

2H-Pyrrol-Komplexe durch stufenweise Insertion von Alkinen und Isocyaniden in M=C-Bindungen von Chrom- und Wolfram-Carbenkomplexen

Rudolf Aumann* und Peter Hinterding

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

Eingegangen am 31. Mai 1990

Key Words: Carbene complexes of chromium and tungsten / 1-Metalla-1,3-dienes / Insertion of alkynes and isocyanides into M=C bonds / 2H-Pyrrole complexes of chromium and tungsten / [1+2+2] Cycloaddition reactions of carbene complexes, alkynes and isocyanides

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 50¹⁾. – 2H-Pyrrole Complexes by a Stepwise Insertion of Alkynes and Isocyanides into M=C Bonds of Carbene Chromium or Tungsten Complexes

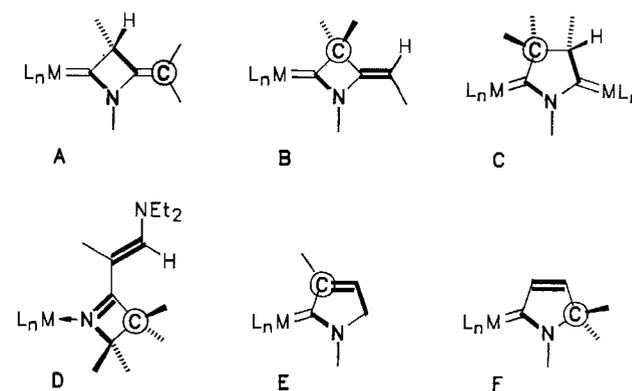
2H-Pyrrole complexes **6a, b** are obtained in two steps by [1+2+2] cycloaddition reactions of the carbene complex $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5$ (**1d**), the alkyne $\text{EtO}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (**2**) and isocyanides R^1-NC **4a, b** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{c-C}_6\text{H}_{11}$). $\text{L}_n\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{R}$ **1** [$\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5, \text{W}(\text{CO})_5, \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$] reacts with **2** to give 1-metalla-1,3-dienes **3a–d**. (*E*)/(*Z*)-**3d** and **4** yield **6a, b**

via 1-aza-1,2,4-pentatriene complexes **5**, which are open-chain precursors of **6**. 2H-Pyrrole complexes **11** and **14** are synthesized in overall [2+1+2] cycloadditions with reversed connectivity, or formation of 1-chroma-1,3-dienes **10** and **13** by condensation of the methylcarbene complex **1a** with acid amides, and cyclisation again with isocyanides **4**.

Übergangsmetall-Carbenkomplexe werden häufig als Reagenzien für organische Synthesen eingesetzt, da die funktionellen Gruppen M=C sich leicht und sehr vielfältig modifizieren lassen²⁾. Eingehend studiert wurden Additionsreaktionen von Alkinen³⁾ an Cr=C-Bindungen zum Aufbau von Carbocyclen sowie Additionsreaktionen von Iminen^{4a)} und Isocyaniden⁵⁾ an M=C-Bindungen (M = Cr, Mo, W, Mn, Fe) zur Darstellung von N-Heterocyclen⁴⁾. Neben Zwei-Komponenten- sind grundsätzlich auch Drei-Komponenten-Reaktionen mit diesen Verbindungen möglich. Letztere wurden bisher nur selten beachtet, obwohl zahlreiche prinzipiell interessante Kombinationsmöglichkeiten bestehen. Schema 1 zeigt einige Beispiele für Drei-Komponenten-Reaktionen von Carbenkomplexen mit Alkinen und Isocyaniden zu vier- und fünfgliedrigen N-Heterocyclen A–F, deren Bausteine und Verknüpfungsmuster jeweils gekennzeichnet sind. Demnach reagieren *endständige* Alkine wie Vinyliden-Einheiten. Sie liefern mit Carben-Chrom- oder Carben-Wolframkomplexen *einkernige* Azetidinylden-Komplexe⁶⁾ A und B (deren Alkin-Bausteine endo- bzw. exocyclisch integriert wurden), mit (elektronenreichen) Carben-Mangankomplexen^{5,7)} hingegen *zweikernige* Pyrrol-Derivate C. α -CH-acide Isocyanide und Inamin ergeben Dihydroazet-Komplexe D⁸⁾. Pyrrol-Derivate E⁹⁾ lassen sich durch Cyclisierung von Alkenylcarben-Komplexen mit Isocyaniden erhalten. Pyrrol-Derivate vom Typ F waren bisher nicht bekannt. E und F sind strukturell zwar verwandt, sie weisen jedoch topologisch verschiedene Verknüpfungsmuster auf, da in E der ursprüngliche und der neu gebildete Carbenkohlenstoff benachbart, in F jedoch durch zwei Kohlenstoffatome getrennt sind. Die stufenweise Verknüpfung von

Carbenkomplexen mit Alkinen und Isocyaniden zu Pyrrol-Derivaten vom Typ F ist Gegenstand vorliegender Untersuchung.

Schema 1. Bisher bekannte Verknüpfungsmuster A–F von vier- und fünfgliedrigen N-Heterocyclen aus Drei-Komponenten-Reaktionen von Carbenkomplexen [$\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5, \text{W}(\text{CO})_5, \text{Mn}(\text{CO})_2(\text{MeC}_5\text{H}_4)$]; \odot = ursprüngliches Carbenkohlenstoffatom] mit Alkinen und Isocyaniden

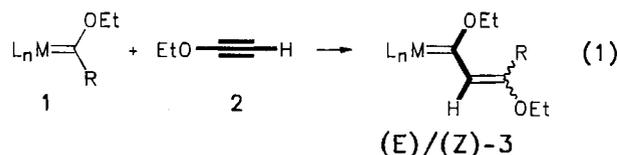


Wir berichten hier über Reaktionssequenzen, bei denen ein Alkin-**2** und ein Isocyanid **4** stufenweise nacheinander in M=C-Bindungen von **1** eingebaut und über 1-Aza-1,2,4-pentatrien-Zwischenstufen **5** letztlich in [1+2+2]-Cycloadditionen die Pyrrol-Derivate **6** [Gl. (1) bis (3)] gewonnen wurden. Weiterhin haben wir aus **1** nach anderem Bauprinzip über 1-Metalla-1,3-diene (*E*)-**10** und (*E*)-**13** durch

[2 + 1 + 2]-Cycloadditionen die Pyrrolkomplexe **11** [Gl. (5) und (6)] bzw. *spiro*-**14** [Gl. (7) und (8)] hergestellt.

1-Metalla-1,3-diene **3** aus Carbenkomplexen **1** und einem Alkin **2**

Ethoxycarben-Komplexe **1** addieren elektronenreiche Alkine, wie z. B. Ethoxyethin (**2**)¹⁰ zu 1-Metalla-1,3-dienen **3** [Gl. (1), Tab. 1]. Diese bilden (*E*)/(*Z*)-Gemische, in denen der Anteil an Isomeren (*E*)-**3** überwiegt (Tab. 1).



	1a	b	c	d
L _n M	Cr(CO) ₅	W(CO) ₅	Cr(CO) ₅	W(CO) ₅
R	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

1-Ethoxycarben-Komplexe vom Typ **3** sind wesentlich reaktiver als die strukturgleich gebauten 1-Aminocarben-Komplexe, die man z. B. durch Umsetzung von **1** mit 1-Aminoalkinen [analog zu Gl. (1)]^{4a} gewinnt. Anders als bei den 1-Amino-Derivaten ist zur Darstellung von **3** nach Gl. (1) ein zwei- bis vierfacher Überschuß an **2** erforderlich, da **2** teilweise durch Metall-induzierte Polymerisation verbraucht wird. Methylcarben-Komplexe **1a**, **1b** liefern Insertionsprodukte **3** mit ausschließlich (*E*)-Konfiguration (Tab. 1). Aus Phenylcarben-Komplexen **1c**, **1d** hingegen erhält man Gemische von (*E*)- und (*Z*)-Isomeren, die jedoch nicht konfigurationsstabil sind und sich in Lösung rasch ineinander umwandeln (s. u.).

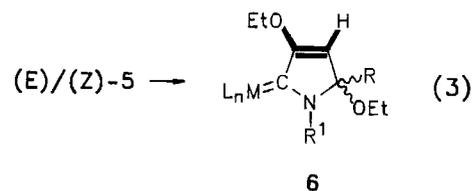
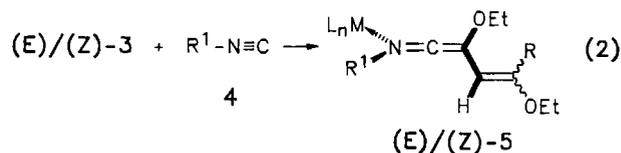
Konfiguration von (*E*)/(*Z*)-**3**

Anhand von NOE-Messungen wurden die Konfigurationen von (*E*)/(*Z*)-**3** zugeordnet. Bei (*E*)-**3a**, **3b** bewirkt die Bestrahlung von 2-H bei 20°C jeweils eine deutliche Intensitätszunahme der Signale von 3-OCH₂ (um 12 bzw. 14%). Im Gegensatz zu den 3-Methyl-Derivaten **3a**, **3b** beobachtet man bei den 3-Phenyl-Derivaten **3c**, **3d** eine auf der NMR-Zeitskala rasche (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung an der C=C-Bindung. Bei **3d** wurde dies durch Spin-Sättigungs-Übertragung zwischen den Protonen der 1-OCH₂-Gruppen von (*E*)- und (*Z*)-Isomeren nachgewiesen. Ab 70°C, 300 MHz ist zudem eine dynamische Linienverbreiterung der Resonanzsi-

gnale dieser Protonen erkennbar. Daß diese nicht durch rasche *s-cis/trans*-Isomerisierung hervorgerufen wird, folgern wir aus der relativen Lage der Resonanzsignale von C-3 von (*E*)- und (*Z*)-**3d** im Vergleich mit chemischen Verschiebungen ähnlich gebauter Verbindungen¹¹. Aufgrund des γ -Effekts (Zwischen L_nM und Substituenten an C-3) erwarten wir für *s-cis*-(*E*)-**3d** das Signal von C-3 um ca. 20 ppm¹¹ bei tieferem Feld als bei *s-trans*-(*E*)-**3d**. Da die Differenz jedoch tatsächlich nur 4 ppm beträgt (Tab. 2), führen wir die Linienverbreiterung auf eine rasch verlaufende (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung zurück. Dies steht im Einklang mit früher gemachten Beobachtungen¹¹, daß 3-Phenyl-1-metalla-1,3-diene (vermutlich aus sterischen Gründen) deutlich geringere Konfigurationsstabilität zeigen als die entsprechenden 3-Methyl-Derivate.

Pyrrole **6** durch Insertion von Isocyaniden in M=C-Bindungen von **3**

Von zahlreichen 1-Ethoxycarben-Komplexen ist bekannt, daß sie rasch Isocyanide R¹-NC **4** (**a**: R¹ = CH₃, **b**: R¹ = *c*-C₆H₁₁) an der M=C-Bindung addieren und dabei Ketenimin-Komplexe⁵ bilden. Entsprechend liefern 1-Metalla-1,3-diene (*E*)/(*Z*)-**3d** mit **4a**, **4b** die 2,5-Dihydropyrrolyliden-Komplexe **6a**, **6b** [Gl. (3), Tab. 2] über 1-Aza-1,2,4-pentatrien-Zwischenstufen **5** [Gl. (2)]⁹. Letztere sind thermolabil und cyclisieren bei 20°C spontan zu **6**.



Bei Einwirkung von überschüssigem **4** auf **3** wird eine Nebenreaktion eingeleitet und gemäß Gl. (4) aus **5** durch Substitution mit **4** der Ketenimin-Ligand **7** freigesetzt^{5,9}. Auch bei 1:1-Umsetzung von **3** mit **4** kann ein durch unvollständige Durchmischung des Reaktionsansatzes entstehender lokaler Überschuß an Isocyanid diese Nebenreaktion induzieren (auf Kosten der Ausbeuten an Pyrrol **6**).

Tab. 1. Substitutionsmuster von **3**, Ausbeuten von (*E*)/(*Z*)-**3** (in %), charakteristische ¹³C-NMR-Signale (δ , C₆D₆/CS₂ 1:3)

	L _n M	R	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>) ^a	δ (M=C)	δ (C-2)	δ (C-3)	δ (1-OCH ₂)	δ (3-OCH ₂)
(<i>E</i>)- 3a	Cr(CO) ₅	CH ₃	96:0	319.9	120.7	162.8	76.1	65.2
(<i>E</i>)- 3b	W(CO) ₅	CH ₃	95:0	295.2	123.7	165.8	79.0	65.4
(<i>E</i>)- 3c	Cr(CO) ₅	C ₆ H ₅	44:7	324.1	121.0	159.7	75.5	65.8
(<i>E</i>)- 3d	W(CO) ₅	C ₆ H ₅	72:8	297.5	123.4	162.8	77.9	65.7
(<i>Z</i>)- 3d	W(CO) ₅	C ₆ H ₅	—	^b	123.7	158.8	78.7	68.9

^a) Jeweils bezogen auf umgesetzttes **1**. — ^b) Nicht ermittelt.

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. — Petroletherfraktion: 40–60°C. R_f -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests. Ausgangsmaterial **1**¹⁶⁾, **2**¹⁷⁾.

Pentacarbonyl[(2E)-1,3-diethoxybutenyliden]chrom (3a): Zu 264 mg (1.00 mmol) **1a** in 4 ml trockenem Ether gibt man bei 0°C in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 280 mg (4.00 mmol) **2**. Nach 24 h bei 4°C wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in Petrolether aufgenommen und der gesamte Ansatz an Kieselgel chromatographiert (Säule 30 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether eine gelbe Fraktion mit nicht-umgesetztem **1a** (140 mg, 53%), dann eine zweite, ebenfalls gelbe Fraktion mit **3a**. Diese wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in 3 ml Pentan aufgenommen und die Lösung gekühlt. Bei –78°C erhält man 150 mg (45% absolut bzw. 96% bez. auf umgesetztes **1a**) gelbe Kristalle von **3a**, Schmp. 38°C, $R_f = 0.5$ in Petrolether/Dichlormethan (3:1). — ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 6.82 (s, 1H, 2-H), 4.78 und 3.73 (je q, je 2H, je OCH₂), 1.98 (s, 3H, CH₃), 1.33 und 1.13 (je t, je 3H, je CH₃, Et). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 319.9 (Cr=C), 223.7 und 218.0 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 162.8 (C-3), 120.7 (C-2), 76.1 und 65.2 (je OCH₂), 23.3 (C-4), 15.4 und 14.3 (je CH₃, Et). — IR (Pentan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu} = 2056.1$ (21), 1938.5 (100) [ν (C≡O)]; IR (KBr): 1640 [ν (C=C)]. — FD-MS: m/z (%) = 334 [M⁺].

C₁₃H₁₄CrO₇ (334.3) Ber. C 46.72 H 4.22 Gef. C 46.94 H 4.17

Pentacarbonyl[(2E)-1,3-diethoxybutenyliden]wolfram (3b): Zu 264 mg (1.00 mmol) **1b** in 4 ml trockenem Ether gibt man bei 0°C in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 280 mg (4.00 mmol) **2**. Nach 24 h bei 4°C wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in Petrolether aufgenommen und der gesamte Ansatz an Kieselgel chromatographiert (Säule 30 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether eine gelbe Fraktion mit nicht-umgesetztem **1b** (150 mg, 38%), dann eine zweite, gelbe Fraktion mit **3b**. Diese wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in 3 ml Pentan aufgenommen und liefert beim Kühlen (–78°C) gelbe Kristalle von **3b** (275 mg, 59% absolut bzw. 95% bez. auf umgesetztes **1b**), Schmp. 43°C, $R_f = 0.5$ in Petrolether/Dichlormethan (3:1). — ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 6.81 (s, 1H, 2-H), 4.63 und 3.74 (je q, je 2H, je OCH₂), 2.00 (s, 3H, CH₃), 1.36 und 1.18 (je t, je 3H, je CH₃, Et). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 295.2 [W=C, ¹J(¹⁸³W–¹³C) = 98.5 Hz], 203.4 und 198.8 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)₅, ¹J(¹⁸³W–¹³C) = 122.2 und 122.7 Hz], 165.8 (C-3), 123.7 (C-2), 79.0 und 65.4 (je OCH₂), 23.7 (C-4), 15.4 und 14.4 (je CH₃, Et). — IR (Pentan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu} = 2063.8$ (20), 1936.5 (100) [ν (C≡O)]; IR (KBr): 1641 [ν (C=C)]. — MS (70 eV): m/z ¹⁸⁴W (%) = 466 (4), 438 (2), 410 (4), 382 (3), 354 (4), 326 (7), 57 (100).

C₁₃H₁₄O₇W (466.1) Ber. C 33.50 H 3.03 Gef. C 33.56 H 3.03

Pentacarbonyl[(2E)/(2Z)-1,3-diethoxy-3-phenylpropenyliden]chrom [(E)- und (Z)-3c]: Zu 326 mg (1.00 mmol) **1c** in 4 ml trockenem Ether gibt man bei 0°C in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 280 mg (4.00 mmol) **2**. Nach 24 h bei 4°C wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in Petrolether aufgenommen und der gesamte Ansatz an Kieselgel chromatographiert (Säule 30 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether eine rote Fraktion mit nicht-umgesetztem **1c** (70 mg, 27%), dann eine zweite, ebenfalls rote Fraktion mit **3c**. Diese wird eingedampft (20°C, 20 Torr) und in 3 ml Pentan aufgenommen. Daraus erhält man bei –78°C laut ¹H-NMR-Spektrum ein 1:10-Gemisch von (Z)-**3c** und (E)-**3c** (140 mg, 35% absolut bzw. 48% bez. auf umgesetztes **1c**), rote Kristalle, Schmp. 60°C,

$R_f = 0.56$ in Petrolether/Dichlormethan (3:1). Das Gemisch wurde nicht getrennt.

[(E)-**3c**]: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 7.16–7.04 (5H, m, C₆H₅), 6.90 (1H, s, 2-H), 4.39 und 3.71 (je 2H, je q, je OCH₂), 1.05 und 0.57 (je 3H, je t, je CH₃, Et). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 324.1 (Cr=C), 223.8 und 217.9 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 159.7 (C-3), 137.3 (*i*-C, C₆H₅); 129.5, 128.9, 128.0 (1:2:2, C-2 bis -6, C₆H₅), 121.0 (C-2), 75.5 und 65.8 (je OCH₂), 14.4 und 13.9 (je CH₃, Et). — IR (Pentan), [(E)- und (Z)-**3c**], cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu} = 2056.1$ (21), 1940.4 (100) [ν (C≡O)]; IR (KBr): 1608 [ν (C=C)]. — MS (70 eV) [(E)- und (Z)-**3c**]: m/z (%) = 396 (12) [M⁺], 368 (6), 340 (11), 312 (16), 284 (17), 256 (20), 199 (23), 184 (38), 52 (100).

[(Z)-**3c**]: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 7.15–7.04 (5H, m, C₆H₅), 6.82 (1H, s, 2-H), 4.65 und 3.58 (je 2H, je q, je OCH₂), 1.30 und 1.05 (3H, je t, je CH₃, Et).

C₁₈H₁₆CrO₇ (396.3) Ber. C 54.55 H 4.07 Gef. C 55.15 H 4.28

Pentacarbonyl[(2E)/(2Z)-1,3-diethoxy-3-phenylpropenyliden]wolfram [(E)- und (Z)-3d]: Zu 458 mg (1.00 mmol) **1d** in 4 ml trockenem Ether gibt man bei 0°C in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß 140 mg (2.00 mmol) **2**. Nach 24 h bei 4°C wird eingedampft (20°C, 20 Torr), in Petrolether aufgenommen und der gesamte Ansatz an Kieselgel chromatographiert (Säule 30 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether nicht-umgesetztes **1d** (140 mg, 31%), dann eine zweite, rote Fraktion. Diese wird eingedampft (20°C, 20 Torr) und in 3 ml Pentan aufgenommen. Daraus erhält man bei –78°C ein 10:1-Gemisch von (E)- und (Z)-**3d** (290 mg, 55% absolut bzw. 80% bez. auf umgesetztes **1d**, rote Kristalle, Schmp. 82°C, $R_f = 0.56$ in Petrolether/Dichlormethan 3:1). Das Gemisch wurde nicht getrennt.

[(E)-**3d**]: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 7.15–7.05 (5H, m, C₆H₅), 6.85 (1H, s, 2-H), 4.26 und 3.78 (je 2H, je q, je OCH₂), 1.14 und 0.63 (je 3H, je t, je CH₃, Et). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 297.5 (W=C), 203.3 und 198.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)₅, ¹J(¹⁸³W–¹³C) = 120.6 und 127.5 Hz], 162.8 (C-3), 137.0 (*i*-C, C₆H₅); 129.4, 128.7, 127.7 (1:2:2, C-2 bis -6 C₆H₅), 123.8 (C-2), 77.9 und 65.7 (je OCH₂), 14.2 und 13.6 (je CH₃, Et). — IR (Pentan), [(E)- und (Z)-**3d**], cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu} = 2063.8$ (24), 1938.5 (100) [ν (C≡O)]; IR (KBr): 1607 [ν (C=C)]. — MS (70 eV), [(E)- und (Z)-**3d**], m/z ¹⁸⁴W (%) = 528 (21) [M⁺], 500 (9), 472 (20), 444 (31), 416 (24), 388 (28), 69 (100).

[(Z)-**3d**]: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 7.15–7.05 (5H, m, C₆H₅), 6.88 (1H, s, 2-H), 4.67 und 3.67 (je 2H, je q, je OCH₂), 1.37 und 1.14 (3H, je t, je CH₃, Et). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = [W=C und W(CO)₅, Signale nicht lokalisiert], 158.8 (C-3), 134.8 (*i*-C, C₆H₅); 130.6, 128.6, 128.4, (1:2:2, C-2 bis 6 C₆H₅), 123.7 (C-2), 78.7 und 68.9 (je OCH₂), 15.3 und 14.9 (je CH₃, Et).

C₁₈H₁₆O₇W (528.2) Ber. C 40.93 H 3.05 Gef. C 41.13 H 3.09

Pentacarbonyl(3,5-diethoxy-1,5-dihydro-1-methyl-5-phenyl-2H-pyrrol-2-yliden)wolfram (6a): Zu 264 mg (0.50 mmol) (E)/(Z)-**3d** in Petrolether gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß langsam 25 mg (0.60 mmol) **4a**. Der Reaktionsansatz färbt sich langsam dunkel und wird nach 24 h an Kieselgel chromatographiert (Säule 15 × 2 cm). Mit Petrolether/Aceton (20:1) eluiert man eine gelbe Fraktion mit **6a**, die eingedampft (20°C, 20 Torr) und in Pentan aufgenommen wird. Bei –78°C erhält man daraus gelbe Kristalle von **6a** (200 mg, 70%), Schmp. 108°C Zers., $R_f = 0.5$ in Petrolether/Dichlormethan (3:1). — ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 7.25 (5H, m, C₆H₅), 4.91 (1H, s, 4-H), 3.66 (2H, m, diastereotope 3-OCH₂), 3.34 und 2.97 (je 1H, je dq, ²J = 9 Hz, ³J = 7, diastereotope 5-OCH₂), 3.08 (3H, s, NCH₃), 1.33 und 1.19 (je 3H,

je t, je CH₃, Et). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 243.4 (W=C), 203.2 und 198.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)₅], 162.3 (C-3), 135.3 (*i*-C, C₆H₅); 129.2, 129.1, 125.6 (2:1:2, C-2 bis -6 C₆H₅), 106.7 (C-5), 104.5 (C-4), 66.7 und 59.7 (je OCH₂), 36.9 (NCH₃), 15.4 und 14.3 (je CH₃, Et). — IR (Pentan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2063.8 (16), 1942.3 (70), 1932.7 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 1621 [ν(C=C)]. — MS (70 eV): *m/z* ¹⁸⁴W (%) = 569 (30) [M⁺], 541 (28), 513 (34), 485 (12), 457 (10), 429 (12), 244 (28), 57 (100).

C₂₀H₁₉NO₇W (569.2) Ber. C 42.20 H 3.36 N 2.46
Gef. C 41.90 H 3.48 N 2.49

Pentacarbonyl(1-cyclohexyl-3,5-diethoxy-1,5-dihydro-5-phenyl-2H-pyrrol-2-yliden)wolfram (6b) und *Pentacarbonyl(cyclohexylisocyanid)wolfram (8, R¹ = c-C₆H₁₁)*: Zu 264 mg (0.50 mmol) (*E*)/(*Z*)-**3d** in 2 ml Petrolether gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß bei 0°C langsam 65 mg (0.60 mmol) **4b**. Der Ansatz färbt sich bei 20°C langsam dunkel und wird nach 24 h an Kieselgel chromatographiert (Säule 15 × 2 cm). Mit Petrolether/Aceton (96:4) eluiert man eine gelbe Fraktion, die eingedampft (20°C, 20 Torr) und in Pentan aufgenommen wird. Daraus erhält man 200 mg eines 3:2-Gemisches (laut ¹H-NMR-Spektrum) aus **6b** (43%, R_f = 0.6 in Petrolether/Dichlormethan 3:1) und **8b** (30%, R_f = 0.8 in Petrolether/Dichlormethan 3:1).

6b: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 7.2–7.05 (5H, m, C₆H₅), 4.86 (1H, m, *c*-C₆H₁₁), 4.82 (1H, s, 4-H), 3.61 (2H, q, 3-OCH₂), 3.42 und 3.17 (je 1H, je dq, ²J = 9 Hz, ³J = 7, diastereotope 5-OCH₂), 2.1–0.7 (10H, m, 5 CH₂, Cyclohexyl), 1.33 und 1.21 (je 3H, je t, je CH₃, Et). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 244.1 [W=C, ¹J(¹⁸³W–¹³C) = 92.9 Hz], 203.8 und 198.5 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)₅, ¹J(¹⁸³W–¹³C) = 125.1 und 127.1 Hz], 160.8 (C-3), 136.6 (*i*-C, C₆H₅); 128.8, 128.6, 126.1 (2:1:2, C-2 bis -6, C₆H₅), 107.8 (C-4), 107.7 (C-5); 69.9, 66.8, 60.8 (*c*-C₆H₁₁, 2 OCH₂); 32.7, 26.6, 23.1 (2:2:1, C₆H₁₁), 15.2 und 14.2 (je CH₃, Et). — MS (70 eV): *m/z* ¹⁸⁴W (%) = 637 (14) [M⁺], 609 (14), 581 (10), 553 (24), 525 (38), 69 (100).

8b: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 3.35 (1H, m, *c*-C₆H₁₁), 2.1–0.7 (10H, m, 5 CH₂, Cyclohexyl). — ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 196.5 und 194.7 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO)₅, ¹J(¹⁸³W–¹³C) = 127.7 Hz], 143.6 [breit, W(C=NC₆H₁₁)], 54.6 (*c*-C₆H₁₁); 32.1, 25.2, 23.1 (2:2:1, C₆H₁₁). — IR (Pentan), **6d'**/**8b**, cm⁻¹ (%): ν̄ = 2063.6 (19), 1973.2 (8), 1953.9 (8), 1938.5 (77), 1928.5 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 1628 [ν(C=C)]. — MS (70 eV): *m/z* ¹⁸⁴W (%) = 433 (11) [M⁺], 377 (12), 349 (10), 321 (12), 293 (12), 55 (100).

Pentacarbonyl(1-cyclohexyl-3,5-diethoxy-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-yliden)chrom (11): Zu 107 mg (0.33 mmol) (*E*)-**10**¹¹ in 0.5 ml C₆D₆ gibt man in einem „Aromaröhrchen“ bei 0°C langsam 36 mg (0.33 mmol) **4b**. Der Reaktionsansatz färbt sich bei 20°C langsam dunkel. Nach 24 h wird zentrifugiert. Das ¹H-NMR-Spektrum der Lösung zeigt ein ca. 1:20-Gemisch aus (*E*)-**10** und **11**. Bei der Chromatographie an Kieselgel (Säule 15 × 2 cm) isoliert man mit Petrolether/Dichlormethan (3:1) eine gelbe Fraktion mit **11**. Diese wird eingedampft (20°C, 200 Torr) und in Pentan aufgenommen. Bei –78°C gelbe Kristalle von **11** (95 mg, 67%, Schmp. 82°C, R_f = 0.5 in Petrolether/Dichlormethan 3:1). — ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1:3): δ = 5.36 (1H, d, ³J = 1.7 Hz, 4-H), 4.79 (1H, m, *c*-C₆H₁₁), 4.70 (1H, d, ³J = 1.7 Hz, 5-H), 3.60 (2H, q, 3-OCH₂), 3.15 und 2.93 (je 1H, je dq, ²J = 9 Hz, ¹J = 7, diastereotope 5-OCH₂), 2.0–0.85 (10H, m, 5 CH₂, Cyclohexyl), 1.34 und 1.02 (je 3H, je t, CH₃, Et). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 262.5 (Cr=C), 224.8 und 218.6 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 161.3 (C-3); 98.2, 95.0 (C-4,5); 66.3 (OCH₂), 65.6 (*c*-C₆H₁₁), 59.2 (OCH₂); 33.4, 31.8, 26.0, 24.7 (*c*-C₆H₁₁), 14.5 und 13.9 (je CH₃, Et). — IR (Pentan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2056.1 (20), 1977.0

(10), 1940.4 (80), 1930.7 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 1620.2 [ν(C=C)].

C₁₉H₂₃CrNO₇ (429.4) Ber. C 53.15 H 5.40 N 3.26
Gef. C 53.04 H 5.32 N 3.27

Pentacarbonyl(3-ethoxy-1,6-dimethyl-7-oxo-1,6-diazaspiro[4.4]non-3-en-2-yliden)chrom (spiro-14a) und *cis-Tetracarbonyl[(2E)-1-ethoxy-2-(1-methyl-5-oxo-2-pyrrolidinyli)ethyli)den](methylisocyanid)chrom (15a)*: Zu 120 mg (0.33 mmol) (*E*)-**13** in 2 ml C₆D₆ gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß langsam 14 mg (0.33 mmol) **4a**. Man fügt 3 mg Hexamethylbenzol als internen Standard zu. Nach 4 d bei 20°C wird zentrifugiert und die Lösung anhand von ¹H-NMR-Spektren untersucht. Man beobachtet ein Gemisch (*E*)-**13**:**4a**:*spiro-14a*:**15a** im Verhältnis 19:19:46:6 bezogen auf Hexamethylbenzol. Bei der Chromatographie an Kieselgel (Säule 10 × 2 cm) werden (*E*)-**13** und **15a** mit Dichlormethan eluiert, *spiro-14a* (R_f = 0.3 in Dichlormethan/Ether 1:1) zersetzt sich an Kieselgel relativ rasch (isolierte Ausb. 30 mg, 23%, gelbe Kristalle, Schmp. 137°C, Zers.). Unter energiereicheren Reaktionsbedingungen (70°C, 5 h) erhält man nur **15a** (70 mg, 57%, Schmp. 110°C).

spiro-14a: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.13 (1H, s, 4-H), 3.43 (2H, q, OCH₂), 2.95 und 2.04 (je 3H, je s, je NCH₃), 2.1–1.4 (4H, m, diastereotope 8-H₂ und 9-H₂), 1.25 (3H, t, CH₃, Et). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 262.5 (Cr=C), 224.3 und 218.5 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 176.6 (C=O), 160.6 (C-3), 103.1 (C-4), 95.4 (C-5), 66.7 (OCH₂), 34.5 und 23.9 (je NCH₃), 28.7 und 25.5 (C-8 und C-9), 13.9 (CH₃, Et). — IR (Dichlormethan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2058.0 (20), 1932.7 (100) [ν(C≡O)]; 1701.2 (18) [ν(C=O)]; IR (KBr): 1703.1, 1697.4 [ν(C=O)], 1620.2 [ν(C=C)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 400 (16) [M⁺], 372 (12), 344 (12), 316 (14), 288 (16), 260 (25), 224 (24), 57 (100).

C₁₆H₁₆CrN₂O₇ (400.3) Ber. C 48.01 H 4.03 N 7.00
Gef. C 48.20 H 4.25 N 7.00

15a: ¹H-NMR (CD₃COCD₃): δ = 7.09 (1H, s, 2-H), 5.08 (2H, q, OCH₂), 3.51 und 3.05 (je 3H, je s, je NCH₃), 3.16 und 2.54 (je 2H, je „t“ breit, je CH₂ Ring), 1.62 (3H, t, CH₃, Et). — ¹³C-NMR (CD₃COCD₃): δ = 324.4 (Cr=C); 230.0, 224.6, 221.4 [1:1:2, Cr(CO)₄], 178.2 (C=O), 166.7 [breit, Cr(C=NMe)], 150.2 (C-3), 119.7 (C-2), 75.7 (OCH₂), 30 (breit, NCH₃), 28.2 und 28.0 (je CH₂ Ring), 27.2 (NCH₃), 15.9 (CH₃, Et). — IR (Dichlormethan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2160.3 (30) (C≡N), 2004.0 (73), 1899.9 (100) [ν(=O)], 1735.9 (25) [ν(C=O)]; IR (KBr): 2173.8 [ν(C≡N)], 1741.7 [ν(C=O)], 1622.1 [ν(C=C)]. — MS (70 eV): *m/z*(%) = 372 (0.6) [M⁺], **344** (1), 316 (0.1), 288 (1.2), 260 (6), 219 (9), 167 (8), 52 (100).

C₁₅H₁₆CrN₂O₆ (372.3) Ber. C 48.39 H 4.33 N 7.52
Gef. C 47.98 H 4.25 N 7.36

Pentacarbonyl[(1-cyclohexyl-3-ethoxy-6-methyl-7-oxo)-1,6-diazaspiro[4.4]non-3-en-2-yliden]chrom (spiro-14b): Zu 120 mg (0.33 mmol) (*E*)-**13** in 4 ml Pentan gibt man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß langsam 36 mg (0.33 mmol) **4b**. Der Reaktionsansatz färbt sich langsam dunkel. Man zentrifugiert nach 24 h und gewinnt aus der klaren Lösung bei –78°C gelbe Kristalle von *spiro-14b* (100 mg, 65%), Schmp. 162°C (Zers), R_f = 0.4 in Dichlormethan/Ether (1:1). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.32 (1H, m, *c*-C₆H₁₁), 4.97 (1H, s, 4-H), 3.96 (2H, q, OCH₂), 2.52–2.45 (4H, m, breit, 9- und 8-CH₂), 2.50 (3H, s, NCH₃), 2.2–1.2 (10H, breit, 5 CH₂, C₆H₁₁), 1.52 (3H, t, CH₃, Et). — IR (Dichlormethan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2056.1 (26), 1979.0 (8), 1930.7 (100), [ν(C≡O)]; 1703.1 (14) [ν(C=O)]; IR (KBr): 1708.9 [ν(C=O)], 1637.6 [ν(C=C)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 468 (1) [M⁺], 440 (1), 412 (1), 384 (2), 356 (10), 328 (39), 193 (28), 165 (55), 55 (100).

CAS-Registry-Nummern

1a: 25879-46-3 / 1b: 38669-69-1 / 1c: 26160-57-6 / 1d: 36834-98-7 /
 2: 927-80-0 / 3a: 128899-57-0 / 3b: 128899-58-1 / (E)-3c: 128822-
 63-9 / (Z)-3c: 128899-59-2 / (E)-3d: 128822-64-0 / (Z)-3d: 128899-
 60-5 / 4a: 593-75-9 / 4b: 931-53-3 / 6a: 128822-65-1 / 6b: 128822-
 66-2 / 8b: 15603-77-7 / (E)-10: 123624-13-5 / 11: 128822-67-3 / (E)-
 13: 126123-73-7 / spiro-14a: 128822-68-4 / spiro-14b: 128822-69-5 /
 15a: 128842-64-8

¹⁾ 49. Mitteilung: R. Aumann, H. Heinen, *J. Organomet. Chem.* **391** (1990) C7.

²⁾ Übersicht: K.-H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.

³⁾ Neure Übersichtartikel: K.-H. Dötz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 587; K.-H. Dötz, M. Popall und G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **334** (1987) 57; K. S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brandsvold, K. L. Faron, C. A. Challener, C. Hyldahl, W. D. Wulff, *ibid.* **334** (1987) 9.

⁴⁾ ^{4a)} M. A. McGuire, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5538. — ^{4b)} M. Audouin, S. Blandinières, A. Parlier, H. Rudler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 23. — ^{4c)} K.-H. Dötz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3597; K.-H. Dötz, B. Fügen-Köster, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **182** (1979) 489. — ^{4d)} M. F. Sempelhack, Jaiwook Park, *Organometallics* **5** (1986) 2550. — ^{4e)} B. Denise, A. Parlier, H. Rudler, J. Vaissermann, J. C. Daran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1303. — ^{4f)} K.-H. Dötz, H.-G. Erben, K. Harms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 692; K.-H. Dötz, D. Grotjahn, K. Harms, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1384. — ^{4g)} W. D.

Wulff, V. Dragisich, J. C. Huffman, R. W. Kaesler, D. C. Yang, *Organometallics* **8** (1989) 2196. — ^{4h)} L. S. Hegedus, L. M. Schultze, J. Montgomery, *Organometallics* **8** (1989) 2189; L. S. Hegedus, D. B. Miller, Jr., *J. Org. Chem.* **54** (1989) 1241. — ⁴ⁱ⁾ Review: N. E. Schore, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1081. — ^{4k)} R. Aumann, H. Heinen, E. Kuckert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 978.

⁵⁾ Neuerer Übersichtartikel: R. Aumann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1456.

⁶⁾ R. Aumann, E. Kuckert, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1939.

⁷⁾ R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, unveröffentlicht.

⁸⁾ R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger, R. Goddard, K. Angermund, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1475.

⁹⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3801.

¹⁰⁾ Vgl. K.-H. Dötz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 573, und zwar 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 586; C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7282.

¹¹⁾ ^{11a)} R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **123** (1990) 611. — ^{11b)} R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **122** (1989) 365.

¹²⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1139.

¹³⁾ ^{13a)} R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 605. — ^{13b)} R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 599.

¹⁴⁾ R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1847.

¹⁵⁾ Darstellungsverfahren und einige bisher bekannte Reaktionsmuster von 1-Metalla-1,3-dienen sind in Lit.^{11a,14)} zusammengefaßt.

¹⁶⁾ R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101** (1968) 954.

¹⁷⁾ G. Elington, E. R. Jones, B. L. Shaw, M. C. Whiting *J. Chem. Soc.* **1954**, 1860.

[188/90]