

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

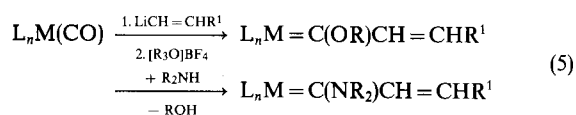
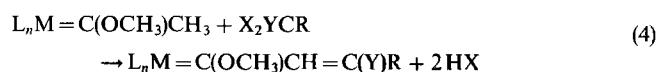
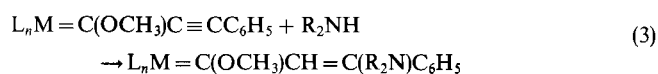
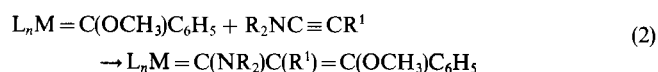
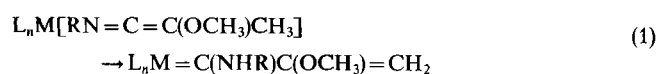
Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 44¹⁾. – Condensation of Methyl Carbene Complexes with Acid Amides: β-Alkoxyalkenyl- and β-Aminoalkenyl Carbene Complexes of Chromium and Tungsten – Competition of Condensation and Insertion

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**] ($R = H, \text{aryl, alkyl}$). 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 $L_nM=CXCR^1=CRY$ [$L_nM = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5$; $X, Y = O(\text{Alkyl}), S(\text{Alkyl}), N(\text{Alkyl})_2$] 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

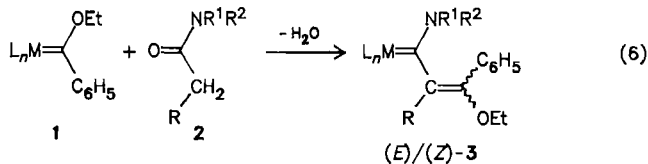
- Isomerisierung von Ketenimin-Komplexen [Gl. (1)],
- Insertion von 1-Aminoalkinen in $M=C$ -Bindungen von Alkoxy- und Thioalkoxycarben-Komplexen [Gl. (2)],
- Addition sekundärer Amine an Alkynyl(alkoxycarben)-Komplexe [Gl. (3)],
- Kondensation von Elektrophilen mit Alkyl(alkoxycarben)-Komplexen [Gl. (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 ₂	c, d	3,4)
$Cr(CO)_5$	OEt	Aryl, H	d, e	5,6)
$Cr(CO)_5$	NEt ₂	OMe	b, f	7–10,11)
$Cr(CO)_5$	NEt ₂	S(Alkyl)	b	12)
$Cr(CO)_5$	NMe ₂	NMe ₂	c	3)
$Cr(CO)_5$	NHMe	Aryl, H	d, a	13,14)
$Mo(CO)_5$	OEt	Aryl, CH=CHC ₆ H ₅	d	15)
$Mo(CO)_5$	NMe ₂	OEt	f	11)
$W(CO)_5$	OMe	OCO(Alkyl)	d	16)
$W(CO)_5$	OEt	NMe ₂	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 ₂	OEt	f	11)
$W(CO)_5$	NEt ₂	S(Alkyl)	b	12)
$W(CO)_5$	NMe ₂	NMe ₂	c	3)
$W(CO)_5$	NMe ₂	H, C ₆ H ₅ , CH=CHC ₆ H ₅	d	20)
$Mn(CO)_2(\text{MeCp})$	NEt ₂	OMe	b	9)

Wir beschrieben kürzlich ein neues Verfahren f [Gl. (6)] zum Aufbau von β -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**¹¹⁾. Für die Reaktion sind Säureamide **2** mit α - CH_2 -Gruppen erforderlich.



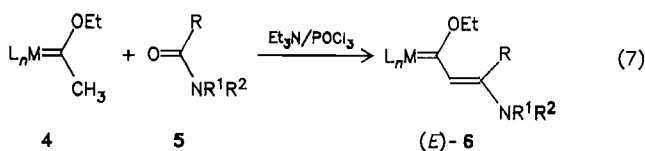
$L_nM = (CO)_5Cr$ (a), $(CO)_5Mo$ (b), $(CO)_5W$ (c)

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 α - CH_3 -Gruppe von **4** wurden bereits mit Aldehyden^{2,5)}, Orthoestern¹⁶⁾ und Aminoorthoestern⁴⁾ (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 β -Aminoalkenyl-Komplexe (*E*)-**6**, die eine (*E*)-Konfiguration an der $C=C$ -Bindung aufweisen.

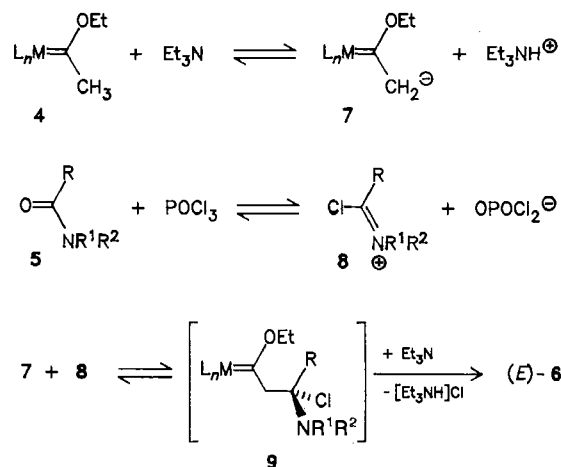


$L_nM = Cr(CO)_5$ (**4a**, **6a**), $W(CO)_5$ (**4b**, **6b**)

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*)- β -Alkenylamino(ethoxycarben)-Komplexe (*E*)-**6** herstellen. Von zunehmendem Raumbedarf der Substituenten am α -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

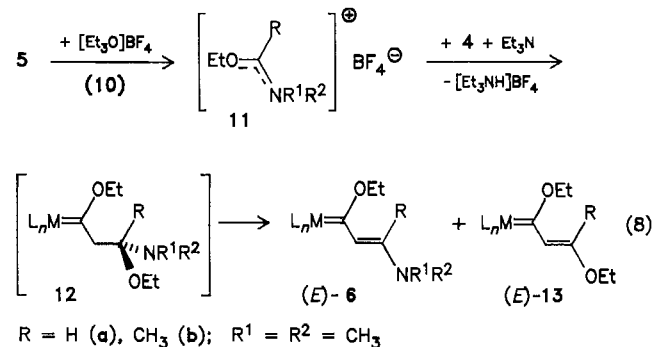
von **7** an **8** erhält man eine Zwischenstufe **9**, die unter Eliminierung von HCl zu (*E*)-**6** zerfällt.



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** umgewandelt²¹⁾ [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 β -Alkenylamino-carben-Komplexen (*E*)-**6a**–**f** sowie Ausbeuten [Gl. (7)] und typische chemische Verschiebungen der ¹³C-NMR-Signale von (*E*)-**6** (vgl. Exp. Teil)

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

a) Nicht ermittelt.

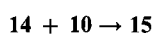
unter Abspaltung von EtOH [durch **11** als $\text{RC}(\text{OEt})_2\text{NR}^1\text{R}^2$] spontan zu (*E*)-**6** bzw. unter Abspaltung von HNR^1R^2 [durch **11** als $\text{RC}(\text{OEt})(\text{NR}^1\text{R}^2)_2$] zu **13** zerfällt. Zur vollständigen Umsetzung ist ein Überschuß an **11** erforderlich, da **11** in einer Nebenreaktion eine Alkylierung von Et_3N bewirkt.

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

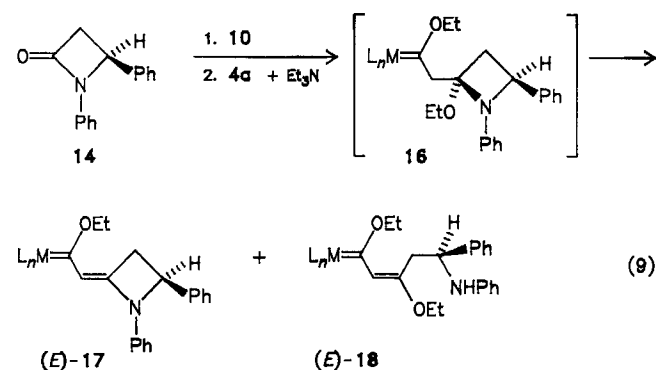
6, 13	L_nM	R	R ¹	R ²	Ausb. 6:13 (%)
g	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	H	CH_3	CH_3	85:10
h	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	CH_3	CH_3	CH_3	57:0
a	$\text{W}(\text{CO})_5$	H	CH_3	CH_3	66:11
i	$\text{W}(\text{CO})_5$	CH_3	CH_3	CH_3	50:0

Kondensation von **4** mit cyclischen Säureamiden

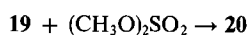
Auch cyclische Säureamide lassen sich mit **4** kondensieren. Eine gewisse Sonderstellung nimmt dabei das β -Lactam **14** ein. Dieses liefert nach Überführung in ein Amidiumsalz²² **15** zwei Komplexe (*E*)-**17** und (*E*)-**18** (17% bzw. 39%) [Gl. (9)].



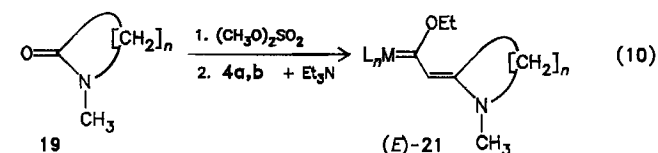
Wie bei den offenkettigen Säureamiden [Gl. (8)] gehen wir davon aus, daß durch Abspaltung von EtOH aus einer („tetraedrischen“) Zwischenstufe **16** der cyclische Komplex (*E*)-**17** bzw. durch Abspaltung der Amino-Funktion die offenkettige Verbindung (*E*)-**18** entsteht. Vermutlich aus Gründen der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



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

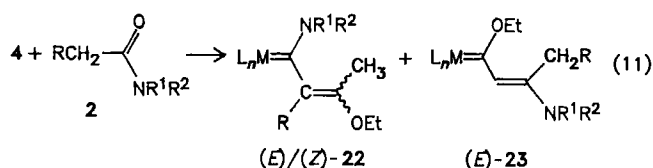
Tab. 4. Einige charakteristische chemische Verschiebungen der Kohlenstoff-Atome von (*E*)-**17** und (*E*)-**21**

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

^{a)} Als Hauptprodukt entsteht (*E*)-**18**. — ^{b)} 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 α - 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 Insertionsprodukte¹¹ (*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	$\text{W}(\text{CO})_5$	CH_3	28	10/4 :1
c	$\text{W}(\text{CO})_5$	C_6H_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 β -Alkoxy- bzw. β -Aminoalkenyl-Gruppen bewirken im Schwingungsspektrum eine bathochrome Verschiebung der $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen gegenüber nichtkonjugierten Systemen (Tab. 6).

¹H-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 CH_2 -Gruppen bei tieferem Feld auftreten als die von 3-O CH_2 -Gruppen. Entsprechendes gilt auch für 1-N CH_3 und 3-N CH_3 . Die Lage der N 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 elektronenreicher β -Alkoxy- bzw. β -Aminoalkenyl-Gruppen auf die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen von $\text{L}_n\text{M}=\text{CXR}$ in Hexan

	L_nM	X	R	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen $\{\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] (\%) \}$			
4a	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	OEt	CH_3	2063.6 (20)	1961.6 (40)	1946.2 (100)	1921.1 (3)
	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	NMe_2	CH_3	2056.1 (8)	1967.4 (2)	1930.7 (100)	
6g	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	OEt	$\text{CH}=\text{CHNMe}_2$	2050.3 (20)	1971.2 (10)	1921.1 (100)	
13g	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	OEt	$\text{CH}=\text{CHOEt}$	2058.0 (20)	1979.0 (3)	1942.3 (100)	
4b	$\text{W}(\text{CO})_5$	OEt	CH_3	2071.5 (10)		1955.8 (40)	1944.2 (100)
6a	$\text{W}(\text{CO})_5$	OEt	$\text{CH}=\text{CHNMe}_2$	2060.0 (15)	1971.0 (6)		1929.4 (100)
22a	$\text{W}(\text{CO})_5$	NMe_2	$\text{CH}=\text{CHOEt}$	2062 (17)	1973 (14)	1935 (93)	1925 (100)

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

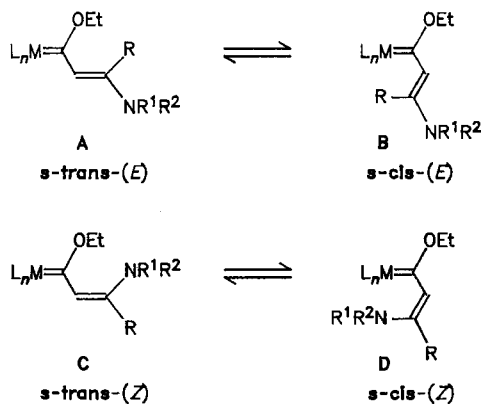
	$\delta, ^1\text{H-NMR}$ 3-OCH ₂	1-N(CH ₃) ₂	LM	$\delta, ^{13}\text{C-NMR}$ M=C	C-3	3-OCH ₂	1-N(CH ₃) ₂	LM		
(<i>E</i>)- 22a	3.47	2.98	2.18	b)	247.9	145.6	63.4	53.9	43.8	a)
(<i>E</i>)- 22b	3.78	3.78	3.24	c)	258.9	137.9	64.2	53.4	42.7	c)
(<i>E</i>)- 22c	3.90	3.95	3.46	e)	256.0	139.3	64.0	53.8	43.3	c)
(<i>E</i>)- 22d	3.60	3.42	2.80	b)	273.3	143.5	63.0	50.4	44.2	b)
	1-OCH ₂	3-N(CH ₃) ₂	LM	M=C	C-3	1-OCH ₂	3-N(CH ₃) ₂	LM		
(<i>E</i>)- 23a	4.53	2.10	1.70	b)	259.4	162.7	76.6	42.4	41.3	a)
(<i>E</i>)- 23b	4.59	3.14	br.	c)	d)	d)	d)	d)	d)	c)
(<i>E</i>)- 23c	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) 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*)-Reihe¹¹⁾.

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)]¹¹⁾ Komplexe-

mische mit (*E*)- und (*Z*)-Konfiguration. Als besonders aussagekräftig für die Strukturzuordnung erwiesen sich die ^{13}C -NMR-Spektren im Verein mit Trendanalysen durch Vergleich¹¹⁾ mit ähnlich gebauten Komplexen, von denen jeweils Isomerenpaare zur Verfügung standen. Daraus wurde folgende Regel abgeleitet, die den γ -Effekt von L_nM 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 $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}=\text{CH}(\text{NMe}_2)$ ⁴⁾ und von $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NH-}c\text{-C}_6\text{H}_{11})\text{C}(\text{OMe})=\text{CH}_2$ ^{14,23,24)}, die jeweils eine *s-cis*-Anordnung der Alkenyl-Reste gemäß **B** ergaben. Wir konnten anhand dynamischer ^1H -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 ^3J -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 $+10^\circ\text{C}$ (C_6D_6 , 300 MHz) zeigt das untere ^1H -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 C_6D_6), 3:8 (in $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$); s. Exp. Teil]. Beim Erwärmen zeigt sich eine Linienverbreiterung und schließlich die Koaleszenz von Re-

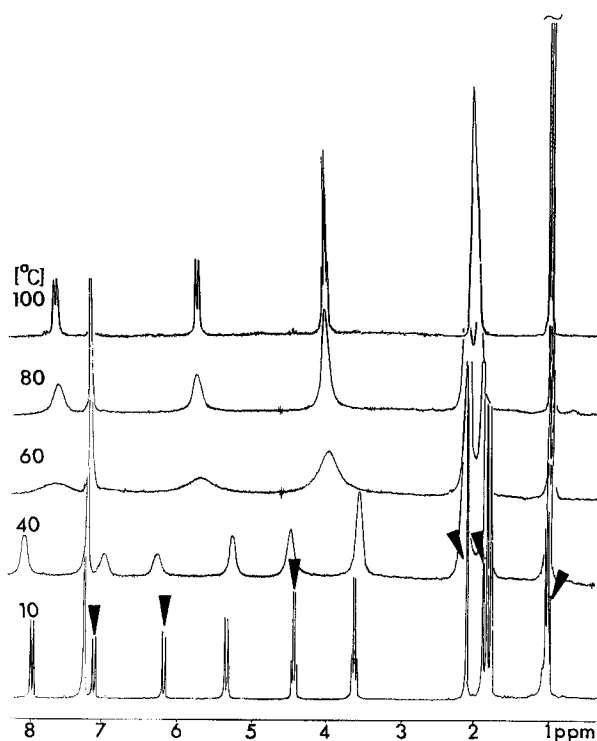
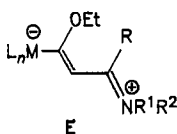


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren von (E) -**6a** bei verschiedenen Temperaturen (C_6D_6 , 300 MHz)

sonanzsignalen jeweils entsprechender Protonen von A und B. Oberhalb 100°C erhält man scharfe, gemittelte Signale. Die Umlagerung $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ erfolgt durch gehinderte Rotation um die Bindung (C-1)–(C-2) [ΔG^\ddagger (60°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 β -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. — ^1H - und ^{13}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.¹⁴, der Ethoxymethyleniminium-Salze **11** nach Lit.²¹ durch Umsetzung der Amide **5**, **14**, (E) -**21** mit $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ (**10**) (Dichlormethan, 24 h, 20°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) Et_3N in 2 ml Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 404 mg (4.00 mmol) Et_3N , 146 mg (2.00 mmol) DMF (**5a**) und 307 mg (2.00 mmol) POCl_3 in 2 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 30×2 cm). Man eluiert mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) eine gelbe Zone mit (E) -**6a** [R_f = 0.46 in Petrolether/Dichlormethan (4:1), 100 mg (24%) gelbe Kristalle, Schmp. 124°C (Zers.) aus Petrolether/Ether (3:1) bei -15°C]. (E) -**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°C lassen sich beide Formen nebeneinander beobachten.

s-trans-(E)-**6a**: ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton, 20°C): δ = 7.76 (1H, d, 3J = 11 Hz, 3-H), 6.31 (1H, d, 3J = 11 Hz, 2-H), 4.52 (2H, q, OCH_2), 3.28 und 3.03 (je 3H, je s, je NCH_3), 1.41 (3H, t, CH_3Et). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton, 20°C): δ (W=C) fehlt, eventuell stark verbreitert; δ = 209.6 und 203.0 [1:4, $\text{W}(\text{CO})_5$], 149.7 (C-3), 120.4 (C-2), 76.4 (1- OCH_2), 46.4 und 37.9 (je NCH_3), 16.0 (CH_3). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2060 cm^{-1} (15), 1971 (6), 1929 (100) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1616 [$\nu(\text{C}=\text{C})$]. — MS (70 eV): m/z (^{184}W) (%) = 451 (19) [M^\oplus], 423 (18), 395 (14), 367 (22), 339 (34), 311 (66), 280 (96), 252 (100), 127 (18) [Ligand^\oplus], 98 (65) [$127^\oplus - \text{Et}$].

s-cis-(E)-**6a**: ^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton, 20°C): δ = 8.13 (1H, d, 3J = 11 Hz, 3-H), 6.04 (1H, d, 3J = 11 Hz, 2-H), 4.13 (2H, q, OCH_2), 3.43 und 3.17 (je 3H, je s, je NCH_3), 1.41 (3H, t, CH_3Et). — ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton, 20°C): δ = 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- OCH_2), 47.5 und 39.3 (je NCH_3), 15.1 (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) Et_3N in 2 ml Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 404 mg (4.00 mmol) Et_3N , 270 mg (2.00 mmol) **5b** und 307 mg (2.00 mmol) POCl_3 in 2 ml Ether. Nach 12 h bei 20°C wird zentrifugiert, der Rückstand 3mal mit 2 ml Ether gewaschen, und die vereinigten Lösungen werden eingedampft (15 Torr, 20°C). Aus Ether/Petrolether (2:1) bei -78°C erhält man (E) -**6b** [R_f = 0.53 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 330 mg (64%) gelbe Kristalle, Schmp. 93°C (Zers.)]. (E) -**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°C lassen sich beide Formen nebeneinander beobachten.

s-trans-(E)-6b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 7.86$ (1H, d, $^3J = 12$ Hz, 3-H); 7.48, 7.38, 7.23 (3:1:1, je m, C_6H_5); 6.67 (1H, d, $^3J = 12$ Hz, 2-H); 4.66 (2H, q, OCH_2); 3.45 (3H, s, NCH_3); 1.50 (3H, t, CH_3 von Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -40°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 C_6H_5); 141.5 (C-3); 129.7, 126.3, 122.1, 121.2 (2:1:1:2, C-2 bis -6 von C_6H_5 und C-2), 76.4 (1- OCH_2), 37.7 (NCH_3), 15.2 (CH_3). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ ($\%$) = 2060 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}W) ($\%$) = 513 (11) [M^\oplus], 485 (6), 457 (1), 429 (28), 401 (6), 373 (32), 344 (66), 160 (30) [Ligand $^\oplus$ — Et], 144 (45) [Ligand $^\oplus$ — OEt], 51 (100).

s-cis-(E)-6b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 8.55$ (1H, d, $^3J = 12$ Hz, 3-H); 7.48, 7.38, 7.23 (3:1:1, je m, C_6H_5); 6.16 (1H, d, $^3J = 12$ Hz, 2-H); 4.32 (2H, q, OCH_2); 3.53 (3H, s, NCH_3); 1.50 (3H, t, CH_3 von Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -40°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*- C_6H_5); 129.9, 127.0, 120.8 (2:1:2, C-2 bis -6 von C_6H_5); 114.5 (C-2); 69.0 (1- OCH_2); 38.8 (NCH_3); 14.6 (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) Et_3N in 2 ml Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 404 mg (4.00 mmol) Et_3N , 298 mg (2.00 mmol) **5c** und 307 mg (2.00 mmol) POCl_3 in 2 ml Ether. Unter Farbvertiefung scheidet sich dabei ein gelber Festkörper ab. Nach 48 h bei 20°C wird zentrifugiert, der Rückstand 3mal mit 2 ml Ether gewaschen, und die vereinigten Lösungen werden eingedampft (15 Torr, 20°C). Aus Ether/Petrolether (2:1) bei -78°C erhält man (*E*)-**6c** [$R_f = 0.4$ in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 395 mg (75%) gelbe Kristalle, Schmp. 120°C (Zers.)]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.40$, 7.13 (3:2, C_6H_5); 6.56 (1H, s, 2-H), 4.04 (2H, q, OCH_2), 3.20 und 2.80 (je 3H, je s, je NCH_3), 0.58 (3H, t, CH_3 von Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (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 C_6H_5); 128.7, 128.6, 128.4 (1:2:2, C_6H_5); 121.0 (C-2); 75.6 (1- OCH_2); 41.5 und 41.1 (je NCH_3); 13.9 (CH_3). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ ($\%$) = 2058 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}W) ($\%$) = 527 (1.5) [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) Et_3N in 2 ml Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 404 mg (4.00 mmol) Et_3N , 298 mg (2.00 mmol) **5e** und 307 mg (2.00 mmol) POCl_3 in 2 ml Ether. Unter Farbvertiefung scheidet sich dabei ein gelber Festkörper ab. Nach 3 d bei 20°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°C (Zers.)]. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.24$ (1H, s, 2-H); 4.50 (2H, q, OCH_2), 2.30 (1H, sept, CH von *i*Pr), 2.09 (6H, br. s, 2 NCH_3), 1.06 (3H, t, CH_3Et), 0.76 (6H, d, 3 CH_3 von *i*Pr). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ ($\%$) = 2056 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}W) ($\%$) = 493 (1) [M^\oplus], 465 (1.5), 409 (3), 381 (2), 353 (8), 322 (10), 292 (12), 140 (11) [Ligand $^\oplus$ — Et], 124 (13) [Ligand $^\oplus$ — 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) Et_3N in 2 ml Ether in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 404 mg (4.00 mmol) Et_3N , 298 mg (2.00 mmol) **5f** und 307 mg (2.00 mmol) POCl_3 in 2 ml Ether. Unter Farbvertiefung scheidet sich dabei ein gelber Festkörper ab. Nach 24 h bei 20°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°C (Zers.)]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.45$ (1H, s, 2-H), 4.52 (2H, q, OCH_2), 2.46 (2H, br. s, CH_2 -*t*Bu), 2.19 und 1.94 (je 3H, je br. s, je NCH_3), 1.11 (3H, q, CH_3 von Et), 0.75 [9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_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 (OCH_2), 42.0 und 40.6 (je NCH_3 , br.), 41.1 (CH_2 -*t*Bu), 33.7 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 30.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 15.4 (CH_3 von Et). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ ($\%$) = 2056 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}W) ($\%$) = 521 (1) [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) Et_3N 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*)-**13g** [$R_f = 0.83$ in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 31 mg (10%) rote Kristalle, Schmp. 43°C aus Petrolether bei -78°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°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, OCH_2), 3.49 und 3.19 (je 3H, je s, je NCH_3), 1.42 (3H, t, 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 (OCH_2), 47.1 und 38.5 (je NCH_3), 14.7 (CH_3 von Et). — IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ ($\%$) = 2050.3 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) [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- OCH_2), 3.74 (2H, q, 3- OCH_2), 1.35 und 1.16 (je 3H, je t, je 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- OCH_2), 68.6 (3- OCH_2), 15.2 und 14.8 (je CH_3 von Et). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ ($\%$) = 2058.0 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 [M^\oplus]. — MS-FD: m/z ($\%$) = 320 (0.4) [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) Et₃N 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_f* = 0.48 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 190 mg (57%) gelbe Kristalle, Schmp. 106°C aus Petrolether/Ether (4:1) bei -78°C]. — ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 6.26 (1 H, s, 2-H), 4.61 (2 H, q, OCH₂), 2.5–2.1 (6 H, br. s, NMe₂), 1.82 (3 H, s, 3-CH₃), 1.21 (3 H, t, CH₃ von Et). — ¹³C-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 286.7 (Cr=C), 224.4 und 219.9 [1:4, Cr(CO)₅], 156.0 (C-3), 118.6 (C-2), 73.7 (OCH₂), 40.2 und 40.1 (je br., je NCH₃), 19.3 (3-CH₃), 15.8 (CH₃ von Et). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2048.4 cm⁻¹ (18), 1926.9 (100) [ν(C≡O)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 333 (12) [M⁺], 305 (22), 277 (8), 249 (21), 221 (28), 193 (100).

C₁₃H₁₅CrNO₆ (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) Et₃N 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_f* = 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**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.61 (1 H, d, ³J = 11.9 Hz, 3-H), 6.78 (1 H, d, ³J = 11.9 Hz, 2-H), 4.73 (2 H, q, 1-OCH₂), 4.08 (2 H, q, 3-OCH₂), 1.55 und 1.40 (je 3 H, je t, je CH₃ von Et). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 298.1 (W=C), 203.6 und 198.2 [1:4, ¹J(¹⁸³W-¹³C) = 127.6 Hz, *trans*- und *cis*-CO von W(CO)₅], 160.9 (C-3), 126.0 (C-2), 77.1 (1-OCH₂), 68.8 (3-OCH₂), 14.9 und 14.6 (je CH₃ von Et). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2065.8 cm⁻¹ (20), 1938.5 (100) [ν(C≡O)]; (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1597.1 cm⁻¹ [ν(C=C)]. — MS (70 eV): *m/z* (¹⁸⁴W) (%) = 452 (28) [M⁺], 424 (26), 396 (17), 368 (16), 340 (10), 312 (82), 311 (100), 113 (9), 99 (7), 83 (15), 71 (34).

C₁₂H₁₂O₇W (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) Et₃N 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_f* = 0.51 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 230 mg (50%) gelbe Kristalle, Schmp. 107°C aus Petrolether/Ether (4:1) bei -78°C]. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.36 (1 H, s, 2-H), 4.53 (2 H, q, 1-OCH₂), 2.10 und 1.70 (je 3 H, je br. s, je NCH₃), 1.64 (3 H, s, 3-CH₃), 1.11 (3 H, t, CH₃ von Et). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 259.4 (W=C), 205.7 und 201.0 [1:4, W(CO)₅], 162.7 (C-3), 121.2 (C-2), 76.6 (1-OCH₂), 42.4 und 41.3 (je

NCH₃), 20.2 und 15.8 (je CH₃). — IR (Hexan): (%) = 2058.0 cm⁻¹ (15), 1925.0 (100) [ν(C≡O)].

C₁₃H₁₅NO₆W (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) Et₃N 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_f* = 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_f* = 0.47 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 80 mg (17%) gelbe Kristalle, Schmp. 122°C (Zers.)].

(E)-**17**: ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 7.20–6.85 (11 H, m, 2 C₆H₅ und 2-H), 5.08 (1 H, dd, ³J = 5.0 und 2.1 Hz, NCH von Ring), 4.67 (2 H, diastereotope OCH₂), 3.30 und 2.87 (je 1 H, AX-System, ²J = -16 Hz; A-Teil in d aufgespalten mit ³J = 5.0 Hz, B-Teil in d aufgespalten mit ³J = 2.1 Hz, diastereotope CH₂ von Ring), 1.27 (3 H, t, CH₃ von Et). — ¹³C-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 305.7 (Cr=C); 223.8 und 218.8 [1:4, Cr(CO)₅]; 153.6, 138.3, 137.1 (C-3, sowie 2 *i*-C von C₆H₅); 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 C₆H₅); 74.2 (OCH₂); 65.9 (NCH von Ring); 42.3 (CH₂ von Ring); 15.8 (CH₃). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2052.3 cm⁻¹ (25), 1934.6 (100) [ν(C≡O)]; (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1648 cm⁻¹ [ν(C=C)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 469 (16) [M⁺], 447 (2), 413 (10), 385 (15), 357 (26), 329 (68), 52 (100).

C₂₄H₁₉CrNO₆ (469.4) Ber. C 61.41 H 4.08 N 2.98
Gef. C 61.30 H 4.14 N 2.97

(E)-**18**: ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 7.13–7.03 (5 H, m, 5-C₆H₅); 6.93, 6.54, 6.33 (2:1:2; „t“, „t“, „d“; NC₆H₅); 6.89 (1 H, s, 2-H), 4.08 (1 H, br. d, NH), 4.86 (2 H, diastereotope 1-OCH₂), 4.51 (1 H, dt, ³J = 8 und 6 Hz, 5-H), 3.68 (2 H, diastereotope 3-OCH₂), 2.89 und 2.59 (je 1 H, je d eines AB-Systems, ²J = 13 Hz, ³J = 8 bzw. 6 Hz, diastereotope 4-H₂), 1.40 und 1.05 (je 3 H, je t, 2 CH₃). — ¹³C-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 322.7 (Cr=C); 223.8 und 217.7 [1:4, Cr(CO)₅]; 159.4 (C-3); 147.1 und 142.9 (je *i*-C von C₆H₅); 129.4, 128.9, 127.7, 126.3, 122.3, 118.2, 113.7 (2:2:2:1:1:1:2, 2 C₆H₅ und C-2); 76.7 (1-OCH₂); 65.1 (3-OCH₂); 57.2 (NCH); 43.3 (C-4); 15.4 und 14.1 (je CH₃). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2056.1 cm⁻¹ (25), 1940.4 (100) [ν(C≡O)]; (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3425 cm⁻¹ [ν(N-H)] und 1628 [ν(C=C)]. — MS (70 eV): [M⁺] fehlt; *m/z* (%) = 459 (3) [M⁺ - 2 CO], 403 (0.3), 375 (6) [M⁺ - 5 CO], 285 (88), 231 (100).

C₂₆H₂₅CrNO₇ (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) Et₃N 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_f* = 0.3 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 17 mg (5%) gelbe Kristalle, Schmp. ab 105°C (Zers.) aus Petrolether bei -78°C]. — ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 6.13 (1 H, s, 2-H), 4.58 (2 H, q, OCH₂), 2.36 (3 H, s, NCH₃), 2.78

und 2.65 (je 2H, je „t“, NCH₂ und 4-H₂ von Ring), 2.46 (2H, m, 5-H₂ von Ring), 1.24 (3H, t, CH₃ von Et). – ¹³C-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 287.4 (Cr=C); 224.2 und 220.1 [1:4, Cr(CO)₅]; 158.1 (C-3); 113.2 (C-2); 73.4 (OCH₂); 35.8 (NCH₃); 54.6, 33.1, 19.9 (je CH₂ von Ring); 15.8 (CH₃ von Et). – IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2048.4 cm⁻¹ (14), 1961.6 (5), 1926.9 (100) [ν(C≡O)]; (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1642 cm⁻¹ [ν(C=C)]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 345 (3) [M[⊕]], 317 (3), 289 (1.4), 261 (2.3), 233 (5), 205 (30), 153 (10) [Ligand[⊕]], 57 (100).

C₁₄H₁₅CrNO₆ (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) Et₃N 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_f = 0.4 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 160 mg (44%) gelbe Kristalle, Schmp. 88°C aus Petrolether bei -78°C]. – ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 6.24 (1H, s, 2-H), 4.58 (2H, q, OCH₂), 2.84 (3H, s, NCH₃), 3.10 und 2.77 (je 2H, je „t“, NCH₂ und 4-H₂ von Ring), 1.57 und 1.48 (je 2H, je m, 5-H₂ und 6-H₂ von Ring), 1.36 (3H, t, CH₃ von Et). – ¹³C-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 282.2 (Cr=C); 224.4 und 220.1 [1:4, Cr(CO)₅]; 157.2 (C-3), 117.2 (C-2); 73.6 (OCH₂); 41.1 (NCH₃), 52.6, 31.0, 22.6, 19.4 (je CH₂ von Ring); 15.9 (CH₃ von Et). – IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2048.4 cm⁻¹ (13), 1925.0 (100) [ν(C≡O)]; (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1640 cm⁻¹ [ν(C=C)]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 359 (5) [M[⊕]], 331 (5), 303 (5), 275 (9), 247 (17), 219 (100), 167 (11) [Ligand[⊕]].

C₁₅H₁₇CrNO₆ (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) Et₃N 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_f = 0.5 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 218 mg (58%) gelbe Kristalle, Schmp. ab 90°C (Zers.) aus Petrolether bei -78°C]. – ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 6.11 (1H, s, 2-H), 4.57 (2H, q, OCH₂), 2.86 (3H, s, NCH₃), 3.19 und 2.76 (je 2H, je „t“, NCH₂ und 4-H₂ von Ring), 1.60–1.40 (6H, m, 5- bis 7-H₂ von Ring), 1.31 (3H, t, CH₃ von Et). – ¹³C-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 285.6 (Cr=C); 224.5 und 220.8 [1:4, Cr(CO)₅]; 163.1 (C-3); 118.7 (C-2); 73.3 (OCH₂); 41.6 (NCH₃); 54.6, 31.3, 29.1, 26.6, 24.1 (je CH₂ von Ring); 15.5 (CH₃ von Et). – IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2048.4 cm⁻¹ (16), 1926.9 (100) [ν(C≡O)]; (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1646 cm⁻¹ [ν(C=C)]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 373 (6) [M[⊕]], 345 (5), 317 (3), 289 (10), 261 (15), 233 (100), 181 (13).

C₁₆H₁₉CrNO₆ (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) Et₃N 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_f = 0.6 in Petrolether/Dichlormethan (3:1), 218 mg (58%) gelbe Kristalle, Schmp. 107°C aus Petrolether bei -78°C]. – ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 6.29 (1H, s, 2-H), 4.46 (2H, q, OCH₂), 2.51 (3H, s, NCH₃), 2.67 und 2.62 (je 2H, je „t“, NCH₂ und 4-H₂ von Ring), 1.26 (4H, m, 5- und 6-H₂ von Ring), 1.24 (3H, t, CH₃ von Et). – ¹³C-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 262.7 (W=C); 204.1 und 200.7 [1:4, ¹J(¹⁸³W-¹³C) = 127.4 Hz, W(CO)₅]; 160.0 (C-3); 119.9 (C-2); 76.5 (OCH₂); 41.1 (NCH₃); 52.5, 31.1, 22.5, 19.3 (je CH₂ von Ring); 15.8 (CH₃ von Et). – IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2056.1 cm⁻¹ (14), 1923.0 (100) [ν(C≡O)]; (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1645 cm⁻¹ [ν(C=C)]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 491 (3) [M[⊕]], 463 (3), 435 (2), 407 (3), 379 (3), 351 (0.1), 167 (22) [Ligand[⊕]], 122 (100) [167 – OEt], 138 (90) [167 – Et].

C₁₅H₁₇NO₆W (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 POCl₃/Et₃N

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) Et₃N, 87 mg (1.00 mmol) *N,N*-Dimethylacetamid und 153 mg (1.00 mmol) POCl₃ 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_f = 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**: ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: δ = 5.43 (1H, s, 2-H), 3.47 (2H, q, OCH₂), 2.98 und 2.18 (je 3H, je s, je NCH₃), 1.29 (3H, s, 3-CH₃), 1.03 (3H, t, CH₃ von Et). – ¹³C-NMR [(D₆)Aceton]: δ = 247.9 (W=C), 204.8 und 199.5 [1:4, ¹J(¹⁸³W-¹³C) = 127 Hz, W(CO)₅]; 145.6 (C-3), 115.5 (C-2), 63.4 (3-OCH₂), 53.9 und 43.8 (je NCH₃), 18.0 und 14.8 (je CH₃).

(E)-**22a**/(E)-**23a**: IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2062 cm⁻¹ (8), 1966 (2), 1925 (100) [ν(C≡O)]; (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1630 cm⁻¹ [ν(C=C)]. – MS (70 eV): *m/z* (¹⁸⁴W) (%) = 465 (5) [M[⊕]], 437 (23), 409 (10), 381 (5), 353 (14), 325 (48), 141 (24) [Ligand[⊕]], 113 (10) [141 – CO], 97 (44) [141 – NMe₂], 96 (100) [141 – OEt].

C₁₃H₁₅NO₆W (465.1) Ber. C 33.57 H 3.25 N 3.01
Gef. C 33.29 H 2.64 N 3.71

(Z)-**22a**: ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (4:1)]: δ = 5.48 (1H, s, 2-H), 3.37 (2H, q, OCH₂), 3.14 und 2.61 (je 3H, je s, je NCH₃), 1.46 (3H, s, 3-CH₃), 0.89 (3H, t, CH₃ 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) Et₃N, 101 mg (1.00 mmol) *N,N*-Dimethylpropionamid und 153 mg (1.00 mmol) POCl₃ 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**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.78 (2H, m, diastereotope OCH_2), 3.78 und 3.24 (je 3H, je s, je NCH_3), 1.76 und 1.65 (je 3H, je q, je 5J = 1.3 Hz, 2- und 3- CH_3), 1.28 (3H, t, CH_3 von Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 258.9 (W=C), 204.2 und 199.7 [1:4, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ = 127 Hz, $\text{W}(\text{CO})_5$], 137.9 (C-3), 130.8 (C-2), 64.2 (3- OCH_2), 53.4 und 42.7 (je NCH_3), 15.6 und 13.0 (2:1, je CH_3). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2062 cm^{-1} (10), 1967 (2), 1931 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1661 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C})$]. — MS (70 eV): m/z (^{184}W) (%) = 479 (6) [M^\oplus], 451 (20), 423 (14), 395 (12), 367 (12), 339 (52), 155 (12) [Ligand $^\oplus$], 111 (24) [155 - NMe_2], 110 (36) [155 - OEt], 58 (100).

(*E*)-**22b** und (*E*)-**23b**: IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2064 cm^{-1} (9), 1964 (2), 1927 Sch. (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$].

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{W}$ (479.1) Ber. C 35.09 H 3.58 N 2.92
Gef. C 35.63 H 3.63 N 2.74

(*Z*)-**22b**: $^1\text{H-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (4:1)]: δ = 3.75 (2H, m, diastereotope OCH_2), 3.73 und 3.21 (je 3H, je s, je NCH_3), 1.87 und 1.70 (je 3H, je q, je 5J = 0.9 Hz, 2- und 3- CH_3), 1.19 (3H, t, CH_3 von Et).

(*E*)-**23b**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.48 (1H, s, 2-H), 4.59 (2H, q, 1- OCH_2), 3.14 (6H, br. s, 2 NCH_3), 2.78 (2H, q, 3- CH_2), 1.45 (3H, t, 4- CH_3), 1.14 (3H, t, CH_3 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_3N , 180 mg (1.10 mmol) *N,N*-Dimethylphenylacetamid und 168 mg (1.10 mmol) POCl_3 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**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.33 und 7.23 (2:3, je m, C_6H_5), 3.90 (2H, m, diastereotope OCH_2), 3.95 und 3.46 (je 3H, je s, je NCH_3), 1.83 (3H, s, 3- CH_3), 1.29 (3H, t, CH_3 von Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 256.0 (W=C); 203.2 und 197.4 [1:4, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ = 127 Hz, $\text{W}(\text{CO})_5$]; 139.3 (C-3); 133.5 und 132.4 (C-2 und *i*-C von C_6H_5); 128.6, 128.3, 127.0 (2:2:1, C-2 bis -6 von C_6H_5); 64.0 (3- OCH_2); 53.0 und 43.3 (je NCH_3); 16.0 und 15.3 (je CH_3). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2062 cm^{-1} (17), 1973 (14), 1935 (93), 1925 (100)

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

(*Z*)-**22c**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.40–7.10 (5H, m, C_6H_5), 3.94 (2H, m, diastereotope OCH_2), 3.87 und 3.46 (je 3H, je s, je NCH_3), 2.12 (3H, s, 3- CH_3), 1.29 (3H, t, CH_3 von Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 251.9 (W=C); 203.8 und 198.7 [1:4, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ = 127.6 Hz, $\text{W}(\text{CO})_5$]; 138.4 (C-3); 135.2 und 130.6 (C-2 und *i*-C von C_6H_5); 129.1, 128.5, 127.1 (2:2:1, C-2 bis -6 von C_6H_5); 62.8 (3- OCH_2); 57.8 und 43.4 (je NCH_3); 15.6 und 13.9 (3- CH_3 und CH_3 von Et).

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

(*E*)-**23c**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.40–7.10 (5H, m, C_6H_5), 6.64 (1H, s, 2-H), 4.46 (2H, q, 1- OCH_2), 4.22 (2H, s, 3- CH_2), 3.10 (6H, br. s, 2 NCH_3), 1.05 (3H, t, CH_3 von Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 271.0 (W=C); 204.1 und 200.0 [1:4, $\text{W}(\text{CO})_5$]; 158.2 (C-3); 135.4 (*i*-C von C_6H_5); 130.4, 128.7, 126.6 (2:2:1, C-2 bis -6 von C_6H_5); 122.2 (C-2); 77.2 (3- OCH_2); NCH_3 nicht beobachtet, da vermutlich sehr br.; 34.5 (3- CH_2); 14.8 (CH_3 von Et).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{W}$ (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_3N , 174 mg (2.00 mmol) *N,N*-Dimethylacetamid und 307 mg (2.00 mmol) POCl_3 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**: $^1\text{H-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: δ = 5.59 (1H, s, 2-H), 3.55 (2H, q, OCH_2), 3.44 und 2.93 (je 3H, je s, je NCH_3), 1.68 (3H, s, 3- CH_3), 1.03 (3H, t, CH_3 von Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: δ = 263.6 (Cr=C), 223.8 und 218.7 [1:4, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 136.7 (C-3), 119.3 (C-2), 63.1 (3- OCH_2), 50.1 und 44.9 (je NCH_3), 16.9 und 15.7 (je CH_3). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2052.3 cm^{-1} (10), 1928.8 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; 1637.6 [$\nu(\text{C}=\text{C})$].

(*E*)-**22d**: $^1\text{H-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: δ = 5.58 (1H, s, 2-H), 3.60 (2H, q, OCH_2), 3.42 und 2.80 (je 3H, je s, je NCH_3), 1.35 (3H, s, 3- CH_3), 1.17 (3H, t, CH_3 von Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: δ = 273.3 (Cr=C), 223.7 und 218.2 [1:4, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 143.5 (C-3), 113.9 (C-2), 63.0 (3- OCH_2), 50.4 und 44.2 (je NCH_3), 17.7 und 14.7 (je CH_3). — IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ (%) = 2054.2 cm^{-1} (10), 1928.8 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; 1631.8 [$\nu(\text{C}=\text{C})$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 333 (0.7) [M^\oplus], 305 (5), 277 (1), 249 (2), 221 (10), 193 (27) [$\text{M}^\oplus - 5\text{CO}$], 164 (22), 149 (50) [$\text{M}^\oplus - 5\text{CO} - \text{NMe}_2$], 141 (18) [Ligand $^\oplus$], 52 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{CrNO}_6$ (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

¹⁾ 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.

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

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

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

⁵⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 537.

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

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

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

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

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

¹¹⁾ R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **122** (1989) 365.

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

¹³⁾ L. S. Hegedus, M. A. McGuire, L. M. Schultze, Chen Yijian, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2680.

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

¹⁵⁾ H. Wiedemann, *Dissertation*, Univ. Münster, 1986.

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

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

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

¹⁹⁾ 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.

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

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

²²⁾ G. Pffiferi, P. Cousonni, E. Testa, *Ann. Chim. (Rome)* **58** (1968) 1283.

²³⁾ G. Huttner, S. Lange, *Chem. Ber.* **103** (1970) 3149.

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

[274/89]