

(β -Aminovinyl)carben-Komplexe und (Alkynyl)aminocarben-Komplexe von Chrom und Wolfram. – Stereochemie und Isomerisierung

Rudolf Aumann* und Peter Hinterding

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

Eingegangen am 25. Juni 1992

Key Words: Alkynylcarbene complexes of chromium and tungsten / (β -Aminovinyl)carbene complexes of chromium and tungsten / 4-Amino-1-metalla-1,3-dienes / (3-Aminoalkenyl)carbene complexes

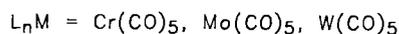
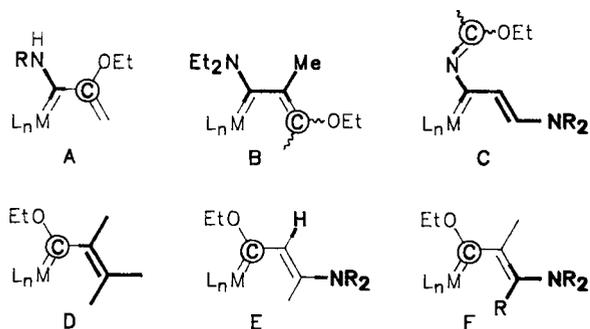
Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 63^[1]. – (β -Aminovinyl)carbene Complexes and (Alkynyl)aminocarbene Complexes of Chromium and Tungsten. – Stereochemistry and Isomerization

(Alkynyl)alkoxycarbene complexes $L_nM=C(OEt)-C\equiv CR$ **3** [$L_nM = Cr(CO)_5, W(CO)_5$; R = Ph, *n*Bu, SiMe₃] react with primary amines H_2NR^1 **4** (R¹ = Me, *i*Pr, allyl, CH₂Ph, CHMePh) to give (β -aminovinyl)carbene complexes $L_nM=C(OEt)-CH=CR-NHR^1$ (**Z**)-**5** (by a Michael-type 3-addition) together with (alkynyl)aminocarbene complexes *anti*-**6** (by a 1-aminolysis). The product ratio (**Z**)-**5**/*anti*-**6** is strongly influenced by the reaction temperature: at 20°C (**Z**)-**5** is obtained as the

main product, while at -78°C mainly *anti*-**6** is formed. Both reactions are stereospecific; they yield **5** in the (**Z**), and **6** in the *anti* configuration only. An *anti*/*syn* isomerization is achieved by acidic treatment of *anti*-**6**. The (alkynyl)aminocarbene complex **6a** adds EtOH/EtO⁻ albeit much slower than the (alkynyl)alkoxycarbene complex **3a**. A NH₂-Enamino carbene complexes $(CO)_5Cr=C(OEt)-CH=C(NH_2)Ph$ [(**Z**)-**8a**] is obtained on addition of ammonia to **3a** at 90°C.

1-Metalla-1,3-diene (= Vinylcarben-Komplexe) vom Fischer-Typ werden immer häufiger als Synthese-Bausteine eingesetzt^[2], wodurch Verfahren zu ihrer Darstellung zunehmend an Interesse gewinnen. Die Verbindungen sind sowohl durch Derivatisierung einfacher Carbenkomplexe als auch direkt aus Metallcarbonylen zugänglich. Im Schema 1 ist das Carben-Kohlenstoffatom der ursprünglichen Carben (bzw. Carbonyl)-Komponente durch einen Kreis gekennzeichnet und der Reaktionspartner hervorgehoben. Aufgrund von Reaktivitätsunterschieden lassen sich zwei Gruppen bilden: 2-Amino-1-metalladiene **A** – **C** und 2-Alkoxy-1-metalladiene **D** – **F**.

Schema 1. Bau-Prinzipien von 1-Metalla-1,3-dienen; das Carben-Kohlenstoffatom der ursprünglichen Carben-Komponente ist durch einen Kreis gekennzeichnet und das Atomgerüst des Reaktionspartners jeweils hervorgehoben



2-Amino-3-alkoxy-1-metalladiene **A** sind die am längsten bekannten Vertreter von Vinylcarben-Komplexen^[3] überhaupt. Sie wurden durch Insertion einer N,C-Dreifachbindung eines Isocyanids in die $M=C$ -Bindung eines Carbenkomplexes erhalten (über Ketenimin-Komplexe, die unter C,N-Wasserstoff-Wanderung zu **A** umlagern)^[3].

Durch Insertion von C,C- oder C,N-Dreifachbindungen in $M=C$ -Bindungen von Carbenkomplexen werden 2-Amino-4-alkoxy- **B**^[4] bzw. 2-Imino-4-amino-Derivate **C** gewonnen^[5]. 2-Alkoxy-1-metalla-1,3-diene **D** sind durch Addition von Alkenyllithium an Metallcarbonyle^[6], 2-Alkoxy-4-amino-Derivate **E** und **F** durch eine Michael-analoge Addition sekundärer Amine an Alkynylcarben-Komplexe^[7] bzw. durch Kondensation von Säureamiden^[4c,8,9] mit Alkylcarben-Komplexen zugänglich. Die Darstellungs-Verfahren ergänzen sich hinsichtlich der Substitutionsmuster.

Darstellung und Stereochemie von **5** und **6**

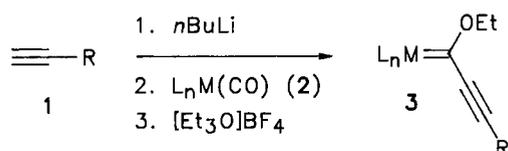
Wir berichteten kürzlich über die Darstellung von Pyridinium-Salzen sowie von Pyridinen^[2b] durch Metall-induzierte Cycloadditionen von Alkinen an (**Z**)-4-Amino-2-ethoxy-1-metalla-1,3-diene (**Z**)-**5**. Dazu haben wir letztere durch Addition *primärer* Amine an Alkynylcarben-Komplexe **3** hergestellt. Wir beschreiben nunmehr Einzelheiten dieser Reaktion.

Man erhält Alkynylcarben-Komplexe **3** aus Metallcarbonylen **2** [$L_nM = Cr(CO)_5, W(CO)_5$] und primären Alkinen **1** nach dem klassischen Fischer-Verfahren^[10] (Schema 2). C,C-Dreifachbindung in **3** erfahren durch den Carbenrest eine Reaktivitäts-Umpolung und werden dadurch

einem nucleophilen Angriff zugänglich. Von E. O. Fischer et al.^[7] wurde bereits die Reaktion von Dimethylamin mit dem (Alkynyl)alkoxycarben-Chromkomplex **3** beschrieben. Diese erwies sich als stark temperaturabhängig und führte bei tiefer Temperatur zur 1-Substitution (= Aminolyse), bei höherer Temperatur hingegen zur Michael-analogen 3-Addition^[11,8a] unter Ausbildung der (*E*)-Konfiguration.

Wir haben jetzt Reaktionen von primären Aminen **4** mit **3** hinsichtlich ihrer Regio- und Stereochemie untersucht

Schema 2. Gewinnung von Alkynylcarben-Komplexen **3** durch Basen-induzierte Addition von Alkinen **1** an Metallcarbonyl **2** und anschließende Alkylierung der dabei zunächst entstehenden Metallacylate mit einem Oxonium-Salz

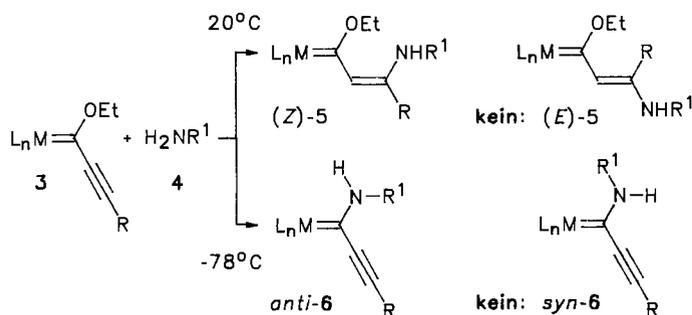


1: R = Ph (**a**), *n*Bu (**b**), SiMe₃ (**c**)

3: L_nM = Cr(CO)₅, R = Ph (**a**), *n*Bu (**b**), SiMe₃ (**c**),

L_nM = W(CO)₅, R = Ph (**d**)

Schema 3. Gewinnung stereochemisch einheitlicher 4-Amino-2-ethoxy-1-metalla-1,3-diene (*Z*)-**5** durch 3-Addition primärer Amine an Alkynylcarben-Komplexe **3** sowie von *anti*-**6** durch 1-Substitution. Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung sowie chemische Verschiebungen der Carben-Kohlenstoffatome



3: L_nM = Cr(CO)₅; R = Ph (**a**), *n*Bu (**b**), SiMe₃ (**c**),

L_nM = W(CO)₅; R = Ph (**d**)

4: R¹ = Me (**a**), *i*Pr (**b**), Allyl (**c**), Ph (**d**), Bz (**e**), (*S*)-CHMePh (**f**)

<i>(Z)</i> - 5 / <i>anti</i> - 6	L _n M	R	R ¹	<i>(Z)</i> - 5 / <i>anti</i> - 6 [%]		δ(M= ¹³ C)	
				a)	b)	<i>(Z)</i> - 5	<i>anti</i> - 6
a	Cr(CO) ₅	Ph	Me	50/38	0/92	290.7	257.6
b	Cr(CO) ₅	Ph	<i>i</i> Pr	78/11	0/95	290.7	252.9
c	Cr(CO) ₅	Ph	Allyl	81/0	0/90	293.5	256.6
d	Cr(CO) ₅	Ph	Ph	90/0	90/0 ^c	301.5	-
e	Cr(CO) ₅	Ph	Bz	90/0	0/90	293.0	256.3
f	Cr(CO) ₅	<i>n</i> Bu	Bz	87/0	-	286.9	-
g	Cr(CO) ₅	SiMe ₃	Bz	0/73	-	-	259.0
h	Cr(CO) ₅	Ph	Bz ^{*d}	90/0	-	293.1	-
i	W(CO) ₅	Ph	Me	-	24/72	268.9	233.0

a) 20°C in Ether; b) -78°C in Ether; c) reagiert erst beim Aufwärmen;

d) Bz* = (*S*)-CHMePh.

(Schema 3) und dabei sowohl Gemeinsamkeiten als auch charakteristische Unterschiede zu entsprechenden Reaktionen mit sekundären Aminen festgestellt. In beiden Fällen zeigt sich der auffallend starke Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Regiochemie der Addition des Amins an C-1 bzw. C-3 von **3** (als Folge der negativen Arrhenius-Aktivierungsenergie der 1-Aminolyse^[12]). So erhält man aus **3** und **4** bei -78°C bevorzugt *anti*-**6** (unter 1-Addition und nachfolgender Substitution), bei 20°C hingegen bevorzugt (*Z*)-**5** (unter 3-Addition, s. Tabelle in Schema 3). Ferner wird mit zunehmendem Raumbedarf von R¹ des Amins **4** die 3-Addition, durch sperrige Reste R des Alkynylcarben-Komplexes **3** (z.B. **3c**: R = SiMe₃) hingegen die 1-Aminolyse begünstigt. Anders als bei sekundären Aminen weisen die 3-Addukte **5** primärer Amine jedoch ausschließlich die (*Z*)-Konfiguration und die 1-Substitutionsprodukte **6** ausschließlich die *anti*-Konfiguration auf.

Spektren von **5** und **6**

Den Komplexen **5** wurde anhand von NOE-Messungen jeweils die (*Z*)-Konfiguration zugeordnet, wobei z.B. (*Z*)-**5a** positive Wechselwirkungen zwischen 2-H und *o*-C₆H₅, NH und NCH₃, NCH₃ und *o*-C₆H₅ sowie von OCH₂ und CH₃ von Et zeigte. Messungen an (*Z*)-**5f** verliefen ähnlich und ergaben somit, daß die (*Z*)-Konfiguration auch bei sterisch anspruchsvolleren Substituenten als R = Ph und R¹ = Me ausgebildet wird. Die Konfigurationszuordnung für die übrigen Komplexe **5** erfolgte aufgrund einer Trend-Analyse.

Charakteristisch für (3-Aminoalkenyl)carben-Komplexe (*Z*)-**5** sind die stark entschirmten ¹H-NMR-Signale der OCH₂-Gruppen bei δ = ca. 4.8–5.0 sowie der NH-Gruppen bei δ = ca. 9.0–10.5. Die Signale der Carbenkohlenstoffatome treten bei den Chromverbindungen **5a–g** bei δ = 286.9–301.5, bei der Wolframverbindung **5h** bei δ = 268.9 auf. C-2 erscheint bei deutlich höherem Feld (δ = 118.1–122.0) als C-3 (δ = 147.1–159.3)^[8b], wie man dies für eine Polarisierung gemäß (*Z*)-**5** (Schema 5) erwartet. Diagnostisch nützlich sind auch die IR-Spektren von **5**, z.B. **5a**: ν(C≡O)-Bereich (Hexan) cm⁻¹ (%), 2050.3 (20), 1936.5 (90), 1930.7 (100); (KBr) ν(N–H) 3331.

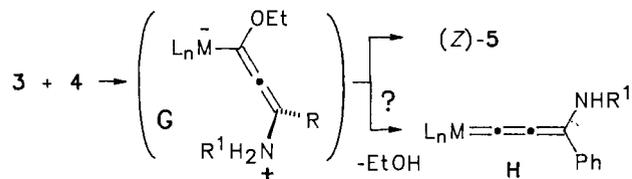
Bei den Alkynylcarben-Komplexen *anti*-**6** erscheinen die ¹H-Signale der NH-Gruppen stark entschirmt bei δ = ca. 8.5–9.0 und die Signale der Carben-Kohlenstoffatome bei δ = 252.9–259.0 (M = Cr) bzw. 233.0 (M = W). Die chemischen Verschiebungen der Alkin-Kohlenstoffatome hängen stark von R ab und liegen bei *anti*-**6a–e** (R = Ph) bei δ = 121.8 (C-3) bzw. 88.6 (C-2); beide Signale erfahren bei *anti*-**6g** (R = SiMe₃) eine deutliche Verschiebung nach tieferem Feld (δ = 140.6 bzw. 102.7). Typisch für **6** sind die IR-Banden im ν(C≡O)-Bereich, z.B. **6a**: (Hexan) cm⁻¹ (%), 2058.0 (20), 1948.1 (100), 1923 (35); sowie ν(N–H) 3386, ν(C≡C) 2167.

Stereochemie von **5**

Wir stellen uns vor, daß bei der Addition von **4** an C-3 von **3** eine dipolare Zwischenstufe **G** entsteht, die zu **5** isomerisiert bzw. unter Eliminierung von EtOH zu einem Al-

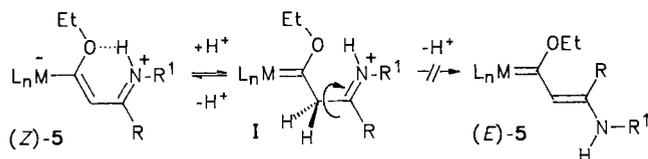
lenyliden-Komplex **H** zerfällt (Schema 4). Bei *primären* Aminen haben wir bisher nur ersteren Reaktionsweg nachgewiesen.

Schema 4. Vorstellungen zum Verlauf der 3-Addition von **4** an **3** über eine Allen-Zwischenstufe **G**



Die Bildung von (*Z*)-**5** aus **3** und **4** erfolgt stereospezifisch (Schema 3). Es gelingt nicht, (*Z*)-**5** durch Protonierung/Deprotonierung (mit HBF_4 bzw. Et_3N) über ein (im Prinzip isolierbares^[2a]) Zwischenprodukt **I** in (*E*)-**5** umzuwandeln (Schema 5). Wir nehmen daher an, daß die (*Z*)-Konfiguration von **5** durch Wasserstoff-Brücken stabilisiert wird. Dafür sprechen auch die chemischen Verschiebungen von NH bei $\delta = 9.0\text{--}10.5$ bzw. $\nu(\text{N-H})$ im IR-Spektrum bei 3330 cm^{-1} .

Schema 5. Stabilisierung der (*Z*)-Konfiguration von **5** durch Wasserstoff-Brücken; Protonierung/Deprotonierung über **I** führt nicht zu (*E*)-**5**



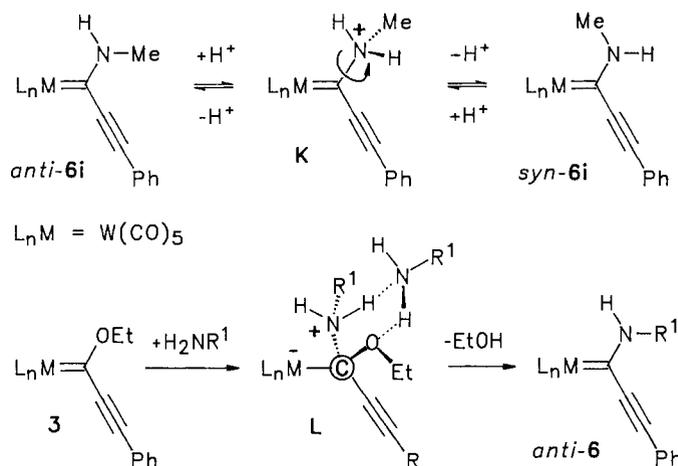
Stereochemie von **6**

Bei der Aminolyse von **3** durch Einwirkung von **4** erwartet man im Prinzip zwei Isomere: *anti*-**6** und *syn*-**6** (Schema 3). Tatsächlich erhält man jedoch (laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse) ausschließlich *anti*-**6**. Eine nachträgliche *anti/syn*-Isomerisierung ist jedoch möglich. Sie gelingt zwar nicht durch Erwärmen von *anti*-**6**, da dies zur Zersetzung führt, wohl aber durch Behandeln von *anti*-**6** mit HBF_4 (Gleichgewichtsverhältnis *anti*-**6i**:*syn*-**6i** = 4:1, 20°C). Bei der Protonierung von **6** entsteht eventuell ein Ammonium-Ion **K**, das im Gegensatz zu **6** keine gehinderte Rotation um die C,N-Bindung aufweist (Schema 6). Die Stereochemie der Aminolyse von **3** wird offenbar nicht thermodynamisch, sondern kinetisch kontrolliert. Wir nehmen an, daß dabei Wasserstoff-Brücken (z.B. in der Zwischenstufe **L**, bzw. einer von hohem Entropieverlust gekennzeichneten „Nahordnung“ als Übergangszustand^[12]) und die sich daraus ergebenden stereochemischen Wechselwirkungen einen entscheidenden Einfluß haben.

Die Stereoisomeren *anti*- und *syn*-**6i** lassen sich anhand ihrer ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren unterscheiden [*anti*-**6i**: $\delta = 3.36$ (NCH_3); 233.0 ($\text{W}=\text{C}$), 121.4 (C-3), 91.3 (C-2), 39.1 (NCH_3); *syn*-**6i**: $\delta = 3.56$ (NCH_3); 234.4 ($\text{W}=\text{C}$), 115.2 (C-3), 94.8 (C-2), 41.1 (NCH_3)]. Die *syn*-ständigen NCH_3 -Grup-

pen werden durch den Anisotropie-Effekt des Metallrests entschirmt, deutlich erkennbar sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum.

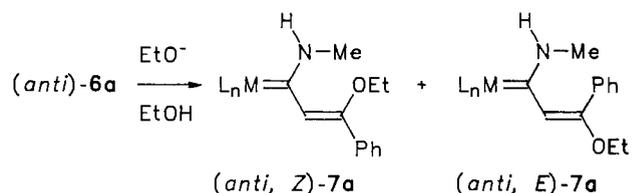
Schema 6. Säure-katalysierte *anti/syn*-Isomerisierung von **6** über ein Ammonium-Ion **K** sowie Überlegungen zur Stereochemie der Aminolyse von **3** unter Beteiligung einer sp^3 -Zwischenstufe **L**



1-Aminocarben-Komplexe **7**

Die Additionsbereitschaft der C,C-Dreifachbindung gegenüber Nucleophilen hängt vom Carbenrest ab. Sie ist bei (elektronenreichen) 1-Aminocarben-Komplexen *anti*-**6** niedriger als bei 1-Alkoxycarben-Komplexen **3**. Dennoch lassen sich auch an C-3 von *anti*-**6** Nucleophile addieren. So liefert **6a** mit EtOH/EtO^- bei 20°C in 12 h (*E/Z*)-**7a** (*E/Z* = 1:2). Die Konfigurations-Zuordnung erfolgte durch ein NOESY-Experiment an (*Z*)-**7a**, das eine Wechselwirkung zwischen 2-H und *o*-Ph-H zeigte.

Schema 7. Addition von EtOH an die C,C-Dreifachbindung des 1-Aminocarben-Komplexes *anti*-**6a**



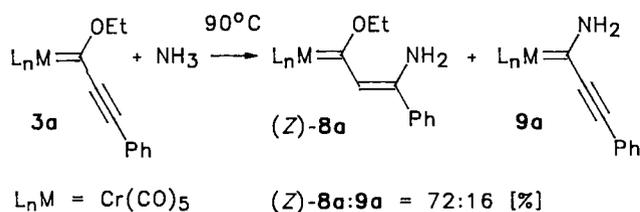
Aminocarben-Komplexe (*Z*)-**8a** und **9a**

Die Aminocarben-Komplexe (*Z*)-**8a** und **9a** sind als Grundkörper von besonderem Interesse, zumal sie Umwandlungen erlauben, die an *N*-Alkyl-Derivaten nicht möglich sind. (*Z*)-**8a** entsteht bei der Addition von Ammoniak an **3**.

Das Produktverhältnis **8a**:**9a** läßt sich durch die Reaktionstemperatur steuern. So erhält man bei 20°C in Diethylether fast nur **9a**, bei 90°C in Toluol hingegen **8a** als Hauptprodukt (**8a**:**9a** = 72:16%). Die Protonen der NH_2 -Gruppen sowohl von **8a** als auch von **9a** zeigen jeweils unterschiedliche chemische Verschiebungen (in CDCl_3 , **8a**:

$\delta = 8.42$ und 5.59 ; **9a**: 8.64 und 8.09) mit Shift-Differenzen von 2.83 bzw. 0.55 ppm. Letztere zeigten, daß in beiden Verbindungen eine gehinderte Rotation um die C,N-Bindung besteht. Ferner läßt sich daraus ableiten, daß **8a** mit Sicherheit als Enamin, nicht jedoch als tautomeres Imin vorliegt. Wie bei den 3-Aminocarben-Komplexen (*Z*)-**5** führen wir die starke Tieffeld-Verschiebung des einen NH-Protons von (*Z*)-**8a** auf eine intramolekulare Wasserstoff-Brücke zurück (vgl. Schema 5), durch die vermutlich die (*Z*)-Konfiguration von (*Z*)-**8a** fixiert wird.

Schema 8. Addition von Ammoniak an **3a**



Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Frau Ch. Thomas für ihre experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Umsetzungen und Aufarbeitungen erfolgten unter Inertgas. — Alle Lösungsmittel waren trocken und frisch destilliert. — 1H - und ^{13}C -NMR: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR- bzw. BB-, DEPT-, NOE- und NOESY-Messungen). — IR: Digilab FTS 45. — MS: Finnigan MAT 312. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100. — Petroletherfraktion $40-50^\circ C$.

Pentacarbonyl(1-ethoxy-3-phenyl-2-propynyliden)chrom (**3a**): Man versetzt 1.02 g (10.00 mmol) Phenylacetylen (**1a**) in 20 ml trockenem Diethylether bei $-60^\circ C$ mit 10.00 mmol (6.25 ml einer 1.6 M Lösung in Hexan) *n*-Butyllithium und tropft die Lösung nach 30 min unter lebhaftem Rühren zu einer Suspension von 2.20 g (10.00 mmol) $Cr(CO)_6$ (**2a**) in 20 ml trockenem THF. Dabei wird der Ansatz orange, während $Cr(CO)_6$ in Lösung geht. Man gibt ein ($20^\circ C/15$ Torr), nimmt in 25 ml Dichlormethan auf und engt 1.90 g (10.00 mmol) $[Et_3O]BF_4$ in 10 ml Dichlormethan zu, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Nun dampft man ein und extrahiert dreimal mit je 60 ml Petrolether, vereint die Extrakte und engt auf 30 ml ein. Bei $-78^\circ C$ kristallisiert **3a** (3.15 g, 90% , Schmp. $49^\circ C$) in dunklen Kristallen. Falls die Kristallisation ausbleibt, wird an Kieselgel chromatographiert (Säule 20×2 cm, Petrolether). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.52$ und 7.42 (2:3H, „d“ und „t“, C_6H_5), 4.70 (2H, q, $^3J = 7$ Hz, OCH_2), 1.53 (3H, t, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , Et). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 314.1$ (Cr=C), 225.7 und 216.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, $Cr(CO)_5$], 135.5 (*i*-C, C_6H_5), 132.6 , 131.6 , 128.9 [2:1:2, C-2 bis C-6, C_6H_5], 121.1 (C-3), 91.9 (C-2), 75.8 (OCH_2), 15.0 (CH_3 , Et). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2154$ (5) [$\nu(C\equiv C)$]; 2061.9 (25), 1967.4 (100) [$\nu(C\equiv O)$]. — MS (70 eV), m/z (%): 350 (10) [M^+], 322 (2), 294 (14), 266 (16), 238 (20), 210 (40), 166 (42), 153 (60), 52 (100).

$C_{16}H_{10}CrO_6$ (350.3) Ber. C 54.87 H 2.88 Gef. C 55.00 H 2.96

Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-heptynyliden)chrom (**3b**): Darstellung wie oben; Isolierung von **3b** durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 20×2 cm, Petrolether). Aus 2.20 g (10.00 mmol) $Cr(CO)_6$

und 820 mg (10.00 mmol) 1-Hexin (**1b**) erhält man **3b** (2.95 g, 89% , rotes Öl). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.61$ (2H, q, $^3J = 7$ Hz, OCH_2), 2.72 (2H, t, $^3J = 7$ Hz, CH_2 , Bu), 1.61 und 1.47 (je 2H, je m, je CH_2 , Bu), 1.47 (3H, t, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , Et), 0.92 (3H, t, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , Bu). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 318.0$ (Cr=C), 225.3 und 216.2 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, $Cr(CO)_5$], 141.0 (C-3), 86.3 (C-2), 75.7 (OCH_2), 29.8 , 22.0 , 21.0 (je CH_2 , Bu), 14.7 , 13.3 (je CH_3 , CH_3 von Et und Bu). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2171$ (5) [$\nu(C\equiv C)$]; 2063.8 (30), 1961.6 (100) [$\nu(C\equiv O)$]. — MS (70 eV), m/z (%): 330 (20) [M^+], 274 (20), 246 (20), 218 (24), 190 (32), 52 (100).

$C_{14}H_{14}CrO_6$ (330.3) Ber. C 50.92 H 4.27 Gef. C 50.68 H 4.09

Pentacarbonyl[1-ethoxy-3-(trimethylsilyl)-2-propynyliden]chrom (**3c**): Darstellung wie oben; Isolierung durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 20×2 cm, Petrolether). Aus 2.20 g (10.00 mmol) $Cr(CO)_6$ und 980 mg (10.00 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen (**1c**) erhält man **3c** (3.10 g, 89% , rotes Öl). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.63$ (2H, q, $^3J = 7$ Hz, OCH_2), 1.48 (3H, t, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , Et), 0.25 [9H, s, $Si(CH_3)_3$]. — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 317.5$ (Cr=C), 225.9 und 216.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, $Cr(CO)_5$], 144.2 (breit, C-3), 104.0 (C-2), 76.2 (OCH_2), 14.9 (CH_3 , Et), -0.9 [3 CH_3 , $Si(CH_3)_3$]. — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2112.0$ (6) [$\nu(C\equiv C)$]; 2063.8 (30), 1967.4 (100) [$\nu(C\equiv O)$].

$C_{13}H_{14}CrO_6Si$ (346.3) Ber. C 45.09 H 4.07
Gef. C 45.46 H 4.24

Pentacarbonyl[1-ethoxy-3-(methylamino)-3-phenyl-(Z)-2-propynyliden]chrom [(*Z*)-**5a**] und *Pentacarbonyl[1-(methylamino)-3-phenyl-2-propynyliden]chrom* (*anti*-**6a**): Zu 1.05 g (3.00 mmol) **3a** in 20 ml Ether tropft man bei $20^\circ C$ 93 mg (3.00 mmol) Methylamin (**4a**) in 20 ml Ether. Die Lösung färbt sich gelb. Man chromatographiert an Kieselgel (Säule 20×2 cm, Petrolether/Dichlormethan 3:1) und erhält eine gelbe Fraktion mit **5a** (570 mg, 50% , orange Kristalle, Schmp. $104^\circ C$, aus Petrolether/Ether 4:1), dann eine zweite gelbe Fraktion mit **6a** (305 mg, 38% , orange Kristalle, Schmp. $101^\circ C$, aus Petrolether/Ether 4:1). Wird die Umsetzung von **3a** mit **4a** bei $-78^\circ C$ durchgeführt, so erhält man ausschließlich **6a** (350 mg, 92%).

(*Z*)-**5a**: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 9.08$ (1H, breit, NH), 7.47 und 7.38 (3:2, je m, C_6H_5), 6.25 (1H, s, 2-H), 4.86 (2H, q, $^3J = 7$ Hz, OCH_2), 2.89 (3H, d, $^3J = 5.2$ Hz, NCH_3), 1.61 (3H, t, $^3J = 7$ Hz, CH_3 , Et). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 290.7$ (Cr=C), 224.1 und 218.7 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, $Cr(CO)_5$], 155.9 (C-3), 134.2 (*i*-C, C_6H_5), 130.1 , 128.8 , 127.8 [1:2:2, C-2 bis C-6, C_6H_5], 119.3 (CH, C-2), 73.7 (OCH_2), 32.5 (NCH_3), 15.9 (CH_3 , Et). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2050.3$ (20), 1936.5 (90), 1930.7 (100) [$\nu(C\equiv O)$]; IR (KBr): 3331 [$\nu(NH)$], 1599 [$\nu(C=N)$]. — MS (70 eV), m/z (%): 381 (26) [M^+], 353 (10), 325 (12), 297 (24), 269 (26), 241 (32), 77 (90), 52 (100).

$C_{17}H_{15}CrNO_6$ (381.3) Ber. C 53.55 H 3.97 N 3.67
Gef. C 53.60 H 3.81 N 3.76

anti-**6a**: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.75$ (1H, breit, NH), 7.55 und 7.47 (2:3H, je m, C_6H_5), 3.46 (3H, d, $^3J = 4.8$ Hz, NCH_3). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 257.6$ (Cr=C), 223.4 und 217.2 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, $Cr(CO)_5$], 132.0 (*i*-C, C_6H_5), 132.1 , 130.8 , 128.7 [2:1:2, C-2 bis C-6, C_6H_5], 121.6 (C-3), 88.6 (C-2), 39.4 (NCH_3). — IR (Hexan), cm^{-1} (%): $\tilde{\nu} = 2058.0$ (20), 1948.1 (100), 1923 (35) [$\nu(C\equiv O)$]; IR (KBr): 3386 [$\nu(NH)$], 2167 [$\nu(C\equiv C)$]. — MS (70 eV), m/z (%): 335 (30) [M^+], 279 (32), 251 (60), 223 (62), 195 (80), 143 (20), 102 (68), 52 (100).

$C_{15}H_9CrNO_5$ (335.2) Ber. C 53.74 H 2.71 N 4.18
Gef. C 53.06 H 2.67 N 3.99

Pentacarbonyl[1-ethoxy-3-(isopropylamino)-3-phenyl-(Z)-2-propynyliden]chrom [(*Z*)-**5b**] und *Pentacarbonyl[1-(isopropylami-*

no)-3-phenyl-2-propinyliden]chrom (*anti*-6b): 1.05 g (3.00 mmol) **3a** werden wie oben mit 177 mg (3.00 mmol) Isopropylamin (**4b**) umgesetzt. Bei der Chromatographie an Kieselgel erhält man (*Z*)-**5b** (120 mg, 11%, gelbe Kristalle, Schmp. 93 °C) und *anti*-**6b** (950 mg, 78%, gelbe Kristalle, Schmp. 86 °C). Legt man hingegen **4b** vor und tropft dazu bei 20 °C **3a**, so isoliert man ausschließlich (*Z*)-**5b**. Andererseits gewinnt man fast ausschließlich *anti*-**6b**, wenn man **3a** vorlegt und **4b** bei -78 °C zutropft.

(*Z*)-**5b**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.08 (1H, breit, NH), 7.47 und 7.35 (3:2H, je m, C₆H₅), 6.13 (1H, s, 2-H), 4.84 (2H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂), 3.60 (1H, m, NCH), 1.63 (3H, t, ³J = 7 Hz, CH₃, Et), 1.16 (6H, d, ³J = 6.4 Hz, 2 CH₃, *i*Pr). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 290.7 (Cr=C), 218.8 und 224.0 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 154.0 (C-3); 129.9, 128.7, 127.4 [1:2:2, C-2 bis C-6, C₆H₅], 119.2 (CH, C-2), 73.7 (OCH₂), 47.7 (NCH), 23.9 (2 CH₃, *i*Pr), 15.8 (CH₃, Et). - IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2050.3 (25), 1971.2 (10), 1936.5 (80), 1928.8 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3320 [ν(NH)], 1573.9 [ν(C=C)]. - MS (70 eV), *m/z* (%): 409 (16) [M⁺], 381 (10), 353 (14), 325 (18), 297 (16), 269 (52), 156 (38), 108 (72), 52 (100).

C₁₉H₁₉CrNO₆ (409.4) Ber. C 55.75 H 4.68 N 3.42
Gef. C 55.93 H 4.76 N 3.42

anti-**6b**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.5 (1H, breit, NH); 7.60, 7.20 (3:2H, je m, C₆H₅), 4.39 (1H, m, CHN), 1.30 (6H, d, ³J = 6.5 Hz, 2 CH₃, *i*Pr). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 252.9 (Cr=C); 223.5, 217.3 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅]; 132.0, 130.6, 128.7 [2:1:2, C-2 bis C-6, C₆H₅], 131.5 (*i*-C, C₆H₅), 121.8 (C-3), 88.8 (C-2), 55.3 (NCH), 22.3 (2 CH₃, *i*Pr). - IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2171.8 (5) [ν(NH)]; 2056.1 (20), 1946.2 (90), 1938.5 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3365.8 [ν(NH)], 2168.0 [ν(C≡C)]. - MS (70 eV), *m/z* (%): ν̄ = 363 (20) [M⁺], 307 (16), 279 (22), 251 (18), 223 (52), 180 (22), 180 (22), 170 (20), 153 (36), 52 (100).

C₁₇H₁₃CrNO₅ (363.3) Ber. C 56.21 H 3.64 N 3.86
Gef. C 55.90 H 3.54 N 3.80

[3-(*Allyl*amino)-1-ethoxy-3-phenyl-(*Z*)-2-propenyliden]pentacarbonylchrom [(*Z*)-**5c**] und [1-(*Allyl*amino)-3-phenyl-2-propinyliden]pentacarbonylchrom (*anti*-**6c**): 1.05 g (3.00 mmol) **3a** werden wie oben mit 171 mg (3.00 mmol) Allylamin (**4c**) umgesetzt. Man dampft ein (20 °C/15 Torr), kristallisiert aus Petrolether/Diethylether (4:1) bei -78 °C um und erhält ausschließlich (*Z*)-**5c** (985 mg, 81%, gelbe Kristalle, Schmp. 64 °C). Setzt man bei -78 °C um, so erhält man ausschließlich *anti*-**6c** (92%, Schmp. 92 °C aus Petrolether/Ether 4:1).

(*Z*)-**5c**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.00 (1H, breit, NH), 7.38 und 7.29 (3:2H, C₆H₅), 6.20 (1H, s, 2-H), 5.72 (1H, m, -CH=, Allyl), 5.21 (1H, d, ³J = 8.6 Hz, *anti*-CH₂), 5.17 (1H, s, *syn*-CH₂), 4.80 (2H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂), 3.71 (2H, m, NCH₂), 1.51 (3H, t, ³J = 7 Hz, CH₃, Et). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 293.5 (Cr=C); 224.0, 218.6 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 154.3 (C-3), 134.4 (*i*-C, C₆H₅), 133.1 (-CH=, Allyl); 130.2, 128.8, 127.8 [1:2:2, C-2 bis C-6, C₆H₅], 119.6 (C-2), 117.9 (CH₂, Allyl), 73.9 (OCH₂), 48.1 (NCH₂), 15.8 (CH₃, Et). - IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2050.3 (25), 1938.5 (80), 1930.7 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3340 [ν(NH)], 1554 [ν(C=C)]. - MS (70 eV), *m/z* (%): 407 (12) [M⁺], 379 (10), 351 (10), 323 (14), 295 (20), 267 (56), 223 (40), 169 (60), 77 (62), 52 (100).

C₁₉H₁₇CrNO₆ (407.4) Ber. C 56.02 H 4.21 N 3.44
Gef. C 56.22 H 4.26 N 3.47

anti-**6c**: ¹H-NMR (CDCl₃/CS₂ 2:1): δ = 8.65 (1H, breit, NH), 7.45 und 7.34 (2:3H, je m, C₆H₅), 5.86 (1H, m, HC-CH₂), 5.31 (2H, dd, *J* = 2.8 und 12.0 Hz, =CH₂), 4.36 (2H, „d“, breit, ³J = 4 Hz, NCH₂). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 256.6 (Cr=C), 223.5 und 217.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅]; 132.1, 131.0, 130.8, 128.7 [2:1:1:2, C-2 bis C-6, C₆H₅ und HC=CH₂], 131.9 (*i*-C, C₆H₅), 121.5

(C-3), 119.3 (=CH₂), 88.9 (C-2), 55.0 (NCH₂). - IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2170 (5) [ν(C≡C)]; 2058 (28), 1948 (100), 1925 (30) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3381 [ν(NH)], 2168 [ν(C=C)]. - MS (70 eV), *m/z* (%): 361 (4) [M⁺], 333 (1.5), 305 (4.2), 277 (6), 249 (7), 221 (18), 194 (17), 153 (22), 102 (30), 52 (100).

C₁₇H₁₁CrNO₅ (361.2) Ber. C 56.52 H 3.07 N 3.88
Gef. C 56.36 H 3.12 N 3.85

Pentacarbonyl[1-ethoxy-3-phenyl-3-(phenylamino)-(*Z*)-2-propenyliden]chrom [(*Z*)-**5d**]: 1.05 g (3.00 mmol) **3a** und 280 mg (3.00 mmol) Anilin (**4d**) werden wie oben bei 20 °C umgesetzt und ergeben nach Eindampfen (20 °C/15 Torr) beim Umkristallisieren aus Petrolether/Diethylether (4:1) bei -78 °C (*Z*)-**5d** (1.20 g, 90%, orange Kristalle, Schmp. 103 °C). Wird die Umsetzung bei -78 °C durchgeführt, so tritt keine Reaktion ein. Erst beim Aufwärmen reagieren beide Komponenten unter Bildung von (*Z*)-**5d**. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.48 (1H, breit, NH), 7.40-7.32 (5H, C₆H₅); 7.15, 7.05, 6.68 (2:1:2H, NC₆H₅), 6.62 (1H, s, 2-H), 4.98 (2H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂), 1.67 (3H, t, CH₃, Et). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 301.5 (Cr=C); 224.1, 218.2 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 147.1 (C-3); 138.3, 134.8 (je *i*-C, C₆H₅ und NC₆H₅); 130.1, 129.1, 129.0, 128.7, 125.3, 122.8 [1:2:2:2:1:2, C-2 bis C-6 von C₆H₅ und NC₆H₅], 122.1 (C-2), 74.4 (OCH₂), 15.7 (CH₃, Et). - IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2052.3 (35), 1973.2 (10), 1942.3 (80), 1934.6 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3313 [ν(NH)], 1583.6 [ν(C=C)]. - MS (70 eV), *m/z* (%): 443 (12) [M⁺], 415 (12), 387 (8), 359 (10), 331 (12), 303 (38), 275 (40), 206 (50), 144 (60), 77 (86), 52 (100).

C₂₂H₁₇CrNO₆ (443.4) Ber. C 59.60 H 3.86 N 3.16
Gef. C 59.39 H 3.80 N 2.92

[3-(*Benzyl*amino)-1-ethoxy-3-phenyl-(*Z*)-2-propenyliden]pentacarbonylchrom [(*Z*)-**5e**] und [1-(*Benzyl*amino)-3-phenyl-2-propinyliden]pentacarbonylchrom (*anti*-**6e**): 1.05 g (3.00 mmol) **3a** und 321 mg (3.00 mmol) Benzylamin (**4e**) ergeben wie oben bei 20 °C ausschließlich (*Z*)-**5e** (1.23 g, 90%, gelbe Kristalle aus Petrolether/Ether 4:1 bei -78 °C, Schmp. 68 °C). Die Umsetzung bei -78 °C hingegen liefert ausschließlich *anti*-**6e** (119 mg, 87%, gelbe Kristalle aus Petrolether/Diethylether 4:1, Schmp. 76 °C).

(*Z*)-**5e**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.25 (1H, breit, NH), 7.6-7.2 (10H, m, 2 C₆H₅), 6.30 (1H, s, 2-H), 4.75 (2H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂), 4.32 (2H, d, ³J = 5.7 Hz, NCH₂), 1.29 (3H, t, CH₃, Et). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 293.0 (Cr=C); 224.0, 218.6 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 153.9 (C-3); 136.4, 134.4 (je *i*-C, 2 C₆H₅); 130.2, 129.0, 128.8, 128.3, 127.9, 127.5 [1:2:2:1:2:2, je C-2 bis C-6, 2 C₆H₅], 119.3 (CH, C-2), 73.8 (OCH₂), 50.0 (NCH₂), 15.2 (CH₃, Et). - IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2050.3 (30), 1936.5 (80), 1928.8 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3324 [ν(NH)], 1581 [ν(C=C)]. - MS (70 eV), *m/z* (%): 457 (20) [M⁺], 429 (8), 401 (6), 373 (18), 345 (20), 317 (20), 91 (20), 52 (100).

C₂₃H₁₉CrNO₆ (457.4) Ber. C 60.39 H 4.19 N 3.06
Gef. C 60.18 H 4.02 N 3.07

anti-**6e**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.91 (1H, breit, NH); 7.46, 7.36, 7.17 (3:4:3H, je m, 2 C₆H₅), 4.92 (d, ³J = 4.5 Hz, NCH₂). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 256.3 (Cr=C), 223.4 und 217.1 [1:4, *trans*- und *cis*-CO, Cr(CO)₅], 134.6 und 132.0 (je *i*-C, 2 C₆H₅); 132.2, 130.8, 129.3, 128.7, 128.6, 127.6 [2:1:2:2:1:2, je C-2 bis C-6, 2 C₆H₅], 121.5 (C-3), 89.2 (C-2), 56.9 (NCH₂). - IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2170 (5) [ν(C≡C)], 2056.1 (20), 1948.9 (100), 1925 (30) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3337 [ν(NH)], 2170 [ν(C≡C)]. - MS (70 eV), *m/z* (%): 411 (4.5) [M⁺], 355 (4.2), 327 (5.3), 299 (4), 271 (14), 244 (20), 219 (6), 102 (40), 91 (39), 52 (100).

C₂₁H₁₃CrNO₅ (411.3) Ber. C 61.32 H 3.19 N 3.41
Gef. C 61.35 H 3.21 N 3.56

[3-(Benzylamino)-1-ethoxy-(Z)-2-heptenyliden]pentacarbo-nylchrom (**5f**): 990 mg (3.00 mmol) **3b** und 321 mg (3.00 mmol) Benzylamin (**4e**) ergeben bei 20°C (s.o.) ausschließlich (Z)-**5f** (1.15 g, 87%, gelbe Kristalle aus Petrolether/Ether 4:1 bei -78°C, Schmp. 71°C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.24 (1H, breit, NH), 7.40 und 7.29 (3:2H, „d“ und „s“, C₆H₅), 6.18 (1H, s, 2-H), 4.62 (2H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂), 4.45 (2H, d, ³J = 5.2 Hz, NCH₂), 2.30 (2H, t, ³J = 7 Hz, CH₂, Bu), 1.61 und 1.45 (je 2H, je m, je CH₂, Bu), 1.14 und 0.96 (je 3H, je t, je ³J = 7 Hz, CH₃, Et und Bu). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 286.9 (Cr=C); 224.0, 218.9 [1:4, trans- und cis-CO, Cr(CO)₅], 157.6 (C-3), 135.6 (i-C, C₆H₅); 129.2, 128.6, 127.7 [2:1:2, C-2 bis C-6, C₆H₅], 118.1 (C-2), 73.3 (OCH₂), 47.9 (NCH₂); 32.4, 30.2, 22.5 (je CH₂ Bu), 15.1 und 13.7 (je CH₃, Et und Bu). — IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2050.3 (30), 1926.9 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3309 [ν(NH)]. — MS (70 eV), m/z (%): 437 (20) [M⁺], 381 (12), 353 (18), 325 (20), 297 (30), 91 (100).

C₂₁H₂₃CrNO₆ (437.4) Ber. C 57.67 H 5.30 N 3.20
Gef. C 57.76 H 5.40 N 3.23

[1-(Benzylamino)-3-(trimethylsilyl)-2-propinyliden]pentacarbo-nylchrom (**anti-6g**): 1.40 g (3.00 mmol) **3c** und 321 mg (3.00 mmol) Benzylamin (**4e**) ergeben bei 20°C (s.o.) ausschließlich **anti-6g** (890 mg, 73%, gelbe Kristalle aus Petrolether/Ether 4:1 bei -78°C, Schmp. 48°C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.05 (1H, breit, NH), 7.46 und 7.30 (3:2H, je m, C₆H₅), 4.91 (2H, d, ³J = 5.6 Hz, NCH₂), 0.29 [9H, s, Si(CH₃)₃]. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 259.0 (Cr=O); 223.5, 217.1 [1:4, trans- und cis-CO, Cr(CO)₅], 140.6 (C-3), 134.7 (i-C, C₆H₅); 129.3, 128.7, 127.9 [2:1:2, C-2 bis C-6, C₆H₅], 102.7 (C-2), 57.1 (CH₂), 0.7 [Si(CH₃)₃]. — IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2058.0 (25), 1948.1 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3367.7 [ν(NH)]. — MS (70 eV), m/z (%): 407 (18) [M⁺], 379 (3), 351 (19), 295 (20), 267 (38), 240 (50), 52 (100).

C₁₈H₁₇CrNO₅Si (407.4) Ber. C 53.07 H 4.21 N 3.44
Gef. C 53.50 H 4.25 N 3.68

Pentacarbonyl[1-ethoxy-3-phenyl-3-(1-phenylethylamino)-(Z)-2-propenyliden]chrom [(Z)-**5h**]: 100 mg (0.29 mmol) **3a** und 36 mg (0.30 mmol) (1S)-1-Amino-1-phenylethan (**4f**) werden wie oben bei 20°C umgesetzt. Durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm, Dichlormethan/Petrolether 4:1) erhält man **5h** (117 mg, 87%, gelbe Kristalle, Schmp. 64°C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.45 (1H, d, ³J = 9 Hz, NH), 7.5–7.25, 7.22, 7.08 (6:2:2H, m, „d“, „d“, 2 C₆H₅), 6.21 (1H, s, 2-H), 4.87 (2H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂), 4.53 (1H, dq, ³J = 9 und 7 Hz, NCH), 1.58 (3H, t, ³J = 7 Hz, CH₃, Et), 1.49 (3H, d, ³J = 7 Hz, CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 293.1 (Cr=C); 224.0, 218.6 [1:4, trans- und cis-CO, Cr(CO)₅], 162.5 (C-3), 153.5 und 142.5 (je i-C, 2 C₆H₅); 130.0, 129.0, 128.6, 127.9, 127.6, 125.5 [1:2:2:1:2:2, je C-2 bis C-6, 2 C₆H₅], 119.5 (CH, C-2), 73.8 (OCH₂), 55.0 (CHN), 23.9 (CH₃), 15.8 (CH₃, Et). — IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2050.3 (23), 1971.3 (6), 1959.7 (5), 1938.5 (84), 1928.8 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3316 (5) [ν(NH)]. — MS (70 eV), m/z (%): 471 (16) [M⁺], 443 (6), 415 (14), 387 (18), 359 (27), 331 (28), 279 (26), 105 (100).

C₂₄H₂₁CrNO₆ (471.4) Ber. C 61.15 H 4.49 N 2.97
Gef. C 61.12 H 4.48 N 2.95

Pentacarbonyl[1-ethoxy-3-(methylamino)-3-phenyl-(Z)-2-propenyliden]wolfram [(Z)-**5i**] und Pentacarbonyl[1-(methylamino)-3-phenyl-2-propinyliden]wolfram (**anti-6i**): 93 mg (3.00 mmol) Methylamin (**4a**) in 10 ml Diethylether werden bei 20°C zu 1.45 g (3.00 mmol) **3d** getropft (s.o.). Nach Chromatographie isoliert man (Z)-**5i** (370 mg, 24%, gelbe Kristalle, Schmp. 130°C), anschließend **anti-6i** (1.01 g, 72%, gelbe Kristalle, Schmp. 112°C).

(Z)-**5i**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.2 (1H, breit, NH), 7.46 und 7.37 (3:2H, je m, C₆H₅), 6.31 (1H, s, 2-H), 4.72 (2H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂),

2.88 (3H, d, ³J = 5.3 Hz, NCH₃), 1.59 (3h, t, ³J = 7 Hz, CH₃, Et). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 268.9 (W=C); 224.1, 218.7 [1:4, ¹J(¹⁸³W,¹³C) = 125 Hz, trans- und cis-CO, W(CO)₅], 159.2 (C-3), 134.1 (i-C, C₆H₅); 130.2, 128.8, 127.6 [1:2:2, C-2 bis C-6, C₆H₅], 122.0 (C-2), 76.4 (OCH₂), 32.7 (NCH₃), 15.7 (CH₃, Et). — IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2059.0 (20), 1934.6 (90), 1926.9 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3326 [ν(NH)]. — MS (70 eV), m/z (¹⁸⁴W (%): 513 (24) [M⁺], 485 (22), 457 (20), 429 (30), 401 (28), 373 (32), 174 (60), 77 (100).

C₁₇H₁₅NO₆W (513.2) Ber. C 39.79 H 2.95 N 2.73
Gef. C 39.44 H 2.87 N 2.46

anti-6i: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.64 (1H, breit, NH), 7.58 und 7.46 (2:3H, je m, C₆H₅), 3.36 (3H, d, ³J = 5.1 Hz, NCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 233.0 [¹J(¹⁸³W,¹³C) = 87 Hz, W=C]; 203.7, 198.4 [1:4, ¹J(¹⁸³W,¹³C) = 130.1 und 127 Hz, trans- und cis-CO, W(CO)₅]; 132.3, 130.8, 128.7 [2:1:2, C-2 bis C-6, C₆H₅], 128.3 (i-C, C₆H₅); 121.4 (C-3), 91.3 (C-2), 39.1 (NCH₃). — IR (Hexan), cm⁻¹ (%): 2172.8 (5) [ν(C≡C)]; 2064.8 (20), 1943.3 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3395.7 [ν(NH)], 2174.7 [ν(C≡C)]. — MS (70 eV), m/z (¹⁸⁴W (%): 467 (20) [M⁺], 439 (20), 411 (40), 383 (30), 355 (60), 327 (100), 298 (60).

C₁₅H₉NO₅W (467.1) Ber. C 38.57 H 1.94 N 3.00
Gef. C 38.47 H 1.90 N 2.92

Pentacarbonyl[*syn*-1-(methylamino)-3-phenyl-2-propinyliden]-wolfram (**syn-6i**) durch Isomerisierung von **anti-6i**: 100 mg (0.21 mmol) **anti-6i** in 4.5 ml trockenem Ethanol wurden in einem luftdicht verschließbaren 5-ml-Glasgefäß mit ca. 1 mg (0.01 mmol) HBF₄ (50proz. Lösung in Ether) versetzt. Nach 12 h bei 20°C filtriert man rasch über wenig Kieselgel und dampft ein (20°C/15 Torr). Man erhält 100 mg eines orangen Pulvers, das laut ¹H-NMR-Spektrum ein 1:4-Gemisch aus **syn-6i** und **anti-6i** (s.o.) darstellt. — **syn-6i**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.0 (1H, breit, NH), 7.58–7.39 (5H, m, C₆H₅), 3.56 (3H, d, ³J = 5.5 Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 234.4 (W=C); 204.1, 197.9 [1:4, ¹J(¹⁸³W,¹³C) = 127 Hz, trans- und cis-CO, W(CO)₅]; 132.3, 130.3, 128.8 [2:1:2, C-2 bis C-6, C₆H₅]; 115.2 (C-3), 94.8 (C-2), 41.1 (NCH₃). — IR (Hexan): [ν(C≡O)]-Bereich ist deckungsgleich mit dem von **anti-6i**.

(E/Z)-Pentacarbonyl[3-ethoxy-1-(methylamino)-3-phenyl-2-propenyliden]chrom [(E/Z)-**7a**]: Zu 4 ml trockenem Ethanol und 23 mg (0.10 mmol) Natrium gibt man 150 mg (0.49 mmol) **anti-6a**. Nach 12 h bei 20°C wird an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan 2:1). Man eluiert eine orange Fraktion mit (E/Z)-**7a** (135 mg, 79%, orange Kristalle).

(E)-**7a**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.55 (1H, breit, NH), 7.36 (5H, m, C₆H₅), 5.96 (1H, s, 2-H), 4.00 (2H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂), 2.58 (3H, d, ³J = 5 Hz, NCH₃), 1.45 (3H, t, ³J = 7 Hz, CH₃, Et). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 269.9 (Cr=C), 222.9 und 217.9 [1:4, trans- und cis-CO, Cr(CO)₅], 149.4 (C-3), 135.5 (i-C, C₆H₅); 129.6, 128.6, 127.5 [1:2:2, C-2 bis C-6, C₆H₅], 110.8 (CH, C-2), 64.5 (OCH₂), 37.6 (NCH₃), 14.3 (CH₃, Et).

(Z)-**7a**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.78 (1H, breit, NH); 7.53, 7.38 (2:3H, je m, C₆H₅), 6.30 (1H, s, 2-H), 3.76 (2H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂), 3.26 (3H, d, ³J = 5 Hz, NCH₃), 1.24 (3H, t, ³J = 7 Hz, CH₃, Et). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 269.3 (Cr=C), 223.1 und 217.9 [1:4, trans- und cis-CO, Cr(CO)₅], 144.5 (C-3), 134.9 (i-C, C₆H₅); 129.4, 128.6, 127.2 [1:2:2, C-2 bis C-6, C₆H₅], 118.9 (CH, C-2), 64 (OCH₂), 38.8 (NCH₃), 15.3 (CH₃, Et).

(E/Z)-**7a**: IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2054.2 (20), 1969.3 (5), 1959.7 (8), 1938.5 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3377.3 [ν(N–H)]. — MS (70 eV), m/z (%): 381 (20) [M⁺], 353 (10), 325 (20), 297 (24), 269 (28), 241 (34), 133 (100).

C₁₇H₁₅CrNO₆ (381.3) Ber. C 53.58 H 3.97 N 3.67
Gef. C 53.68 H 4.11 N 3.64

(3-Amino-1-ethoxy-3-phenyl-2-propenyliden)pentacarbonylchrom [(Z)-**8a**] und (1-Amino-3-phenyl-2-propinyliden)pentacarbonylchrom (**9a**): Zu 600 mg (1.71 mmol) **3a** in 10 ml Toluol gibt man bei 90 °C unter lebhaftem Rühren 1 Äquivalent Ammoniak (konz. wässrige Lösung). Die Lösung färbt sich rasch hellrot. Man dampft ein (20 °C/15 Torr) und chromatographiert an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm, Dichlormethan/Petrolether 1:2). Man erhält eine hellrote Fraktion mit (Z)-**8a** (450 mg, 72%, rote Kristalle) und anschließend eine gelbe Fraktion mit **9a** (90 mg, 16%, gelbe Kristalle).

(Z)-**8a**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.42 (1 H, breit, NH); 7.55 und 7.43 (2:3 H, je m, C₆H₅), 6.64 (1 H, s, 2-H), 5.59 (1 H, breit, NH), 4.92 (2 H, q, ³J = 7 Hz, OCH₂), 1.64 (3 H, t, ³J = 7 Hz, CH₃, Et). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 300.0 (Cr=C); 224.2, 218.4 [1:4, trans- und cis-CO, Cr(CO)₅], 150.0 (C-3), 132.7 (i-C, C₆H₅); 130.5, 129.2, 127.0 [1:2:2, C-2 bis C-6, C₆H₅], 117.3 (CH, C-2), 74.5 (OCH₂), 15.8 (CH₃, Et). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2052.3 (25), 1973.2 (5), 1940.4 (85), 1932.7 (100) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3487.3, 3458.4, 3361.9, 3336.8 [ν(N–H)], 1606.7 [ν(C=C)]. – MS (70 eV), m/z (%): 367 (18) [M⁺], 339 (15), 311 (18), 283 (32), 255 (30), 227 (70), 199 (829), 130 (2), 68 (100).

C₁₆H₁₃CrNO₆ (367.3) Ber. C 52.33 H 3.57 N 3.81
Gef. C 52.09 H 3.52 N 3.87

9a: ¹H-NMR (CDCl₃/CS₂ 2:1): δ = 8.64 und 8.09 (je 1 H, je breit, je NH); 7.51, 7.41 (2:3 H, je breit, C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 267.5 (Cr=C), 223.6 und 216.8 [1:4, trans- und cis-CO, (CO)₅Cr]; 132.3, 130.8, 128.7 [2:1:2, C-2 bis C-6, C₆H₅], 123.8 (i-C, C₆H₅), 121.2 (C-3), 92.4 (C-2). – IR (Hexan), cm⁻¹ (%): ν̄ = 2171.6 (5) [ν(C≡C)]; 2060.0 (20), 1953.9 (100), 1930.7 (45) [ν(C≡O)]; IR (KBr): 3441.0, 3327.2, 3246.2 [ν(N–H)]; 2171.8 [ν(C≡C)]. – MS (70 eV), m/z (%): 321 (10) [M⁺], 293 (6), 265 (24), 237 (25), 209 (32), 181 (90), 149 (50), 129 (42), 202 (70), 52 (100).

C₁₄H₇CrNO₅ (321.2) Ber. C 52.35 H 2.20 N 4.36
Gef. C 52.53 H 2.42 N 4.20

^[1] 62. Mitteilung: R. Aumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2773–2778.

^[2] Übersicht: ^[2a] R. Aumann, P. Hinterding, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1847–1862. – ^[2b] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2765–2772.

^[3] ^[3a] R. Aumann, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 900–901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 879–880. – ^[3b] R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 954–962. – ^[3c] Übersicht: R. Aumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1512–1524; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1456–1467.

^[4] ^[4a] K.-H. Dötz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 309–314. ^[4b] H. Fischer, K.-H. Dötz, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 193–202. – ^[4c] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 365–370.

^[5] A. Wienand, H.-U. Reißig, H. Fischer, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1589–1592.

^[6] J. W. Wilson, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, C63–C66; E. O. Fischer, W. R. Wagner, F. R. Kreissl, D. Neugebauer, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1320; D. W. Macomber, M. Liang, P. Madhukar, A. G. Verman, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, 187–194.

^[7] E. O. Fischer, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, C47–C52; E. O. Fischer, H. J. Kalder, *ibid.* **1977**, *131*, 57–64.

^[8] ^[8a] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 611–620. – ^[8b] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2047–2051.

^[9] L. Lattuada, E. Licandro, A. Papagni, S. Maiorana, A. C. Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1092–1093.

^[10] ^[10a] E. O. Fischer, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, C47–C51. – ^[10b] H. Berke, P. Härter, G. Huttner, J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *219*, 317–327. – ^[10c] E. O. Fischer, U. Schubert, W. Kleine, H. Fischer, *Inorg. Synth.* **1979**, *131*, 57–64.

^[11] M. Deutsch, R. Lackmann, F. Stein, A. deMeijere, *Synlett* **1991**, 324–325.

^[12] H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckl, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 367–389.

[262/92]

CAS-Registry-Nummern

1a: 536-74-3 / **1b**: 693-02-7 / **1c**: 1066-54-2 / **2a**≡Cr(CO)₆: 13007-92-6 / **3a**: 36009-07-1 / **3b**: 143682-66-0 / **3c**: 92314-82-4 / **3d**: 36009-08-2 / **4a**: 74-89-5 / **4b**: 75-31-0 / **4c**: 107-11-9 / **4d**: 62-53-3 / **4e**: 100-46-9 / **4f**: 2627-86-3 / **5a**: 127998-78-1 / **5b**: 143123-20-0 / **5c**: 143682-69-3 / **5d**: 143123-21-1 / **5e**: 143123-22-2 / **5f**: 143123-23-3 / **5h**: 143682-72-8 / **5i**: 143123-24-4 / **6a**: 143682-67-1 / **6b**: 143682-68-2 / **6c**: 136658-87-2 / **6e**: 143682-70-6 / **6g**: 143682-71-7 / **6i**: 143682-73-9 / (Z)-**7a**: 143730-89-6 / (E)-**7a**: 143682-74-0 / **8a**: 143123-25-5 / **9a**: 143682-75-1