

# Cyclopentenyliden-Komplexe aus Alkynylcarben-Komplexen, Lithiumaryl und H<sup>+</sup>

Helmut Fischer\*, Thomas Meisner und Josef Hofmann

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

Eingegangen am 21. Februar 1990

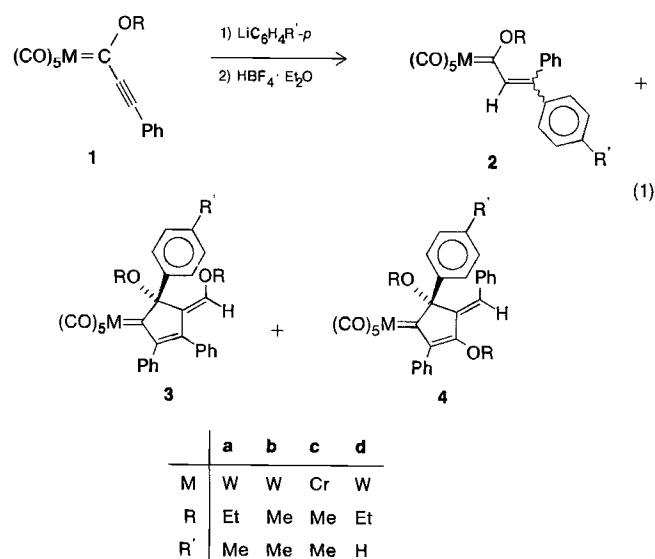
**Key Words:** Cyclopentenylidene complexes / Bis(methylene)cyclopentene / Alkynylcarbene complexes

## Cyclopentenylidene Complexes from Alkynylcarbene Complexes, Aryllithium and H<sup>+</sup>

[Alkoxy(phenylethynyl)carbene]pentacarbonyl complexes of chromium and tungsten, (CO)<sub>5</sub>M[C(C≡CPh)OR] (**1**) (M = Cr, W; R = Me, Et) react with Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R'-p] (R' = H, Me) and HBF<sub>4</sub> · Et<sub>2</sub>O to give the vinylcarbene complexes (CO)<sub>5</sub>-M{C[CH=C(Ph)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R'-p]OR} **2** and two isomeric cyclopentenylidene complexes **3** and **4**. The cyclopentenylidene ligand is formed from two carbene ligands of **1**, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R'-p]<sup>-</sup>,

and H<sup>+</sup>. The structure of **4a** (M = W, R = Et, R' = Me) is established by an X-ray structure analysis. The product ratio strongly depends on the reaction conditions. The complex **3c** (M = Cr, R = R' = Me) reacts with ethyl vinyl ether to give the 3,5-bis(methylene)cyclopentene derivative **8** by metathesis.

Alkynylcarben-Komplexe sollten aufgrund der Anhäufung reaktiver Zentren im Carbenliganden (C≡C-Dreifachbindung und die beiden elektrophilen Kohlenstoffe C<sub>α</sub> und C<sub>γ</sub>) eine vielfältige Reaktivität aufweisen. Die bisherigen Untersuchungen konzentrierten sich im wesentlichen auf die Verwendung dieser Komplexe als Alkinkomponenten in [4 + 2]<sup>-1</sup>, [3 + 2]<sup>-2</sup> und [2 + 2]-Cycloadditionen<sup>3</sup>. Die Reaktivität gegenüber einfachen Nucleophilen wurde bisher lediglich anhand von Umsetzungen mit Dimethylamin studiert<sup>1d,4</sup>. Die Art der Reaktionsprodukte ist temperaturabhängig. So addiert z.B. (CO)<sub>5</sub>M[(COEt)C≡CPh] (M = Cr, W) Dimethylamin bei -20°C an die Dreifachbindung unter Bildung substituierter Vinylcarben-Komplexe, bei -80°C (M = W) bzw. -115°C (M = Cr) hingegen erfolgt selektiv Aminolyse (Austausch von OEt durch NMe<sub>2</sub>). Im Zwischentemperaturbereich erhält man Gemische aus beiden Verbindungstypen<sup>4b</sup>.



## Präparative Ergebnisse

Auch die Reaktionen mit Lithiumarylen werden von der Dualität des Angriffs am α- bzw. γ-Kohlenstoffatom bestimmt. Pentacarbonyl[ethoxy(phenylethynyl)carben]-wolfram (**1a**) reagiert in Diethylether bei -35°C mit Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] (Molverhältnis 1:1) unter Rotviolettfärbung der zunächst rotbraunen Lösung, nachfolgende Zugabe von HBF<sub>4</sub> · Et<sub>2</sub>O führt zu einem raschen Farbumschlag nach Schwarzgrün. Die chromatographische Auftrennung des Reaktionsgemenges liefert als Hauptprodukte in annähernd gleichen Anteilen den orangen Vinylcarben-Komplex **2a** und die beiden isomeren Cyclopentenyliden-Komplexe **3a** (blauschwarz) und **4a** (violett) (Gl. (1)).

Das Produktverhältnis variiert stark mit den Reaktionsbedingungen und dem Molverhältnis **1a**/Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p]. Bei -70°C wird hauptsächlich **2a** gebildet, während sich **3a**

und **4a** nur noch in Spuren nachweisen lassen. Eine Erniedrigung des Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p]/**1a**-Verhältnisses begünstigt hingegen die Bildung von **3a** und **4a**. Das Ausbeute-Verhältnis **3a/4a** wiederum wird wesentlich durch das Zeitintervall zwischen der Zugabe von Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] und HBF<sub>4</sub> · Et<sub>2</sub>O bestimmt: bei einem längeren Zeitabstand entsteht vorwiegend **4a**.

Analoge Produkte erhält man bei den Umsetzungen von **1b** und **1c** mit Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] bzw. von **1a** mit LiPh (Gl. (1)). Die Komplexe **2**, **3** und **4** sind bei Raumtemperatur in fester Form stabil.

Die Bildung der Vinylcarben-Komplexe **2** entspricht im Prinzip der konjugierten Addition von HNMe<sub>2</sub> an die C≡C-Bindung von Alkynylcarben-Komplexen<sup>1d,4</sup>. Es entsteht bevorzugt das E-Isomer, die Selektivität ist beim Chrom-Komplex **1c** stärker ausgeprägt als bei der Wolfram-

Verbindung **1a**. Spektroskopisch (siehe Exp. Teil) sind **2a–d** bereits früher auf anderem Weg dargestellten Alkoxyl(vinyl)carben-Komplexen mit Arylsubstituenten in  $\gamma$ -Position sehr ähnlich<sup>4b,5)</sup>.

Ungewöhnlich und bisher ohne Analogie sind hingegen Art und Entstehungsweise des neuen Liganden in **3** und **4**. Er wird formal aus vier Komponenten aufgebaut: zwei Carbenliganden aus **1**, der Arylgruppe des Lithiumaryls und dem Proton der Säure.

Die IR-Spektren von **3** und **4** weisen darauf hin, daß das Pentacarbonylmetall-Fragment im Verlauf der Umsetzungen erhalten bleibt. Erwartungsgemäß unterscheiden sich die  $\nu(\text{CO})$ -Banden von **3a–d** und **4a–d** untereinander kaum, der Cyclopentenylidenligand in **4** besitzt jedoch ein deutlich höheres  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorvermögen als der in **3**.

Die MeO-substituierten Komplexe **3b,c** und **4b,c** zeigen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zusätzlich zu den Resonanzen der aromatischen Gruppen zwei Singulets der relativen Intensität 3 für die beiden OMe-Gruppen sowie ein Singulett im olefinischen Bereich (relative Intensität 1) für den =CH-Wasserstoff. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ergibt sich weiterhin, daß die Bildung von **3** und **4** stereoselektiv erfolgt. Im Rahmen der NMR-Meßgenauigkeit lassen sich nur die beiden in Gl. (1) gezeigten Isomere nachweisen [C(OR)Aryl und H bezüglich der exocyclischen Doppelbindung jeweils *trans*]. Bei den EtO-Verbindungen **3a,d** und **4a,d** ist die an das sp<sup>3</sup>-Kohlenstoffatom C-5 gebundene OCH<sub>2</sub>-Gruppe diastereotop. Man beobachtet daher zwei um ca. 0.2 ppm getrennte Doppelquartetts. Im Vergleich zu **3b,c** und **4b,c** erscheint die Resonanz des olefinischen Wasserstoffs erwartungsgemäß bei höherem Feld. Dessen Zuordnung ist durch an **3d/4d** durchgeführte Markierungsexperimente gesichert (Verwendung von DCl an Stelle von HBF<sub>4</sub> · Et<sub>2</sub>O im zweiten Reaktionsschritt).

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren belegen, daß es sich bei den Komplexen **3** und **4** um Carben-Komplexe handelt. Die Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms findet sich beim Chrom-Komplex **3c** bei  $\delta = 366.0$  und bei den Wolfram-Verbindungen **3a,b,d** zwischen  $\delta = 326.0$  und  $326.9$ . Die Hochfeldverschiebung um nahezu 7 ppm beim Wechsel von **3** zu **4** läßt auf einen geringen  $\pi$ -Anteil an der C-3–O-Bindung schließen.

Aus den NMR-Spektren folgt, daß zwei der drei aromatischen Gruppen in **3** und **4** aus dem Carbenliganden von **1** stammen, nicht jedoch, in welche Position des Cyclopentenylidenliganden die Arylgruppe des Aryllithiums eingebaut wird. Aufschlüsse darüber geben die an **3a** und **4a** durchgeführten Röntgenstrukturanalysen. Wegen der schlechten Qualität der Kristalle von **3a** muß zwar auf eine detaillierte Diskussion der Bindungsabstände und -winkel verzichtet werden, die Ergebnisse der Strukturuntersuchung an **3a** bestätigen jedoch das in Gl. (1) dargestellte Verknüpfungsmuster.

**Struktur von 4a**

Sowohl in **3a** als auch in **4a** (Abb. 1) liegt ein mit einem Pentacarbonylwolfram-Fragment verknüpfter Cyclopenten-

ylidenligand mit einer zusätzlichen exocyclischen Doppelbindung vor. Beide Komplexe differieren im wesentlichen in den unterschiedlichen Positionen einer Phenyl- und einer Ethoxygruppe (in **3a**: Ph an C-3 und OEt an der exocyclischen Doppelbindung, in **4a** umgekehrt). Ausgewählte Abstände und Winkel für **4a** sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Um sterischen Wechselwirkungen auszuweichen, ist das Koordinationsoktaeder verzerrt: drei der vier CO-Gruppen sind vom Ligand weg-, C5–O5 ist zu diesem hingebogen. Die Carbenebene C7–C6–C10 steht nicht perfekt auf Lücke zu den *cis*-CO-Gruppen. Der Torsionswinkel C4–W–C6–C10 beträgt lediglich 28.7°, wahrscheinlich zurückzuführen auf die unterschiedliche Raumbeanspruchung der beiden Substituenten an C10 (OEt und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*).

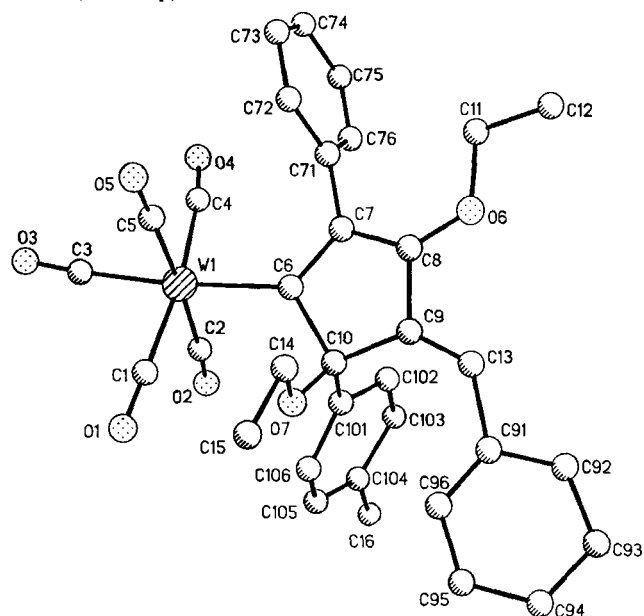


Abb. 1. Struktur von **4a** im Kristall (ohne H-Atome)

Tab. 1. Ausgewählte Abstände [Å] in **4a** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern); Atomnummerierung siehe Abb. 1

W(1)–C(1)	2.034(7)	W(1)–C(2)	2.060(5)
W(1)–C(3)	2.019(6)	W(1)–C(4)	2.051(7)
W(1)–C(5)	2.029(5)	W(1)–C(6)	2.201(5)
C(6)–C(7)	1.404(8)	C(7)–C(8)	1.399(7)
C(8)–C(9)	1.467(8)	C(9)–C(10)	1.520(8)
C(6)–C(10)	1.561(7)	C(7)–C(11)	1.498(7)
C(8)–O(6)	1.310(7)	O(6)–C(11)	1.458(8)
C(11)–C(12)	1.478(10)	C(9)–C(13)	1.347(7)
C(10)–O(7)	1.416(7)	O(7)–C(14)	1.418(6)
C(14)–C(15)	1.499(10)	C(10)–C(101)	1.526(6)

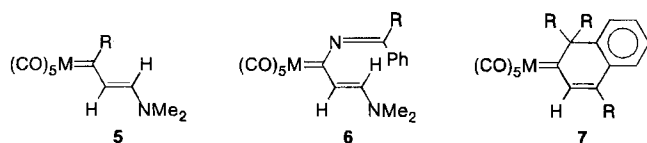
Der Fünfring ist leicht gefaltet, der Torsionswinkel C6–C7–C8–C9 beträgt 3.6°, der von C10–C6–C7–C8 – 7.1°. Die Ringkohlenstoffatome C6 bis C9 sind trigonalplanar koordiniert, die Winkelsumme beträgt 360° (C6) bzw. 359.8° (C9).

Der W–C<sub>Carben</sub>-Abstand ist mit 2.201(5) Å für einen nicht-heteroatom-stabilisierten Carben-Komplex ungewöhnlich

Tab. 2. Ausgewählte Winkel [°] in **4a** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern); Atomnumerierung siehe Abb. 1

C(1)-W(1)-C(6)	94.0(2)	C(2)-W(1)-C(6)	94.2(2)
C(3)-W(1)-C(6)	174.5(2)	C(4)-W(1)-C(6)	94.8(2)
C(5)-W(1)-C(6)	88.0(2)	C(1)-W(1)-C(4)	170.7(3)
C(2)-W(1)-C(5)	176.5(3)	W(1)-C(6)-C(7)	128.5(4)
W(1)-C(6)-C(10)	124.4(4)	C(7)-C(6)-C(10)	107.1(4)
C(6)-C(7)-C(8)	111.1(5)	C(6)-C(7)-C(71)	124.9(5)
C(71)-C(7)-C(8)	124.0(5)	C(7)-C(8)-C(9)	111.2(5)
C(7)-C(8)-O(6)	132.1(5)	O(6)-C(8)-C(9)	116.7(4)
C(8)-O(6)-C(11)	123.9(4)	O(6)-C(11)-C(12)	107.6(5)
C(8)-C(9)-C(10)	105.5(4)	C(8)-C(9)-C(13)	120.5(5)
C(13)-C(9)-C(10)	133.8(5)	C(9)-C(13)-C(91)	132.5(8)
C(6)-C(10)-C(9)	104.5(4)	C(6)-C(10)-O(7)	113.1(4)
C(6)-C(10)-C(101)	107.7(4)	C(9)-C(10)-O(7)	113.3(4)
C(9)-C(10)-C(101)	110.9(4)	C(10)-O(7)-C(14)	116.1(4)
O(7)-C(14)-C(15)	107.4(5)		

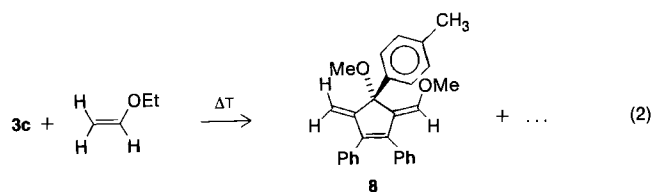
lang [zum Vergleich: 2.13(2) bzw. 2.15(2) Å in (CO)<sub>5</sub>W=CPh<sub>2</sub><sup>6)</sup>] und ist vergleichbar mit dem in Aminocarben-Komplexen [z.B. 2.186(22) Å in (CO)<sub>5</sub>W=C(Ph)[N(H)Me]<sup>7)</sup>, 2.206(6) Å in *E*- bzw. 2.234(5) Å in *Z*-(CO)<sub>5</sub>W=C(Me)-[N(H)CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>]<sup>8)</sup> und 2.20(2) Å in (CO)<sub>5</sub>W=C(SeT)-(N=CPh<sub>2</sub>)<sup>9)</sup>. Die Bindungslängensfolge kurz [C6-C7: 1.404(8) Å], relativ lang [C7=C8: 1.399(7) Å] und wiederum kurz [C8-O6: 1.310(7) Å] läßt [in Übereinstimmung mit der langen W-C<sub>Carben</sub>- und der langen C<sub>Carben</sub>-C(sp<sup>3</sup>)-Bindung (1.561(7) Å)] auf eine starke konjugative Wechselwirkung des EtO-Sauerstoffs O6 mit dem Carbenkohlenstoffatom schließen. Der Einfluß von O6 entspricht ungefähr dem der NMe<sub>2</sub>-Gruppe in **5**<sup>10)</sup> und **6**<sup>11)</sup> bzw. dem C(sp<sup>2</sup>)-OMe-Substituenten in **7**<sup>12)</sup> [C<sub>Carben</sub>-C(sp<sup>2</sup>): 1.385(7) Å in **5**, 1.418(5) Å in **6**, 1.410(4) Å in **7**; C=C: 1.386(6) Å in **5**, 1.375(4) Å in **6**, 1.376(4) Å in **7**].



R = OMe, M=Cr

### Ablösung des Cyclopentenyliden-Liganden

Stellvertretend für die übrigen Komplexe **3** und **4** wurde an **3c** versucht, den Cyclopentenylidenliganden durch Olefinierung abzuspalten. Mit Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> reagiert **3c** allerdings nur langsam, man erhält ein schwer auftrennbares Gemisch verschiedener Substanzen. Durch Metathese mit Ethylvinylether läßt sich die M=C<sub>Carben</sub>-Bindung jedoch schonend in eine C=C-Bindung überführen. Erhitzen von **3c** in Ethylvinylether unter Rückfluß (24 Stunden) ergibt das 3,5-Bis-

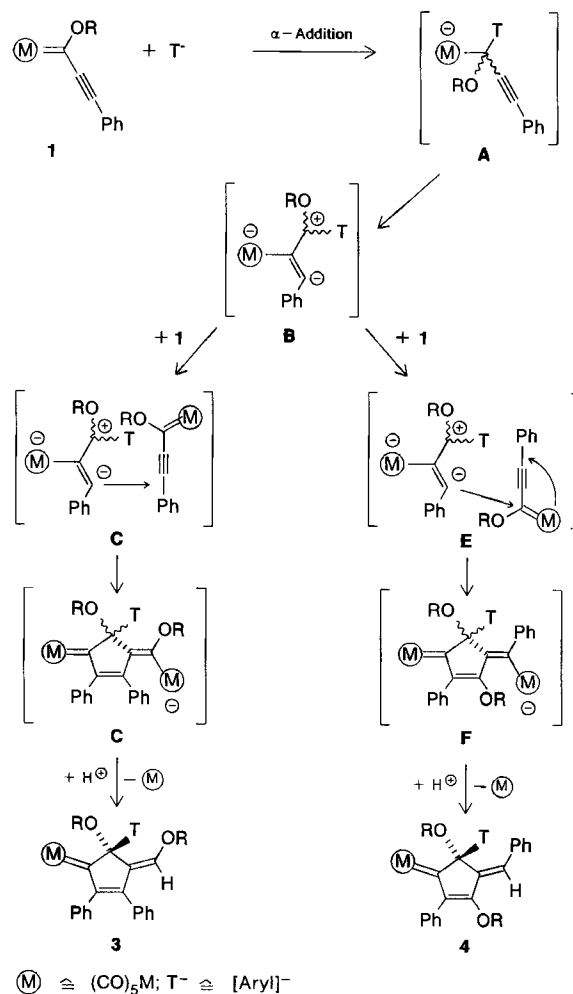


(methylen)-1-cyclopenten-Derivat **8** (Gl. (2)), das sich mit ca. 35% Ausbeute isolieren läßt. Neben **8** lassen sich NMR-spektroskopisch noch geringe Mengen eines Isomers von **8** nachweisen.

### Diskussion

Ähnlich wie bei den Reaktionen von Alkynylcarben-Komplexen mit Dimethylamin werden auch diejenigen mit Lithiumarylen von den Konkurrenzreaktionen Angriff am α-(Carben)- bzw. am γ-Kohlenstoffatom von **1** bestimmt. Die Addition des Nucleophils an das γ-C-Atom ergibt nach Protonierung von C<sub>β</sub> *E*-selektiv die Vinylcarben-Komplexe **2**. Dieser Reaktionsverlauf entspricht demjenigen mit Dimethylamin<sup>4b)</sup>. Die Bildung der Cyclopentenyliden-Komplexe dürfte durch einen Angriff des Nucleophils am Carbenkohlenstoffatom eingeleitet werden. Ein möglicher Mechanismus ist in Schema 1 skizziert. Die Wanderung des Pentacarbonylmetall-Fragments in **A** zum β-C-Atom ergibt dann **B**. Eine vergleichbare 1,2-Verschiebung von "(CO)<sub>5</sub>W" wurde bei der diastereospezifischen Umlagerung des Phosphanylid-Komplexes (CO)<sub>5</sub>W[C(Ph)<sub>2</sub>Ph](Ph)H in den Phosphan-Komplex (CO)<sub>5</sub>W{P(Cl)[C(Cl)(Ph)H]Ph} beobachtet<sup>13)</sup>. Ein nucleophiler Angriff von **B**

(a) am γ-C-Atom eines zweiten Moleküls **1** ergibt nach Protonierung und (CO)<sub>5</sub>M-Eliminierung (C → D) den Komplex **3**.



(M) ≙ (CO)<sub>5</sub>M; T<sup>-</sup> ≙ [Aryl]<sup>-</sup>

(b) am  $\alpha$ -C-Atom eines zweiten Moleküls **1** führt hingegen zu **4**.

Damit im Einklang steht, daß die Arylgruppe des Lithiumaryls stets am  $sp^3$ -Ringkohlenstoffatom von **3** und **4** gefunden wird und daß die Ausbeute an **3/4** mit einer Verringerung der Verhältnisse Lithiumaryl/1 deutlich ansteigt. Selbstverständlich ist eine andere Reihenfolge Protonierung/(CO)<sub>5</sub>M-Eliminierung ebenfalls möglich.

Die Cyclopentenylidenliganden lassen sich über Metathese in Cyclopentenderivate mit zwei exocyclischen Doppelbindungen überführen. Somit können über die Reaktionsfolge von Gl. (1) und (2) metallzentriert in einer Mehrkomponentensynthese ungewöhnliche Fünfringsysteme aufgebaut werden. Die Bildung von **3** und **4** deutet darüber hinaus darauf hin, daß Alkynylcarben-Komplexe durch Reaktion mit starken Nucleophilen in 1,3-dipolare Agenzien übergeführt und somit eventuell für entsprechende Cycloaditionen verfügbar gemacht werden können.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk für die Förderung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub>-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, CaH<sub>2</sub>, LiAlH<sub>4</sub>) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck Nr. 60, 0.062–0.2 mm) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte reine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Ausgangskomplexe **1a**<sup>4a</sup>, **1b**<sup>10</sup> und **1c**<sup>4a</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt. Wenn nicht anders angegeben, dann sind die NMR-Signale auf den jeweiligen Lösungsmittelpeak bezogen. — IR: Perkin-Elmer-Spektrometer 983. — NMR: Bruker AC 250 bzw. WM 250.

**Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 1 mit Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] bzw. LiPh:** Eine Lösung von 2.2 mmol **1** in 25 ml Diethylether wird bei –35, –40 bzw. –70°C rasch mit Aryllithium in Et<sub>2</sub>O versetzt. Die rotbraune Lösung färbt sich violettrot. Nach 5- bis 30min. Rühren bei dieser Temp. werden 0.25 ml HBF<sub>4</sub> (54proz. in Et<sub>2</sub>O) zugegeben, wobei sich die Lösung augenblicklich schwarzgrün färbt. Das Lösungsmittel wird bei 0°C im Hochvak. entfernt, der Rückstand in Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5:1) aufgenommen und bei 0°C an Kieselgel chromatographiert. Nach Abtrennen der vorauslaufenden schwachgelben Zone [W(CO)<sub>6</sub>] werden nacheinander eine rote (**2**), eine violette (**4**) und schließlich, mit Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1), eine dunkelblaue Zone (**3**) eluiert. Nach Entfernen des Solvens im Hochvak. werden die einzelnen Fraktionen umkristallisiert: **2a** aus Petrolether und **3a** und **4a** aus Petrolether/THF (7:1).

**Pentacarbonyl[ethoxy(2-phenyl-2-p-tolylvinyl)carben]wolfram (2a), Pentacarbonyl[5-ethoxy-4-(ethoxymethylen)-2,3-diphenyl-5-p-tolyl-2-cyclopenten-1-yliden]wolfram (3a) und Pentacarbonyl[3,5-diethoxy-2-phenyl-4-(phenylmethylen)-5-p-tolyl-2-cyclopenten-1-yliden]wolfram (4a)**

a) Molverhältnis **1a**/Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] = 1:1.1; Temp. –35°C; Zeitintervall zwischen der Zugabe von Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] und HBF<sub>4</sub> · Et<sub>2</sub>O 30 min; Ausbeuten: **2a** 10%, **3a** 8%, **4a** 13%.

b) Molverhältnis **1a**/Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] = 1:1.1; Temp. –40°C; Zeitintervall zwischen der Zugabe von Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] und HBF<sub>4</sub> · Et<sub>2</sub>O 30 min; Ausbeuten: **2a** 13%, **3a** 4%, **4a** 6%.

c) Molverhältnis **1a**/Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] = 1:1.1; Temp. –70°C; Zeitintervall zwischen der Zugabe von Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] und HBF<sub>4</sub> · Et<sub>2</sub>O 30 min; Ausbeuten: **2a** 45%, **3a** und **4a**: Spuren.

d) Molverhältnis **1a**/Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] = 1:0.5; Temp. –35°C; Zeitintervall zwischen der Zugabe von Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] und HBF<sub>4</sub> · Et<sub>2</sub>O 30 min; Ausbeuten: **2a** 19%, **3a** 19%, **4a** 40%.

e) Molverhältnis **1a**/Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] = 1:0.5; Temp. –35°C; Zeitintervall zwischen der Zugabe von Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] und HBF<sub>4</sub> · Et<sub>2</sub>O 5 min; Ausbeuten: **2a** 12%, **3a** 34%, **4a** 5%.

**2a:** Isomerengemisch, Verhältnis *E/Z* ≈ 1.5:1. Orangefarbene Nadeln, Schmp. 75°C. — MS: *m/z* = 574 [M<sup>+</sup>] und Peaks für [M – *n* CO]<sup>+</sup> (*n* = 1, 2, 4 und 5). — IR (Hexan):  $\nu(\text{CO}) = 2067 \text{ cm}^{-1}$  m, 1983 w, 1944 vs, br. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *E*:  $\delta = 0.91$  (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, *p*-Me), 4.47 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.0–7.4 (m, Ph und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.65 (s, =CH); *Z*:  $\delta = 0.98$  (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, *p*-Me), 4.51 (q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.0–7.4 (m, Ph und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.55 (s, =CH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 13.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.2 und 21.3 (*p*-Me, *E* und *Z*), 78.8 (CH<sub>2</sub>), 13 Signale zwischen 127.5 und 140.5 (Ph und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 142.3 (=CPh), 142.7 und 143.2 (=CH, *E* und *Z*), 197.5 [*J*<sub>W,C</sub> = 128 Hz, CO(*cis*)], 204.0 [CO(*trans*)], 310.9 (C<sub>Carben</sub>).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>W (574.2) Ber. C 48.11 H 3.16 O 16.72

Gef. C 48.43 H 3.59 O 16.19

**3a:** Blauschwarze Kristalle. Schmp. 140°C (Zers.). — MS: *m/z* = 676 [M – 2 CO]<sup>+</sup>, 592 [M – 5 CO]<sup>+</sup>. — IR (Hexan):  $\nu(\text{CO}) = 2057 \text{ cm}^{-1}$  s, 1989 w, 1953 s, 1941 vs. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.14$  (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 5-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.41 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, =COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.32 (*p*-Me), 3.31 (dq, <sup>3</sup>J = 7.0, <sup>2</sup>J = 7.7 Hz, 5-OCH<sub>2</sub>), 3.53 (dq, <sup>3</sup>J = 7.0, <sup>2</sup>J = 7.6 Hz, 5-OCH<sub>2</sub>), 3.89 und 3.90 (2 q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, =COCH<sub>2</sub>), 6.41 (s, =CH), 7.1–7.5 (m, Ph und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 15.3$  und 15.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.1 (*p*-Me), 59.3 (OCH<sub>2</sub>), 71.9 (OCH<sub>2</sub>), 99.6 (C-5), 15 Signale zwischen 124 und 147 (Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C-2 und C-4), 165.3 (C-3), 197.9 [*J*<sub>W,C</sub> = 128 Hz, CO(*cis*)], 211.2 [*J*<sub>W,C</sub> = 108 Hz, CO(*trans*)], 326.4 [*J*<sub>W,C</sub> = 108 Hz, C<sub>Carben</sub>]. — UV (Pentan, 23°C):  $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$  (lg  $\epsilon = 4.40$ ).

C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>W (732.4)

Ber. C 55.76 H 3.85 O 15.29 W 25.10

Gef. C 55.66 H 3.97 O 15.49 W 24.69

**4a:** Violett-schwarze Kristalle, Schmp. 160°C. — MS: *m/z* = 704 [M – CO]<sup>+</sup> und Peaks für [M – *n* CO]<sup>+</sup> (*n* = 2, 3, 5). — IR (Hexan):  $\nu(\text{CO}) = 2056 \text{ cm}^{-1}$  m, 1984 w, 1947 s, 1935 vs. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.24$  (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 5-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.31 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, =COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.23 (*p*-Me), 3.23 (dq, <sup>3</sup>J = 7.0, <sup>2</sup>J = 7.6 Hz, 5-OCH<sub>2</sub>), 3.44 (dq, <sup>3</sup>J = 7.0, <sup>2</sup>J = 7.6 Hz, 5-OCH<sub>2</sub>), 3.84 und 3.86 (2 q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, =COCH<sub>2</sub>), 7.09 (s, =CH), 7.0–7.9 (m, Ph und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 15.1$  und 15.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.0 (*p*-CH<sub>3</sub>), 59.4 (=COCH<sub>2</sub>), 70.7 (5-OCH<sub>2</sub>), 95.7 (C5), 18 Signale zwischen 125 und 153 (Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C-2 und C-4), 176.7 (C-3), 198.0 [*J*<sub>W,C</sub> = 129 Hz, CO(*cis*)], 209.5 [CO(*trans*)], 319.5 (C<sub>Carben</sub>). — UV (Pentan, 23°C):  $\lambda_{\text{max}} = 568 \text{ nm}$  (lg  $\epsilon = 4.47$ ).

C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>W · 1.5 THF (840.6) Ber. C 57.15 H 4.80 W 21.87

Gef. C 57.23 H 4.81 W 21.97

**Pentacarbonyl[methoxy(2-phenyl-2-p-tolylvinyl)carben]wolfram (2b), Pentacarbonyl[5-methoxy-4-(methoxymethylen)-2,3-diphenyl-5-p-tolyl-2-cyclopenten-1-yliden]wolfram (3b) und Pentacarbonyl[3,5-dimethoxy-2-phenyl-4-(phenylmethylen)-5-p-tolyl-2-cyclopenten-1-yliden]wolfram (4b):** Reaktionsbedingungen: Molverhältnis **1b**/Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] = 1:0.55, Temp. –35°C, Zeitintervall zwischen der Addition von Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p] und HBF<sub>4</sub> · Et<sub>2</sub>O 10 min; Ausbeuten: **2b** <5%, **3b** 28%, **4b** 11%.

**2b** läßt sich nur sehr schwer vollständig von der Ausgangsverbindung **1b** abtrennen. Isomerengemisch: *E/Z* = 2:1. Oranges Pulver, Schmp. 70°C. — IR (Hexan):  $\nu(\text{CO}) = 2068 \text{ cm}^{-1}$  m, 1983 w, 1957 s, 1945 vs. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *E*:  $\delta = 2.35$  (s, *p*-Me), 4.17 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.9–7.4 (m, Ph und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.58 (s, =CH); *Z*:  $\delta = 2.37$

(s, *p*-Me), 4.11 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.9–7.4 (m, Ph und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.46 (s, =CH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, –10°C, bez. auf TMS): *E* + *Z*: 20.3 und 20.4 (*p*-CH<sub>3</sub>), 67.3 (OCH<sub>3</sub>), 18 Signale zwischen 125.6 und 141.9 (Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, =CH und =CPh), 196.1 [*J*<sub>w,c</sub> = 128 Hz, CO(*cis*)], 202.9 [CO(*trans*)], 310.6 (C<sub>Carben</sub>).

**3b:** Blauschwarze Kristalle, Schmp. 137°C (Zers.). – MS: *m/z* = 648 [M – 2 CO]<sup>+</sup>, 564 [M – 5 CO]<sup>+</sup>. – IR (Hexan): ν(CO) = 2058 cm<sup>-1</sup> s, 1982 vw, 1954 s, 1941 vs. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.32 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 3.35 (s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.71 (s, =COCH<sub>3</sub>), 6.39 (s, =CH), 7.0–7.5 (m, Ph und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.1 (*p*-CH<sub>3</sub>), 51.9 (=COCH<sub>3</sub>), 63.2 (5-OCH<sub>3</sub>), 100.4 (C-5), 13 Signale zwischen 124 und 148 (Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C-2 und C-4), 167.7 (C-3), 197.5 [*J*<sub>w,c</sub> = 127 Hz, CO(*cis*)], 211.3 [CO(*trans*)], 326.9 (C<sub>Carben</sub>). – UV (Pentan, 23°C): λ<sub>max</sub> = 596 nm (lg ε = 4.37).

C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>W (704.4) Ber. C 54.57 H 3.43 Gef. C 54.25 H 3.46

**4b:** Violett-schwarze Kristalle, Schmp. 160°C. – IR (Hexan): ν(CO) = 2056 cm<sup>-1</sup> m, 1985 w, 1947 s, 1937 vs. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.24 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 3.20 (s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.68 (=COCH<sub>3</sub>), 7.10 (s, =CH), 7.0–7.9 (m, Ph und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.0 (*p*-CH<sub>3</sub>), 51.5 (=COCH<sub>3</sub>), 61.9 (5-OCH<sub>3</sub>), 96.5 (C-5), 13 Signale zwischen 124 und 153 (Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C-2 und C-4), 176.9 (C-3), 197.8 [CO(*cis*)], 209.7 [CO(*trans*)], 320.0 (C<sub>Carben</sub>). – UV (Pentan, 23°C): λ<sub>max</sub> = 568 nm (lg ε = 4.39).

C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>W (704.4) Ber. C 54.57 H 3.43 Gef. C 54.38 H 3.63

*Pentacarbonyl[methoxy(2-phenyl-2-*p*-tolylvinyl)carben]chrom* (**2c**), *Pentacarbonyl[5-methoxy-4-(methoxymethylen)-2,3-diphenyl-5-*p*-tolyl-2-cyclopenten-1-yliden]chrom* (**3c**) und *Pentacarbonyl[3,5-dimethoxy-2-phenyl-4-(phenylmethylen)-5-*p*-tolyl-2-cyclopenten-1-yliden]chrom* (**4c**): Reaktionsbedingungen: Molverhältnis **1c**/Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*] = 1:0.55, Temp. –35°C, Zeitintervall zwischen der Addition von Li[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*] und HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O 10 min; Ausbeuten: **2c** ca. 1%, **3c** 40%, **4c** <5%.

**2c:** *E/Z*-Isomerengemisch mit nur sehr geringem *Z*-Anteil. Orange Kristalle, Schmp. 90°C. – IR (Hexan): ν(CO) = 2060 cm<sup>-1</sup> m, 1988 w, 1961 s, 1949 vs. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *E*: δ = 2.37 (s, Me), 4.26 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.9–7.5 (m, Ph und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.59 (s, =CH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.3 (*p*-CH<sub>3</sub>), 65.9 (OCH<sub>3</sub>), 127.9, 128.0, 129.3, 129.7, 137.9, 139.5 (Aromat), 139.1 (=CPh), 139.8 (=CH), 216.5 [CO(*cis*)], 224.1 [CO(*trans*)], 340.3 (C<sub>Carben</sub>).

**3c:** Blauschwarze Kristalle, Schmp. 130°C (Zers.). – MS: *m/z* = 544 [M – CO]<sup>+</sup> und Peaks für [M – *n* CO]<sup>+</sup> (*n* = 2, 4 und 5). – IR (Hexan): ν(CO) = 2047 cm<sup>-1</sup> s, 1995 vw, 1954 s, 1945 sh. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.34 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 3.33 (5-OCH<sub>3</sub>), 3.77 (s, =COCH<sub>3</sub>), 6.14 (s, =CH), 6.9–7.5 (m, Ph und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.1 (*p*-CH<sub>3</sub>), 51.9 (=COCH<sub>3</sub>), 83.1 (5-OCH<sub>3</sub>), 99.5 (C-5), 17 Signale zwischen 124 und 162 (Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C-2 und C-4), 164.6 (C-3), 216.7 [CO(*cis*)], 234.3 [CO(*trans*)], 360.0 (C<sub>Carben</sub>). – UV (Pentan, 23°C): λ<sub>max</sub> = 624 nm (lg ε = 4.31).

C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>CrO<sub>7</sub> (572.5) Ber. C 67.13 H 4.23 Gef. C 66.88 H 4.32

**4c:** Blauschwarze Kristalle. – IR (Hexan): ν(CO) = 2045 cm<sup>-1</sup> s, 1987 w, 1950 s, 1939 vs., 1925 sh. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.25 (*p*-CH<sub>3</sub>), 3.15 (s, 5-OCH<sub>3</sub>), 3.69 (s, =COCH<sub>3</sub>), 6.87 (s, =CH), 6.8–7.8 (m, Ph und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

*Pentacarbonyl[(2,2-diphenylvinyl)ethoxycarben]wolfram* (**2d**), *Pentacarbonyl[5-ethoxy-4-(ethoxymethylen)-2,3,5-triphenyl-2-cyclopenten-1-yliden]wolfram* (**3d**) und *Pentacarbonyl[3,5-diethoxy-5-phenyl-4-(phenylmethylen)-2-cyclopenten-1-yliden]wolfram* (**4d**): Reaktionsbedingungen: Molverhältnis **1d**/LiPh = 1:0.55, Temp. –30°C, Zeitintervall zwischen der Addition von LiPh und HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O 10 min; Ausbeuten: **2d** 7%; **3d** 26%; **4d** 10%.

**2d:** Orange Kristalle, Schmp. 85°C. – MS: *m/z* = 560 [M<sup>+</sup>] und Peaks für [M – *n* CO]<sup>+</sup> (*n* = 1, 3, 4 und 5). – IR (Hexan): ν(CO) = 2068 cm<sup>-1</sup> m, 1983 w, 1955 s, 1945 vs. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 1.03 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.63 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.1–7.5 (m, Ph), 7.66 (=CH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 78.8 (CH<sub>2</sub>), 127.1, 127.2, 127.7, 128.0, 128.5, 128.7, 129.0, 129.5 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 141.7 (CPh<sub>2</sub>), 143.3 (=CH), 197.4 [CO(*cis*)], 204.0 [CO(*trans*)], 310.7 (C<sub>Carben</sub>).

**3d:** Blauschwarze Kristalle, Schmp. 135°C (Zers.). – MS: *m/z* = 662 [M – 2 CO]<sup>+</sup>. – IR (Hexan): ν(CO) = 2058 cm<sup>-1</sup> m, 1990 w, 1954 s, 1941 vs. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 1.12 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 5-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, =COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.42 und 3.56 (2 dq, <sup>2</sup>*J* = 8.5, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 5-OCH<sub>2</sub>), 4.10 und 4.14 (2 q, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, =COCH<sub>2</sub>), 6.91 (s, =CH), 7.0–7.7 (m, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.3 und 15.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 59.3 (OCH<sub>2</sub>), 71.9 (5-OCH<sub>2</sub>), 99.5 (C-5), 15 Signale zwischen 125 und 148 (Ph, C-2 und C-4), 167.3 (C-3), 197.8 [*J*<sub>w,c</sub> = 127 Hz, CO(*cis*)], 211.1 [*J*<sub>w,c</sub> = 107 Hz, CO(*trans*)], 326.0 (C<sub>Carben</sub>). – UV (Pentan, 23°C): λ<sub>max</sub> = 602 nm (lg ε = 4.38).

C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>W (718.4) Ber. C 55.17 H 3.65 Gef. C 54.86 H 3.78

**4d:** Violett-schwarze Kristalle, Schmp. 159°C. – MS: *m/z* = 634 [M – 2 CO]<sup>+</sup> und Peaks für [M – *n* CO]<sup>+</sup> (*n* = 3, 4). – IR (Hexan): ν(CO) = 2056 cm<sup>-1</sup> m, 1985 w, 1947 s, 1935 vs. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 1.26 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 5-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.32 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, =COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.32 und 3.51 (2 dq, <sup>2</sup>*J* = 8.7, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, 5-OCH<sub>2</sub>), 4.04 und 4.06 (2 q, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, =COCH<sub>2</sub>), 7.12 (s, =CH), 7.15–7.9 (m, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.1 und 15.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 59.3 (=COCH<sub>2</sub>), 70.7 (5-OCH<sub>2</sub>), 95.7 (C-5), 15 Signale zwischen 125 und 155 (Ph, C-2 und C-4), 176.7 (C-3), 197.9 [*J*<sub>w,c</sub> = 119 Hz, CO(*cis*)], 209.4 [*J*<sub>w,c</sub> = 110 Hz, CO(*trans*)], 319.2 [*J*<sub>w,c</sub> = 101 Hz, C<sub>Carben</sub>]. – UV (Pentan, 23°C): λ<sub>max</sub> = 568 nm (lg ε = 4.40).

C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>W (718.4) Ber. C 55.17 H 3.65 Gef. C 54.98 H 3.77

*Reaktion von 3c mit Ethylvinylether:* Eine Lösung von 330 mg (0.58 mmol) **3c** in 7 ml Ethylvinylether wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Solvens wird der Rückstand über präparative Dünnschichtchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Diethylether 1:1) aufgetrennt. Als organisches Hauptprodukt (*R*<sub>f</sub> = 0.77) erhält man *4-Methoxy-3-(methoxymethylen)-5-methylen-1,2-diphenyl-1-cyclopenten* (**8**) als gelbes Öl mit ca. 35% Ausbeute. – MS: *m/z* = 394 [M<sup>+</sup>], 365 [M – 2 CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. – IR (kapillar): ν̄ = 3020 cm<sup>-1</sup>, 2930 s, 2850 m, 1650 s. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 2.28 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 3.30 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.38 (s, OCH<sub>3</sub>), 4.82 (s, =CH<sub>2</sub>), 4.98 (s, =CH<sub>2</sub>), 6.29 (s, =C(O)H), 7.0–7.3 (Ph). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, Zuordnung mit Hilfe von Gated-Decoupling und Inkrementberechnungen): δ = 21.0 (*p*-CH<sub>3</sub>), 50.7 (=COCH<sub>3</sub>), 60.7 [C(Tol)OCH<sub>3</sub>], 86.5 [C(OMe)Tol], 105.5 (=CH<sub>2</sub>), 126.6 [C=C(OMe)H], 135.9 und 139.8 (=CPh), 146.1 [=C(OMe)H], 157.6 [C=CH<sub>2</sub>] und 12 Signale zwischen 127.6 und 146.1 (Aromat).

*Röntgenstrukturanalyse von 4a:* Kristalldaten: C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>W · 0.5 THF, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1/c</sub>, *Z* = 4, *a* = 8.686(3), *b* = 19.575(6), *c* = 21.381(7) Å, β = 110.91(3)°, *V* = 3396 Å<sup>3</sup>, *D*<sub>ber</sub> = 1.50 g/cm<sup>3</sup>, μ(Mo-*K*<sub>α</sub>) = 35.18 cm<sup>-1</sup>. – Von einem geeigneten Kristall (Größe: 0.2 × 0.2 × 0.2 mm) von **4a** [aus Petrolether/THF (7:1) erhalten und mit einem halben Äquivalent THF kristallisierend] wurde bei –78°C auf einem Syntex P3-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-*K*<sub>α</sub> (λ = 71.669 pm) im ω-scan (Δω = 1.0°, scan-Geschwindigkeit 2.0 ≤ ω̇ ≤ 29.3°/min) im Bereich 4.0 ≤ 2θ ≤ 52.0° 7371 Reflexe gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur, basierend auf 10 Reflexen, wurde durchgeführt. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden unter Verwendung des Programms SHELXTL gelöst. Die Wasserstoffatome wurden in

geometrisch idealisierter Position berechnet und als "rigid group" isotrop verfeinert. Das THF-Molekül wurde zunächst mit dem Besetzungsfaktor 1 anisotrop verfeinert, aufgrund zu hoher thermischer Parameter wurde der Besetzungsfaktor auf 0.5 reduziert. Die Verfeinerung von 424 Parametern mit 5309 Strukturparametern [ $F_o \geq 2.0\sigma(F_o)$ ] führte zu  $R(R_w) = 0.034 (0.042)^{14)}$ .

Tab. 3. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für **4a**;  $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/2}$ , wobei  $U_{ij}$  die Eigenwerte der  $U_{ij}$ -Matrix sind

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
W(1)	0.1051(1)	0.0183(1)	0.2028(1)	0.039(1)
C(1)	0.2345(7)	0.0754(3)	0.1591(3)	0.054(2)
O(1)	0.3144(6)	0.1018(3)	0.1341(3)	0.080(2)
C(2)	-0.0384(7)	-0.0124(3)	0.1077(3)	0.048(2)
O(2)	-0.1095(6)	-0.0324(2)	0.0560(2)	0.066(2)
C(3)	0.2539(8)	-0.0626(3)	0.2086(3)	0.050(2)
O(3)	0.3368(6)	-0.1094(2)	0.2156(2)	0.065(2)
C(4)	-0.0098(8)	-0.0527(3)	0.2416(3)	0.051(2)
O(4)	-0.0603(6)	-0.0988(2)	0.2615(3)	0.071(2)
C(5)	0.2586(7)	0.0487(3)	0.2946(3)	0.051(2)
O(5)	0.3492(6)	0.0663(3)	0.3453(2)	0.075(2)
C(6)	-0.0599(6)	0.1028(3)	0.2053(2)	0.037(2)
C(7)	-0.1461(6)	0.1123(3)	0.2490(2)	0.037(2)
C(71)	-0.1583(6)	0.0607(3)	0.2988(2)	0.039(2)
C(72)	-0.0335(7)	0.0534(3)	0.3603(3)	0.048(2)
C(73)	-0.0488(10)	0.0045(3)	0.4059(3)	0.063(3)
C(74)	-0.1840(10)	-0.0361(3)	0.3896(3)	0.066(3)
C(75)	-0.3083(9)	-0.0287(3)	0.3284(3)	0.059(3)
C(76)	-0.2959(7)	0.0197(3)	0.2830(3)	0.048(2)
C(8)	-0.2230(6)	0.1763(3)	0.2393(2)	0.038(2)
O(6)	-0.3078(5)	0.2077(2)	0.2704(2)	0.048(1)
C(11)	-0.3331(8)	0.1808(3)	0.3296(3)	0.053(2)
C(12)	-0.4031(9)	0.2363(3)	0.3580(3)	0.062(3)
C(9)	-0.1997(6)	0.2129(3)	0.1834(2)	0.037(2)
C(13)	-0.2691(7)	0.2746(3)	0.1644(3)	0.043(2)
C(91)	-0.2793(7)	0.3191(3)	0.1087(3)	0.044(2)
C(92)	-0.3869(9)	0.3735(3)	0.0975(3)	0.067(3)
C(93)	-0.4099(11)	0.4180(4)	0.0441(4)	0.080(3)
C(94)	-0.3263(9)	0.4086(3)	0.0015(3)	0.061(3)
C(95)	-0.2156(7)	0.3558(3)	0.0130(3)	0.048(2)
C(96)	-0.1914(7)	0.3110(3)	0.0663(2)	0.043(2)
C(10)	-0.1025(6)	0.1645(3)	0.1559(2)	0.036(2)
O(7)	0.0384(4)	0.1951(2)	0.1491(2)	0.039(1)
C(14)	0.1463(7)	0.2294(3)	0.2064(3)	0.049(2)
C(15)	0.2650(8)	0.2699(3)	0.1848(3)	0.063(3)
C(101)	-0.2093(6)	0.1379(2)	0.0870(2)	0.037(2)
C(102)	-0.3683(6)	0.1156(3)	0.0757(3)	0.044(2)
C(106)	-0.1530(6)	0.1342(3)	0.0336(2)	0.040(2)
C(103)	-0.4662(7)	0.0908(3)	0.0142(3)	0.050(2)
C(105)	-0.2524(7)	0.1097(3)	-0.0276(3)	0.045(2)
C(104)	-0.4113(7)	0.0883(3)	-0.0397(3)	0.044(2)
C(16)	-0.5192(8)	0.0620(3)	-0.1076(3)	0.058(2)
O(1*)	0.9612(13)	0.7240(7)	0.0650(7)	0.112(6)
C(1*)	0.9425(19)	0.7741(10)	0.1104(9)	0.096(8)
C(2*)	0.8224(21)	0.7150(11)	0.0119(7)	0.099(8)
C(3*)	0.7800(20)	0.7821(12)	0.0953(9)	0.109(10)
C(4*)	0.6880(19)	0.7357(13)	0.0331(11)	0.131(11)

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 36009-08-2 / **1b**: 99824-97-2 / **1c**: 99824-96-1 / (**E**)-**2a**: 127207-64-1 / (**Z**)-**2a**: 127304-40-9 / (**E**)-**2b**: 127207-65-2 / (**Z**)-**2b**: 127304-41-0 / (**E**)-**2c**: 127207-66-3 / **2d**: 127207-67-4 / **3a**: 127229-18-9 / **3b**: 127207-70-9 / **3c**: 127207-72-1 / **3d**: 127207-74-3 / **4a**: 127207-68-5 / **4a** · 0.5 THF: 127207-69-6 / **4b**: 127207-71-0 / **4c**: 127207-73-2 / **4d**: 127207-75-4 / **8**: 127207-76-5 / LiC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-p: 2417-95-0 / H<sub>2</sub>C=CHOEt: 109-92-2

- <sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7565. — <sup>1b)</sup> W. D. Wulff, P.-C. Tang, K.-S. Chan, J. S. McCallum, D. C. Yang, S. R. Gilbertson, *Tetrahedron* **41** (1985) 5813. — <sup>1c)</sup> K. H. Dötz, W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **286** (1985) C23. — <sup>1d)</sup> A. de Meijere, A. Kaufmann, R. Lackmann, H.-C. Militzer, O. Reiser, S. Schömenauer, A. Weier in *Organometallics in Organic Synthesis 2* (H. Werner, G. Erker, Eds.), S. 255ff., Springer-Verlag, Berlin 1989.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> F. R. Kreissl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **57** (1973) C9. — <sup>2b)</sup> K. S. Chan, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5229.
- <sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> K. L. Faron, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8727. — <sup>3b)</sup> F. Camps, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, E. Molins, C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1560.
- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> E. O. Fischer, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **35** (1972) C47. — <sup>4b)</sup> E. O. Fischer, H. J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **131** (1977) 57.
- <sup>5)</sup> Z. B. <sup>5a)</sup> C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **77** (1974) 345. — <sup>5b)</sup> K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **182** (1979) 489. — <sup>5c)</sup> C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7282. — <sup>5d)</sup> K. H. Dötz, W. Kuhn, K. Ackermann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1351. — <sup>5e)</sup> R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 537. — <sup>5f)</sup> M. F. Semmelhack, G. R. Lee, *Organometallics* **6** (1987) 1839.
- <sup>6)</sup> C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2127.
- <sup>7)</sup> J. T. Guy, Jr., D. W. Bennett, *Trans. Met. Chem.* **9** (1984) 43.
- <sup>8)</sup> A. Parlier, H. Rudler, J. C. Daran, C. Alvarez, *J. Organomet. Chem.* **333** (1987) 245.
- <sup>9)</sup> H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **263** (1984) 201.
- <sup>10)</sup> L. Lattuada, E. Licandro, A. Papagni, S. Maiorana, A. C. Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1092.
- <sup>11)</sup> A. Wienand, H.-U. Reißig, H. Fischer, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1589.
- <sup>12)</sup> K. H. Dötz, M. Popall, G. Müller, K. Ackermann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 911.
- <sup>13)</sup> H. Fischer, J. Schmid, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>14)</sup> Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54454, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[74/90]