

5-Aza-1-metalla-1,3,5-triene von Chrom und Wolfram sowie deren Cyclisierung zu 2H-Pyrrol-Komplexen

Rudolf Aumann^{a*}, Heinrich Heinen^a, Richard Goddard^b und Carl Krüger^b

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster^a,
Orléans-Ring 23, W-4400 Münster,

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Lembkestraße 5, W-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 4. Juli 1991

Key Words: Aminocarbene complexes, of chromium and tungsten / 3-Aza-1-metalla-1,3-dienes, of chromium and tungsten / 5-Aza-1-metalla-1,3,5-trienes, cyclization to 2H-pyrroles / 2H-Pyrrole complexes, of chromium and tungsten / Pyrroles, syntheses by metal-induced [3 + 2] cycloaddition reactions

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 55¹⁾. – 5-Aza-1-metalla-1,3,5-trienes of Chromium and Tungsten, and Their Cyclization to 2H-Pyrrole Complexes

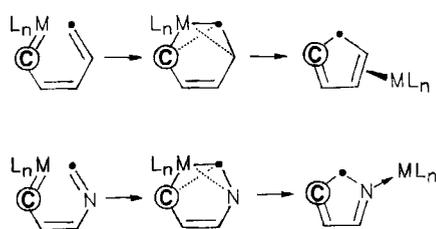
5-Aza-1-metalla-1,3,5-trienes **5** and **6** [$L_nM=C-C=C-N=C$, **a**: $L_nM = Cr(CO)_5$, **b**: $W(CO)_5$] are obtained in two steps from aminocarbene complexes **1** [$L_nM=C(NH_2)Ph$, **a**: $L_nM = Cr(CO)_5$, **b**: $W(CO)_5$]. The first step involves the condensation of **1** with benzaldehyde (**2**) in the presence of $TiCl_4/Et_3N$ to give 3-aza-1-metalla-1,3-dienes **3** ($L_nM=C-N=C$). **3** adds to

the 1-aminoalkyne **4** to give **5** and **6** by a chain extension of two carbon atoms. The *trans* isomers **5** are formed as the major products and are stable both in the solid state and in solution. The *cis* isomers **6** undergo a novel-type cyclization to give 2H-pyrrole complexes **8**. Triene **5b** was characterized by an X-ray analysis.

Wir berichteten kürzlich über die Darstellung von 1-Metalla-1,3,5-trienen²⁾ $L_nM=C-C=C-C=C$ [$L_nM = Cr(CO)_5$, $W(CO)_5$] durch Addition von Alkinen^{3a)} an 1-Metalla-1,3-diene³⁾ $L_nM=C-C=C$ sowie über die Cyclisierung dieser Verbindungen zu Cyclopentadien-Komplexen^{1,3d)}. 1-Metalla-1,3,5-triene von Chrom und Wolfram lassen sich in Substanz isolieren und bilden unterschiedliche Stereoisomere mit („offener“) *trans*- bzw. („geschlossener“) *cis*-Konfiguration. Letztere sind jedoch nur in kristallinem Zustand beständig und cyclisieren in Lösung (bei 20°C langsam) zu Cyclopentadien-Komplexen¹⁾. Erstere hingegen sind auch in Lösung stabil, da die geometrischen Voraussetzungen für einen Ringschluß nicht erfüllt sind.

Wir haben die Untersuchungen an 1-Metalla-1,3,5-trienen jetzt auf (die Stickstoff-analogen) 5-Aza-1-metalla-1,3,5-triene ausgedehnt und berichten hier erstmals über deren Darstellung und Eigenschaften sowie über Studien zur Cyclisierung solcher Verbindungen zu 2H-Pyrrol-Komplexen.

Schema 1. 1-Metalla-1,3,5-trien/Cyclopentadien-Umwandlung¹⁾ im Vergleich zur 5-Aza-1-metalla-1,3,5-trien/2H-Pyrrol-Umwandlung



Die Darstellung von 5-Aza-1-metalla-1,3,5-trienen $L_nM=C-C=C-N=C$ gelingt in zwei Stufen. Dazu werden die Aminocarbene-Komplexe **1a, b** zunächst mit Benzaldehyd (**2**) unter Verwendung von $POCl_3/Et_3N$ ⁴⁾ bzw. (besser) von $TiCl_4/Et_3N$ zu 2-Aza-allenyl-Komplexen **3** kondensiert⁴⁾ (Schema 2). Die Kondensationsprodukte sind stark polarisiert und weisen eine Allen-artige, nahezu lineare CNC-Liganden-Konfiguration⁴⁾ auf, die durch Schreibweise **3** (anstelle von **3'**) adäquat wiedergegeben wird. Eine „Kettenverlängerung“ der 3-Aza-1-metalla-1,3-diene **3/3'** um zwei Kohlenstoffatome zu 5-Aza-1-metalla-1,3,5-trienen $L_nM=C-C=C-N=C$ läßt sich durch die Insertion einer Alkin-Einheit in die $M=C$ -Bindung³⁾ erreichen.

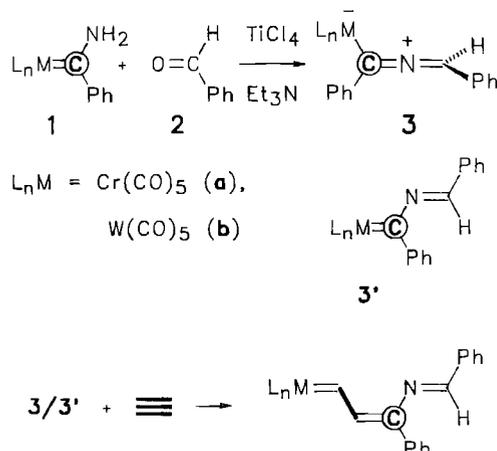
Reaktionen von 2-Aza-allenyl-Komplexen mit Alkinen sind in letzter Zeit mehrfach beschrieben worden⁵⁾. Sie ergaben unterschiedliche Produkte, wie Pyrrole^{5a-d)}, 3-Hydroxypyridine^{5a,b)}, 2-Hydroxypyrrole^{5b)} und Indene^{5d,e)}.

5-Aza-1-metalla-1,3,5-triene wurden als Vorstufen von Pyrrolen^{5a,b)} postuliert. Wir haben solche Verbindungen jetzt erstmals isoliert und strukturell sowie bezüglich ihrer prinzipiellen Reaktionsmuster charakterisiert.

2-Aza-allenyl-Komplexe **3a, b** reagieren mit dem 1-Aminopropin **4** bereits unter recht milden Bedingungen (20°C, 0,5–1 h) und liefern die Verbindungen **5–9** (Schema 3), die chromatographisch getrennt und spektroskopisch bzw. kristallographisch analysiert wurden.

Die Reaktion verläuft bei Wolfram einheitlicher als bei Chrom. Aus dem Wolfram-Komplex **3b** erhält man das 5-

Schema 2. Gewinnung von 2-Aza-allenyl-Komplexen **3** (= 3-Aza-1-metalla-1,3-dienen **3'**) durch Kondensation von Aminocarben-Komplexen **1** mit Benzaldehyd (**2**) sowie Prinzip der Kettenverlängerung von 3-Aza-1-metalla-1,3-dienen $L_nM=C-N=C$ **3'** zu 5-Aza-1-metalla-1,3,5-trienen $L_nM=C-C=C-N=C$ durch Insertion einer Alkin-Einheit in die $M=C$ -Bindung



Aza-1-wolframa-1,3,5-trien **5b** mit 82% Ausbeute; aus dem Chrom-Komplex **3a** hingegen bilden sich neben dem 5-Aza-1-chroma-1,3,5-trien **5a** größere Anteile eines 1,3-Bis(amino)indols **7**.

Einblick in den Reaktionsablauf gewähren auch die Strukturen der Nebenprodukte **6**, **8** und **9**. Ein *cis*-Trien **6** konnte zwar bei Wolfram, nicht jedoch bei Chrom isoliert werden. Da jedoch bei Chrom die Anteile an Pyrrol-Derivaten **8**, **9** höher sind als bei Wolfram, liegt die Annahme nahe, daß die Pyrrol-Derivate aus den *cis*-Trienen hervorgegangen sind.

In einem Schlüsselexperiment konnten wir anhand von 1H -NMR-Messungen in C_6D_6 zeigen, daß **6b** bei $20^\circ C$ in 2–3 h zu **8b** cyclisiert. Diese Beobachtung befindet sich in Einklang mit Studien zur Cyclisierung von 1-Wolframa-1,3,5-trienen^{1,2} und bietet gleichzeitig eine Erklärung dafür, warum die Anteile an **6b** im Produktgemisch u. a. von den Reaktionsbedingungen und der Aufarbeitung abhängen (s. Exp. Teil).

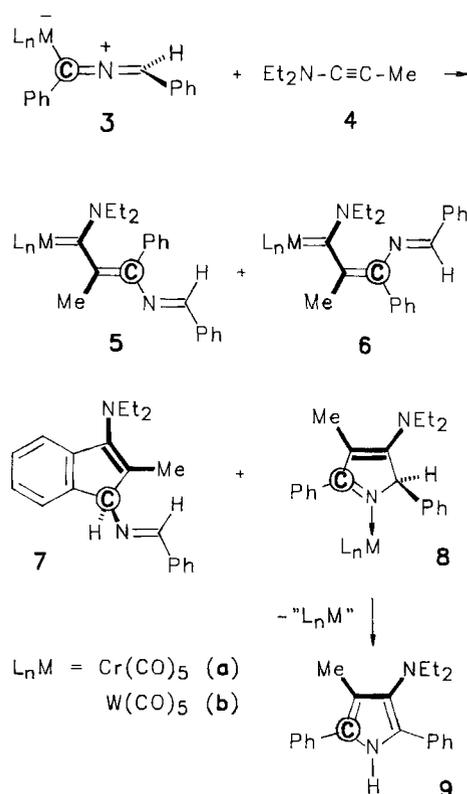
6b weist die für den Ringschluß (Schemata 1 und 4) erforderliche („geschlossene“) *cis*-Konfiguration auf. Dies gilt jedoch nicht für **5b**. Lösungen von **5b** sind daher unter vergleichbaren Bedingungen stabiler als die von **6b**. Da **5b** bei $20^\circ C$ nicht zum Inden-Derivat **7'** umlagert (Schema 4), kann (das bei $20^\circ C$ isolierte) **7** kein Folgeprodukt dieser Verbindung sein und leitet sich daher von einer Vorstufe ab.

Überlegungen zum Reaktionsablauf

Zur Deutung von Produkten und Produktverhältnissen in Schema 3 postulieren wir die Bildung polarer 1:1-Addukte **A** und **B** aus **3** und **4** (Schema 5)^{3a)}, von denen **A** durch elektrostatische Effekte deutlich begünstigt sein sollte.

Von **A** lassen sich formal die Hauptprodukte **5** und **7** durch 1,3-Verschiebung der Metallreste L_nM zum zentralen Kohlenstoffatom der Keteniminium-Gruppe [Reaktions-

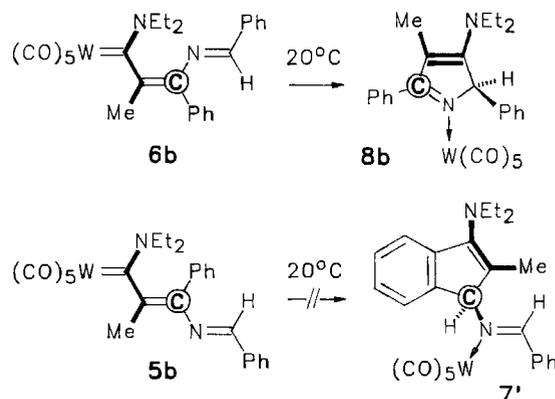
Schema 3. 5-Aza-1-metalla-1,3,5-triene **5**, **6** sowie deren Folgeprodukte **8**, **9** und Nebenprodukt **7** bei der Addition des Alkins **4** an das 3-Aza-1-metalla-1,3-dien **3**



5a:6a:7:8a:9 = 34: 0:33:10:16 (%)

5b:6b:7:8b:9 = 82: 3:10: 3: 0 (%)

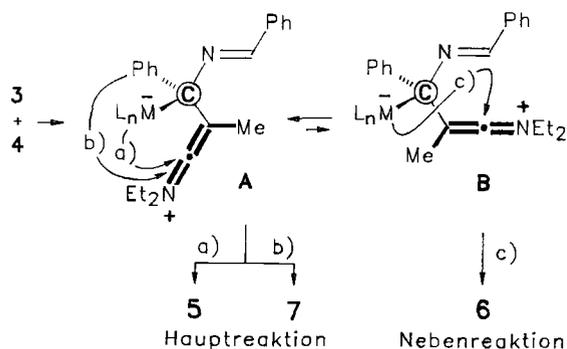
Schema 4. Thermisches Verhalten von „offenen“ *trans*- und „geschlossenen“ *cis*-5-Aza-1-wolframa-1,3,5-trienen **5b** bzw. **6b**



weg a)] bzw. durch Ringschluß unter *ortho*-Angriff an der Phenylgruppe [Reaktionsweg b)] ableiten. Zur Bildung von *cis*-Trienen **6** muß die auf Grund des hohen Dipolmoments energetisch ungünstige Konformation **B** [Reaktionsweg c)] durchlaufen werden. Dadurch werden diese Reaktionen deutlich verlangsamt, wie die niedrigen Ausbeuten an **6**, **8** und **9** zeigen. Mit unpolaren Alkinen hingegen liefert **3** wesentlich höhere Anteile an Pyrrol-Derivaten³⁾ als speziell mit

4. Unseres Erachtens bestehen dabei jedoch keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede.

Schema 5. Vorstellungen zur Bildungsweise von Haupt- und Nebenprodukten bei der Addition von 3 an 4 über polare Primäraddukte A und B

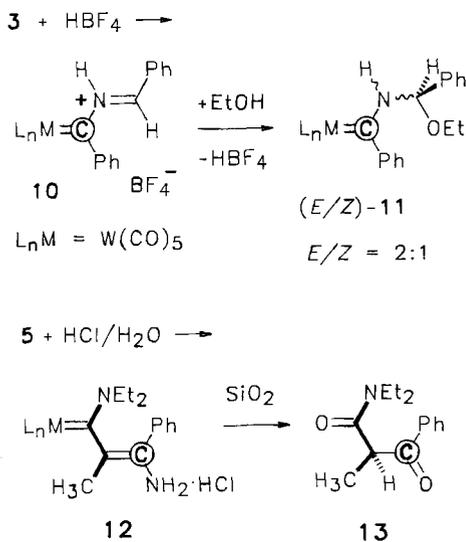


Untersuchungen zur nucleophilen Addition an 3 und 5

Die in Schema 3 angegebenen Produkte können formal durch einen (nucleophilen) Primärangriff des Alkins 4 ausschließlich am Carben-Kohlenstoffatom der 3-Aza-1-metalla-1,3-diene 3 erhalten werden. Somit reagiert das Alkin 4 mit 3-Aza-1-metalla-1,3-dienen 3 anders als mit 1-Metalla-1,3-dienen. Letztere addieren 4 (in Konkurrenz) sowohl am Carben- als auch am terminalen Kohlenstoffatom der 1,3-Dien-Einheit²⁾.

Im Gegensatz zu Alkinen kann man an die N=C-Bindung von 3 jedoch protische Nucleophile anlagern. Dazu bedarf es allerdings der sauren Katalyse. So liefert 3 mit Tetrafluoroborsäure ein (violett)es Iminium-Salz 10, das mit Ethanol ein stabiles 2:1-(E/Z)-Gemisch aus Aminocarben-Komplexen 11 ergibt⁶⁾. Nach gleichem Muster wie die Addition von Ethanol an die N=C-Bindung von 3 erfolgt die

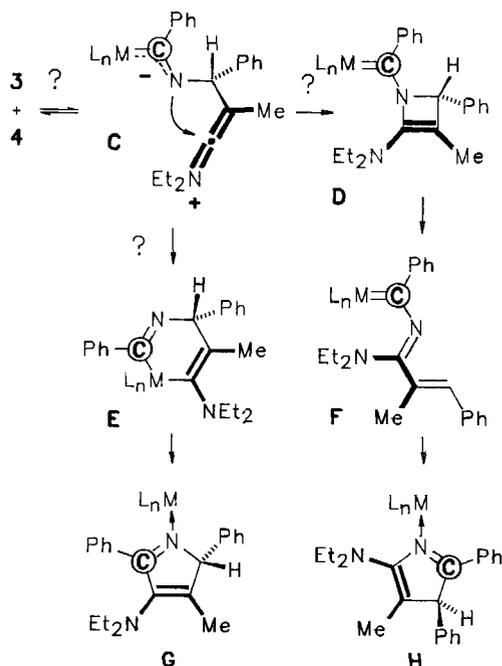
Schema 6. Addition protischer Nucleophile an die N=C-Bindung von 3 (bzw. von 5) unter Bildung von Aminocarben-Komplexen 11 (bzw. 12)



Hydrolyse der N=C-Bindung von 5. Bei Einwirkung von Salzsäure auf 5 erhält man in hohen Ausbeuten ein Salz 12, das sich leicht isolieren läßt und an Kieselgel und Luft langsam zum Säureamid 13 „verwittert“ (Schema 6).

Da die in Schema 6 angegebenen Umwandlungen über Iminium-Salze verlaufen, sind sie als Modellreaktionen für die Addition von 4 an 3 (Schema 3) nicht besonders aussagekräftig. Andererseits kann man leicht sehen (Schema 7), daß bei der Addition von 4 an die N=C-Bindung von 3 voraussichtlich Pyrrole G bzw. H mit anderem Substitutionsmuster entstünden, als tatsächlich beobachtet wird.

Schema 7. Überlegungen zum Verlauf der Addition von 4 an der N=C-Einheit von 3



Kristallstruktur-Analyse von 5b

Die Struktur des Wolframcarbenkomplexes 5b im festen Zustand wurde durch eine Kristallstrukturanalyse ermittelt. Die Geometrie des $\text{W}(\text{CO})_5\text{C}(\text{C}-)\text{N}$ -Teils der Verbindung ähnelt der von anderen Wolframaminocarben-Komplexen, wie Pentacarbonyl[(3-butenylamino)methylcarben]wolfram(0)⁷⁾. Die Doppelbindungen zwischen den Atomen C(2)–C(3) [1.36(1) Å] und N(2)–C(5) [1.28(1) Å] sind stark lokalisiert, und die Kette C(1)–C(2)=C(3)–N(2)=C(5)–C(6) ist leicht zum Metallatom hin gebogen. Da der Abstand der Doppelbindungen zum Metall von 3.58(2) [Mittelpunkt C(2)–C(3)] bzw. 5.50(2) Å [Mittelpunkt N(2)=C(5)] eine Wechselwirkung mit dem W-Atom ausschließt, ist die Krümmung der Kette auf Packungseffekte zurückzuführen. Der Torsionswinkel W–C(1)–C(2)–C(3) beträgt $-100(2)^\circ$ und weist ebenfalls auf keine Wechselwirkung zwischen der W=C(Carben)-Doppelbindung und dem Rest der Kette hin. Dieser Befund wird durch den Abstand C(1)–C(2) [1.47(1) Å] bestätigt, der dem normalen Abstand für eine einfache Bindung zwischen zwei sp^2 -hybridisierten C-Atomen ent-

129.3, 128.5, 128.3, 128.2 (1:2:4:2:1, 2 C₆H₅); 52.9 und 49.8 (2 NCH₂); 17.0 (2-CH₃), 14.2 und 13.2 (2 CH₃, NEt₂). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu}$ = 2052.3 (30), 1973.2 (10), 1940.4 (70), 1930.7 (100), 1913.4 (50) [ν(C≡O)]. – MS (70 eV): [M⁺] fehlt, *m/z* (%) = 440 (10) [M⁺ – 2 CO], 384 (20), 356 (39) [M⁺ – 5 CO], 304 (30) [Ligand], 285 (30), 232 (30), 200 (40), 155 (40), 129 (40), 91 (70), 51 (100).

C₂₆H₂₄CrN₂O₅ (496.5) Ber. C 62.90 H 4.87 N 5.64
Gef. C 62.79 H 4.83 N 5.64

7: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.55 (1H, s, N=CH); 7.93 und 7.50 (2:4, je m, C₆H₅ und 7-H); 7.34 (1H, s, 1-H), 7.28 (1H, d, ³J = 7 Hz, 4-H), 7.23 (1H, t, ³J = 7 und 7 Hz, 6-H), 7.12 (1H, t, ³J = 7 und 7 Hz, 5-H), 4.38 (4H, m, 2 diastereotope NCH₂), 2.05 (3H, s, 2-CH₃), 1.12 (6H, t, 2 CH₃, NEt₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 161.0 (N=CH); 146.5, 143.8, 141.6, 136.0, 130.4 (C-3, -3a, -6a, *i*-C in Ph, C-2); 130.9, 128.0, 127.9, 126.6, 124.1, 123.8, 118.0 (1:2:2:1:1:1:1, C₆H₅ und C-4 bis -7); 68.1 (C-3), 44.8 (2 NCH₂), 14.5 (2 CH₃, NEt₂), 11.6 (2-CH₃). – IR (Film), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu}$ = 1626.0 (100) [ν(C=N)]. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 304 (50) [M⁺], 289 (40) [M – CH₃], 232 (76) [M – NEt₂], 200 (65) [M – N=CHPh], 91 (100).

C₂₁H₂₄N₂ (304.5) Ber. C 82.85 H 7.95 N 9.20
Gef. C 82.48 H 7.94 N 9.09

8a: ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.55–7.33 (10H, m, Signale z. T. dynamisch verbreitert, 2 Ph), 5.12 (1H, s, 2-H), 3.35 und 3.15 (je 2H, je q eines AB-Systems, 2 NCH₂), 1.69 (3H, s, 3-CH₃), 0.88 (6H, t, 2 CH₃, Et). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 221.1 und 214.2 [1:4, Cr(CO)₅], 188.5 (C=N), 170.2 (C-3); 137.6 und 136.5 (2 *i*-C, Ph); 129.0, 128.5, 127.9, 127.6, 126.3 (1:2:4:2:1, 2 C₆H₅); 103.9 (C-4), 83.3 (C-2, CH), 45.0 (2 NCH₂); 13.8 (2 CH₃, NEt₂), 9.5 (3-CH₃). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu}$ = 2061.9 (20), 1975.1 (20), 1936.5 (90), 1919.2 (100), 1901.6 (60) [ν(C≡O)]. – MS (70 eV): *m/z* (%), 496 (10) [M⁺], 440 (20), 384 (20), 356 (70) [M – 5 CO], 304 (100) [Ligand], 289 (90) [304 – CH₃], 260 (95) [304 – HNET], 259 (90).

C₂₆H₂₄CrN₂O₅ (496.5) Ber. C 62.90 H 4.87 N 5.64
Gef. C 62.88 H 5.06 N 5.50

9: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.88 (1H, s breit, NH), 7.83 und 7.43 (je 2H, je „d“, je *o*-H, C₆H₅), 7.45 und 7.33 (je 2H, je „t“, je *m*-H, C₆H₅), 7.25 und 7.15 (je 1H, je „t“, je *p*-H, C₆H₅), 3.12 (4H, q, 2 NCH₂), 2.25 (3H, s, 4-CH₃), 1.05 (6H, t, 2 CH₃, Et). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 133.7, 133.3, 132.9, 127.5, 126.1, 116.8 (2:1:1:1:1, 2 *i*-C in Ph, C-2 bis -5); 128.6, 128.2, 126.4, 125.8, 125.4, 124.8, (2:2:2:1:1:2, 2 C₆H₅); 48.5 (2 NCH₂), 14.2 (2 CH₃, NEt₂), 11.5 (4-CH₃). – IR (Film), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu}$ = 3423.6 [ν(N–H)], 1604 [δ(N–H)]?. – MS (70 eV): *m/z* (%), 304 (80) [M⁺], 289 (70) [M – CH₃], 260 (100), 259 (80).

Pentacarbonyl[(2*E*)-1-(diethylamino)-2-methyl-3,5-diphenyl-4-azapenta-2,4-dienyliden]wolfram (5b), Pentacarbonyl[(2*Z*)-1-(diethylamino)-2-methyl-3,5-diphenyl-4-azapenta-2,4-dienyliden]wolfram (6b), 1-(Benzylidenamino)-3-(diethylamino)-2-methyliden (7), Pentacarbonyl[3-(diethylamino)-4-methyl-2,5-diphenyl-2*H*-pyrrol]wolfram (8b) und 3-(Diethylamino)-4-methyl-2,5-diphenyl-1*H*-pyrrol (9): Die relativen Produktanteile ändern sich auch hier mit den Reaktionsbedingungen (s. o.). Die Angaben beziehen sich daher auf exakt einzuhaltende Rahmenbedingungen. – Zu einer Suspension von 516 mg (1.00 mmol) 3b in 0.5 ml trockenem Ether tropft man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß unter lebhaftem Rühren bei 20°C eine Lösung von 111 mg (1.00 mmol) 1-(Diethylamino)-1-propin (4) in 4 ml Petrolether. Nach 30 min liegt eine klare gelbe Lösung vor, aus der sich nach kurzer Zeit gelbe Kristalle abscheiden. Anhand eines DC-Tests wird gezeigt, daß 3b vollständig verbraucht ist. Nach 1 h bei –20°C wird dekantiert, zweimal mit je 2 ml Petrolether gewaschen und getrocknet (15 Torr,

20°C). Man erhält 5b (420 mg, 82%, R_f = 0.2 in Petrolether/Dichlormethan 4:1, gelbe Kristalle aus Petrolether/Dichlormethan 10:1 bei –20°C, Schmp. 135°C). Die vereinigten Mutterlauge enthalten kein 3b. Sie werden eingedampft und an Kieselgel (Säule 30 × 2 cm) chromatographiert. Mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) eluiert man eine (fast) farblose Fraktion mit 6b (20 mg, 3%, R_f = 0.3), dann eine blaßgelbe Fraktion mit 8b (20 mg, 3%, R_f = 0.2, gelbe Kristalle aus Dichlormethan/Petrolether 1:20 bei –78°C, Schmp. 145°C). Mit Dichlormethan/Ether (1:1) eluiert man farbloses 7 (30 mg, 10%, s. o.).

5b: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.96 (1H, s, N=CH); 7.53, 7.15–7.10, 7.05 (2:6:2; „d“, m, „d“; 2 C₆H₅); 3.90, 3.60, 3.10, 2.55 (je 1H, je m, 2 diastereotope NCH₂); 2.40 (3H, s, 2-CH₃), 0.70 und 0.59 (je 3H, je „t“, CH₃, NEt₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 255.1 (W=C), 202.6 und 198.4 [1:4, W(CO)₅, ¹J(¹⁸³W, ¹³C)], 157.6 (N=CH), 143.3 (C-3); 136.8, 135.3, 133.4 (C-2, 2 *i*-C, Ph); 130.6, 129.2, 128.5, 128.3, 128.1 (1:2:4:2:1, 2 C₆H₅); 54.9 und 48.2 (2 NCH₂); 16.7 (2-CH₃), 14.1 und 13.0 (2 CH₃, NEt₂). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu}$ = 2061.9 (30), 1971.2 (5), 1938.5 (70), 1930.7 (100), 1913.4 (50) [ν(C≡O)]. – MS (70 eV): *m/z* (%), bezogen auf ¹⁸⁴W, 628 (10) [M⁺], 600 (8), 572 (34), 544 (22), 514 (30), 488 (40) [M⁺ – 5 CO], 200 (100).

C₂₆H₂₄N₂O₅W (628.4) Ber. C 49.70 H 3.85 N 4.46
Gef. C 49.83 H 3.98 N 4.55

6b: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.66 (1H, s, N=CH); 7.50, 7.20–7.00 (2:8; „d“, m; 2 C₆H₅); 3.95, 3.60, 3.10, 2.90 (je 1H, je m, 2 diastereotope NCH₂); 1.65 (3H, s, 2-CH₃), 1.05 und 0.70 (je 3H, je „t“, CH₃, NEt₂). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu}$ = 2060.0 (30), 1967.4 (5), 1928.8 (100), 1915.3 (50), 1899.9 (29) [ν(C≡O)]. – MS (70 eV): *m/z* (%), bezogen auf ¹⁸⁴W, 628 (10) [M⁺], 600 (5), 572 (34), 544 (20), 514 (30), 486 (40) [M⁺ – 5 CO], 260 (90), 259 (100).

8b: ¹H-NMR (C₆H₆, 300 MHz): δ = 7.30–7.00 (10H, m, Signale z. T. dynamisch verbreitert, 2 Ph), 5.10 (1H, s, 2-H), 2.72 und 2.53 (je 2H, je m, 2 diastereotope NCH₂), 1.50 (3H, s, 3-CH₃), 0.35 (6H, t, 2 CH₃, Et). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): $\tilde{\nu}$ = 2060.0 (15), 1967.4 (5), 1926.6 (100), 1915.3 (60), 1899.9 (10) [ν(C≡O)]. – MS (70 eV): *m/z* (%), bezogen auf ¹⁸⁴W, 628 (8) [M⁺], 572 (20), 544 (20), 488 (20) [M – 5 CO], 304 (40) [Ligand], 289 (30) [304 – CH₃], 260 (40) [304 – HNET], 259 (40), 91 (100).

C₂₆H₂₄N₂O₅W (628.4) Ber. C 49.70 H 3.85 N 4.46
Gef. C 49.53 H 3.98 N 4.50

7 und 9: s. o.

Tab. 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 5b^{a)}

Formel: C₂₆H₂₄O₅N₂W, Molmasse 628.3, Kristallgröße 0.20 x 0.15 x 0.50 mm, a = 15.475(3), b = 9.456(1), c = 18.426(2) Å, β = 108.61(1)°, V = 2555.5 Å³, d_{ber} = 1.63 g cm⁻³, μ = 46.51 cm⁻¹, Z = 4, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, λ = 0.71069 Å, Meßmethode ω–2θ, 6370 gemessene Reflexe (±h, ±k, ±l), [(sinθ)/λ]_{max} 0.65 Å⁻¹, analytische Absorptionskorrektur (min: 1.807, max: 2.686), 5822 unabhängige und 3540 beobachtete Reflexe (I > 2σ(I)), 307 verfeinerte Parameter, R = 0.046, R_w = 0.050, max. Restelektronendichte 3.32 eÅ⁻³ (um W); Schweratom-Methode, H-Atom Positionen berechnet und nicht verfeinert

^{a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55487, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter (\AA^2) von **5b**. $U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
W	0.1535(1)	0.2488(1)	0.0280(1)	0.040(1)
N(1)	0.1945(5)	0.0094(7)	0.1632(4)	0.043(5)
N(2)	0.2553(5)	0.4011(7)	0.3057(4)	0.046(5)
O(2)	0.3493(5)	0.191(1)	0.0165(5)	0.104(8)
O(3)	0.2264(5)	0.5360(7)	0.1141(4)	0.079(6)
O(4)	0.1121(7)	0.4098(9)	-0.1272(4)	0.113(8)
O(5)	-0.0486(5)	0.3371(9)	0.0139(4)	0.080(6)
O(6)	0.0612(5)	-0.0151(8)	-0.0744(4)	0.085(6)
C(1)	0.1796(5)	0.1438(9)	0.1442(4)	0.036(5)
C(2)	0.1783(6)	0.2379(9)	0.2072(4)	0.040(5)
C(3)	0.2579(6)	0.2843(8)	0.2582(5)	0.041(5)
C(5)	0.3300(6)	0.4573(9)	0.3476(5)	0.050(6)
C(6)	0.3316(6)	0.5829(9)	0.3926(5)	0.045(6)
C(7)	0.2523(7)	0.650(1)	0.3922(5)	0.057(7)
C(8)	0.2559(9)	0.774(1)	0.4327(7)	0.08(1)
C(9)	0.342(1)	0.831(1)	0.4730(6)	0.08(1)
C(10)	0.4194(8)	0.763(1)	0.4742(6)	0.076(8)
C(11)	0.4149(7)	0.638(1)	0.4342(6)	0.059(7)
C(12)	0.2782(8)	0.211(1)	0.0223(6)	0.064(8)
C(13)	0.2004(7)	0.4315(9)	0.0844(5)	0.053(6)
C(14)	0.1289(8)	0.349(1)	-0.0699(6)	0.069(8)
C(15)	0.0253(6)	0.302(1)	0.0218(5)	0.050(6)
C(16)	0.0971(6)	0.075(1)	-0.0356(5)	0.051(6)
C(19)	0.0880(6)	0.302(1)	0.2053(5)	0.060(7)
C(20)	0.1900(6)	-0.055(1)	0.2361(5)	0.058(7)
C(21)	0.1094(8)	-0.148(1)	0.2243(6)	0.09(1)
C(22)	0.2181(7)	-0.0970(9)	0.1127(5)	0.054(7)
C(23)	0.3188(8)	-0.131(1)	0.1424(7)	0.10(1)
C(24)	0.3468(6)	0.2164(8)	0.2643(5)	0.044(6)
C(25)	0.3878(8)	0.122(1)	0.3252(6)	0.14(1)
C(26)	0.4758(8)	0.061(1)	0.3314(7)	0.080(9)
C(27)	0.5182(7)	0.096(1)	0.2817(8)	0.071(9)
C(28)	0.4781(8)	0.191(1)	0.2242(7)	0.067(8)
C(29)	0.3945(5)	0.250(1)	0.2162(5)	0.052(5)

Pentacarbonyl{ α -[α -ethoxybenzyl]amino}benzyliden}wolfram (*E/Z*-**11**): Zu 517 mg (1.00 mmol) **3b** in 1 ml trockenem Dichlormethan tropft man in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß bei -40°C unter lebhaftem Rühren 0.1 ml einer 50 proz. Lösung von HBF_4 in Ether. Dabei bildet sich das dunkelviolette Iminiumsalz **10**. Man setzt 126 mg (3.00 mmol) trockenes Ethanol zu, läßt aufwärmen und dampft bei $20^\circ\text{C}/1$ Torr sorgfältig ein. Der Rückstand wird in wenig Petrolether/Dichlormethan (1:1) aufgenommen und an Kieselgel (Säule 20×2 cm) mit Petrolether/Dichlormethan (4:1) chromatographiert. Nach einer hellgelben Fraktion mit (Benzonitril)pentacarbonylwolfram ($R_f = 0.5$, 85 mg, 20%, identifiziert durch DC- und IR-Vergleich mit einer authentischen Probe), die verworfen wird, eluiert man eine orange Fraktion mit nicht-umgesetztem **3b** ($R_f = 0.4$, 107 mg, 21%) und schließlich eine gelbe Fraktion aus einem *E/Z*-Gemisch von **11**, $R_f = 0.4$, *E/Z* = 2:1 laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, 169 mg (38%, bezogen auf umgesetztes **3b**), gelbes Öl; aus Petrolether bei -78°C kristallisiert bevorzugt *E*-**11**, Schmp. 123°C . Die spektroskopischen Daten von *E*-**11** wurden aus der Reinsubstanz, die von *Z*-**11** jedoch aus den Spektren der Gemische erhalten.

E-**11**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.70$ (1H, s breit, NH); 7.60, 7.50–7.20, 7.10 (2:6:2; „d“, m, „d“, C_6H_5); 6.50 (1H, $^3J = 8$ Hz, O–CH–N), 3.85 (2H, m, diastereotope OCH_2), 1.40 (3H, t, CH_3 , Et). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 260.1$ (W=C); 203.1 und 197.8 [1:4,

trans- und *cis*-CO, W(CO) $_5$]; 155.6 und 136.3 (je *i*-C, Ph); 129.6, 129.1, 128.5, 126.1, 121.6 (2:2:2:2:2, 2 C_6H_5); 94.0 (O–CH–N), 64.4 (OCH_2), 15.1 (CH_3). – IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\bar{\nu} = 2065.8$ (20), 1977.0 (5), 1942.3 (100), 1923.0 (40) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]; (KBr): 3331.0 (10) [$\nu(\text{N-H})$]. – MS (70 eV): m/z (%), bezogen auf ^{184}W , 563 (15) [M^+], 535 (35), 479 (52), 451 (35), 423 (20) [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$], 104 (100), 103 (70) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$], 51 (100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{W}$ (563.2) Ber. C 44.78 H 3.04 N 2.49
Gef. C 44.54 H 3.05 N 2.52

Z-**11**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.10$ (1H, s breit, NH), 7.50–7.20 (10H, m, 2 C_6H_5), 5.40 (1H, $^3J = 8$ Hz, O–CH–N); 3.70 und 3.40 (je 1H, je m, diastereotope OCH_2), 1.25 (3H, t, CH_3 , Et). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 263.6$ (W=C); 204.1 und 198.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, W(CO) $_5$]; 149.9 und 136.3 (je *i*-C, Ph); 129.5, 128.4, 127.4, 125.8, 119.8 (2:4:1:2:1, 2 C_6H_5); 88.3 (O–CH–N), 64.7 (OCH_2), 14.8 (CH_3). – IR- und MS-Spektren wie unter *E*-**11** angegeben.

[(*E*)-3-Amino-1-(diethylamino)-2-methyl-3-phenyl-2-propenyliden]pentacarbonylwolfram-hydrochlorid (**12**): Zu 126 mg (0.20 mmol) **5b** in 3 ml Ether gibt man 6 Tropfen 2 N HCl. Es wird kräftig durchmischt, wobei sich gelbe Kristalle von **12** abscheiden. Nach dem Trocknen (0.1 Torr, 20°C) erhält man 50 mg (87%), Schmp. 99°C , $R_f = 0.2$ in Petrolether/Ether 1:1. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 10.00$ (3H, s, breit, NH), 7.50–7.40 (5H, m, C_6H_5); 4.45, 4.30, 4.15, 3.70 (je 1H, je m, 2 diastereotope NCH_2); 2.30 (3H, s, 2- CH_3), 1.42 und 1.25 (je 3H, je t, 2 CH_3 , Et). – IR (KBr), cm^{-1} (%): $\bar{\nu} = 2061.9$ (60), 1971.2 (40), 1911.5 (100) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$]. – MS (70 eV): m/z (%), bezogen auf ^{184}W , 540 (15) [$\text{M}^+ - \text{HCl}$], 512 (8), 484 (20), 456 (20), 428 (30), 400 (20), 196 (50), 183 (60), 57 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{W}$ (576.7) Ber. C 39.57 H 3.67 N 4.86
Gef. C 39.56 H 3.75 N 4.82

N,N-Diethyl-2-methyl-3-oxo-3-phenylpropanamid (**13**) durch Oxidation von **5a** an Kieselgel: Zu 248 mg (0.5 mmol) **5a** in 3 ml Ether gibt man 3 g Kieselgel und läßt an der Luft eintrocknen. Der zunächst gelbe Festkörper färbt sich im Verlauf von 20 h grün. Man eluiert mit Dichlormethan und dampft ein (15 Torr, 20°C). Das GC-Massenspektrum des Gemisches zeigt neben **13** nur wenig Nebenprodukte. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.00$, 7.55 und 7.45 (2:1:2; „d“, „t“, „d“ C_6H_5); 4.35 (1H, q; $^3J = 7$ Hz, CHMe), 3.50 und 3.38 (1:3, je m, 2 NCH_2), 1.50 (3H, d, 2- CH_3), 1.20 und 1.10 (je 3H, je t, je CH_3 , Et). – IR (Film), cm^{-1} (%): $\bar{\nu} = 1695.4$ (70) [$\nu(\text{PhC}=\text{O})$], 1631.8 (100) [$\nu(\text{NC}=\text{O})$]. – MS (70 eV): m/z (%), 233 (20) [M^+], 161 (5) [$\text{M} - \text{NET}_2$], 134 (15), 133 (10) [161 – CO], 128 (20) [$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$], 105 (100) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$].

CAS-Registry-Nummern

1a: 32370-44-8 / **1b**: 38669-78-2 / **2**: 100-52-7 / **3a**: 136235-68-2 / **3b**: 136235-69-3 / **4**: 4231-35-0 / **5a**: 136185-06-3 / **5b**: 136235-70-6 / **6b**: 136185-07-4 / **7**: 136185-11-0 / **8a**: 130086-20-3 / **8b**: 136185-10-9 / **9**: 130307-90-3 / **10**: 136314-70-0 / **11**: 136185-08-5 / **12**: 136185-09-6 / **13**: 51975-15-6

¹⁾ 54. Mitteilung: R. Aumann, H. Heinen, M. Dartmann, B. Krebs, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2343.

²⁾ R. Aumann, H. Heinen, P. Hinterding, N. Sträter, B. Krebs, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1229.

^{3a)} K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **110** (1977) 78; H. Fischer, K. H. Dötz, *ibid.* **113** (1980) 193; K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **87** (1975) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 644; K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz, G. Huttner, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2033. – ^{3b)} P. C. Tang, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1132. – ^{3c)} R. Aumann, P. Hinterding, C. Krüger, P. Betz,

- Chem. Ber.* **123** (1990) 1847; R. Aumann, P. Hinterding, *ibid.* **123** (1990) 611, und dort angegebene Literatur. — ^{3d)} M. Deutsch, R. Lackmann, F. Stein, A. deMeijere, *Synlett* **1991**, 324.
- ⁴⁾ R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 357.
- ⁵⁾ ^{5a)} V. Dragisich, C. K. Murray, B. P. Warner, W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1251. — ^{5b)} R. Aumann, H. Heinen, *J. Organomet. Chem.* **389** (1990) C1. — ^{5c)} *J. Organomet. Chem.* **391** (1990) C7. — R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **122** (1990) 599. — ^{5e)} *Chem. Ber.* **122** (1990) 605.
- ⁶⁾ Vorläufige Experimente hierzu wurden von Th. Schupp, *Diplomarbeit*, Münster 1990, durchgeführt.
- ⁷⁾ A. Parlier, H. Rudler, J. C. Daran, C. Alvarez, *J. Organomet. Chem.* **333** (1987) 245.
- ⁸⁾ U. Klabunde, E. O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 7141; E. O. Fischer, B. Heckl, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **28** (1971) 359.

[267'91]