-16-8 / 11a: 30868-74-7 / 11b: 41948-89-4 / (E)-13a: 123624-15-7 / (E)-13g: 123624-13-5 / 15a: 123624-24-8 / (E)-17: 123624-17-9 / (E)-18: 123624-18-0 / 20a: 940-85-2 / 20b: 75256-22-3 / 20c: 33367-53-2 / (E)-21a: 123624-19-1 / (E)-21b: 123624-20-4 / (E)-21c: 123624-21-5 / (E)-21d: 123624-22-6 / (E)-22a: 123624-25-9 / (Z)-22a: 123673-21-2 / (E)-22b: 123624-26-0 / (Z)-22b: 123624-26-0 / (E)-22c: 123624-28-2 / (Z)-22c: 123613-22-3 / (E)-22d: 123673-23-4 / (Z)-22d: 123624-30-6 / (E)-23a: 123624-16-8 / (E)-23b: 123624-27-1 / (E)-23c: 123624-29-3

<sup>1)</sup> Diese Arbeit wurde vorgetragen am 28.9.1988 anlässlich des Workshops „Transition Metal Carbene Complexes“ in Wildbad Kreuth. — 43. Mitteilung: R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 605; voranstehend.

<sup>2)</sup> W. D. Wulff, S. R. Gilbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 503.

<sup>3)</sup> E. O. Fischer, H. J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 57.

<sup>4)</sup> L. Lattuada, E. Licandro, A. Papagni, S. Maiorana, A. C. Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1092.

<sup>5)</sup> R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 537.

<sup>6)</sup> J. W. Wilson, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **57** (1973) C63.

<sup>7)</sup> K. H. Dötz, B. Fuggen-Köster, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **182** (1979) 489.

<sup>8)</sup> K. H. Dötz, J. Pruskil, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2059.

<sup>9)</sup> K. H. Dötz, J. Pruskil, *J. Organomet. Chem.* **132** (1977) 115.

<sup>10)</sup> K. H. Dötz, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **90** (1978) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 851.

<sup>11)</sup> R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **122** (1989) 365.

<sup>12)</sup> 41. Mitteilung: R. Aumann, J. Schröder, *Chem. Ber.* **123** (1990), im Druck.

<sup>13)</sup> L. S. Hegehus, M. A. McGuire, L. M. Schultze, Chen Yijian, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2680.

<sup>14)</sup> R. Aumann, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **79** (1967) 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 897; *Chem. Ber.* **101** (1968) 954.

<sup>15)</sup> H. Wiedemann, *Dissertation*, Univ. Münster, 1986.

<sup>16)</sup> C. P. Casey, R. A. Boggs, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8947.

<sup>17)</sup> D. W. Macomber, M. Liang, P. Madhukar, A. G. Verma, *J. Organomet. Chem.* **361** (1989) 187.

<sup>18)</sup> M. Rudler-Chauvin, H. Rudler, *J. Organomet. Chem.* **212** (1981) 203.

<sup>19)</sup> H. G. Raubenheimer in *Adv. in Metal Carbene Chemistry* (U. Schubert, Hrsg.), S. 145, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1989; H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, C. F. Marais, J. T. Z. Hattingh, L. Linford, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 337; G. J. Kruger, J. Coetzer, H. G. Raubenheimer, S. Lotz, *J. Organomet. Chem.* **142** (1977) 249.

<sup>20)</sup> D. W. Macomber, P. Madhukar, R. D. Rogers, *Organometallics* **8** (1989) 1275.

<sup>21)</sup> H. Bredereck, F. Effenberger, G. Simchen, *Chem. Ber.* **96** (1963) 1350.

<sup>22)</sup> G. Piffner, P. Cousonni, E. Testa, *Ann. Chim. (Rome)* **58** (1968) 1283.

<sup>23)</sup> G. Huttner, S. Lange, *Chem. Ber.* **103** (1970) 3149.

<sup>24)</sup> A. Wienand, H.-U. Reißig, H. Fischer, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1589.

[274/89]