

Inenylcarben-Komplexe aus Alkinylcarben-Komplexen und elektronenreichen Alkinen

Helmut Fischer *, Thomas Meisner und Josef Hofmann

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 5. April 1990)

Abstract

The alkoxy(phenylethynyl)carbene]pentacarbonyl complexes, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OR})\text{C}\equiv\text{CPh}]$ (**1**) [$\text{M} = \text{W}$, $\text{R} = \text{Me}$ (**a**), Et (**b**); $\text{M} = \text{Cr}$, $\text{R} = \text{Me}$ (**c**)], react with bis(diethylamino)ethyne, diethylaminopropyne, and methylthiopropyne, respectively, to give inenyl-carbene complexes, $(\text{CO})_5\text{M}\{\text{C}(\text{R}^1)[\text{C}(\text{R}^2) = \text{C}(\text{OR})\text{C}\equiv\text{CPh}]\}$ ($\text{R}^1 = \text{NEt}_2$, $\text{R}^2 = \text{NEt}_2$, Me ; $\text{R}^1 = \text{MeS}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$), by insertion of the $\text{C}\equiv\text{C}$ bond of the alkyne into the metal-carbene bond. The reaction is stereoselective. The structure of $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{NEt}_2)[\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}\equiv\text{CPh}]\}$ was established by an X-ray diffraction study.

Zusammenfassung

Alkoxy(phenylethynyl)carben]pentacarbonyl-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OR})\text{C}\equiv\text{CPh}]$ (**1**) [$\text{M} = \text{W}$, $\text{R} = \text{Me}$ (**a**), Et (**b**); $\text{M} = \text{Cr}$, $\text{R} = \text{Me}$ (**c**)], reagieren mit Bis(diethylamino)ethin, Diethylaminopropin bzw. Methylthiopropin unter Einschlebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Alkins in die Metall-Carben-Bindung zu Inenylcarben-Komplexen $(\text{CO})_5\text{M}\{\text{C}(\text{R}^1)[\text{C}(\text{R}^2) = \text{C}(\text{OR})\text{C}\equiv\text{CPh}]\}$ ($\text{R}^1 = \text{NEt}_2$, $\text{R}^2 = \text{NEt}_2$, Me ; $\text{R}^1 = \text{MeS}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$). Die Reaktion ist stereoselektiv. Die Struktur von $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{NEt}_2)[\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}\equiv\text{CPh}]\}$ wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Einleitung

Von Alkinylcarben-Komplexen ist aufgrund der Anhäufung reaktiver Zentren im Carbenliganden ($\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung und die beiden elektrophilen Kohlenstoffe C_{Carben} und C_β) eine vielfältige Reaktivität zu erwarten. Die bisherigen Untersuchungen konzentrierten sich im wesentlichen auf Umsetzungen mit Olefinen (konjugierten Dienen und Vinylether), 1,3-dipolaren Reagenzien und einfachen Nucleophilen wie Amidinen. Mit konjugierten Dienen reagieren Alkinylcarben-Komplexe entweder unter [4 + 2]-Cycloaddition des Diens an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung [1,2] oder unter [2 + 2]-Cycloaddition (Bildung von Cyclobutenylcarben-Komple-

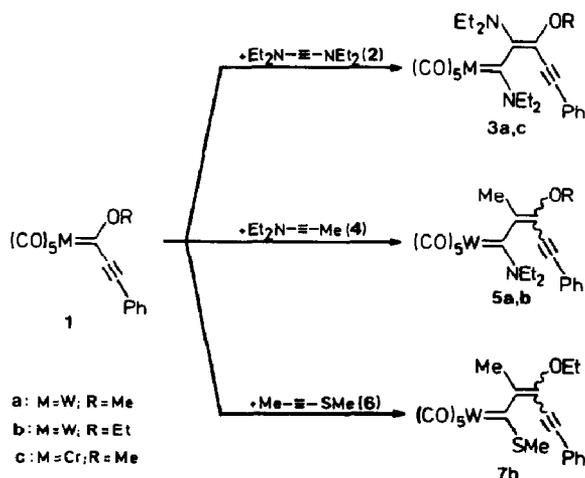
xen) [2,3]. Vinylether addieren gleichfalls an die $C\equiv C$ -Bindung [2,3]. Der Addition folgt gelegentlich eine rasche electrocyclische Ringöffnung. Auch die Reaktionen mit Diazoverbindungen verlaufen primär über eine Cycloaddition [4]. Die Reaktionen von Alkynylcarben-Komplexen mit einfachen Nucleophilen wie Dimethylamin sind hingegen stark temperaturabhängig: $(CO)_5M[(C(OEt)C\equiv CPh)]$ ($M = Cr, W$) addiert z.B. bei $-20^\circ C$ Dimethylamin an die Dreifachbindung (Bildung substituierter Vinylcarben-Komplexe), bei $-80^\circ C$ ($M = W$) bzw. $-115^\circ C$ ($M = Cr$) erfolgt selektiv Aminolyse (Austausch von OEt durch NMe_2) [5]. Dieses duale Reaktionsverhalten konnte von uns kürzlich für den Aufbau von Cyclopentenylden-Komplexen mit exocyclischer Doppelbindung genutzt werden [6]. Wir untersuchten nun die Reaktivität von Phenylethynylcarben-Komplexen gegenüber elektronenreichen Alkinen. Prinzipiell sind hierfür zwei Wege denkbar:

- Addition des Alkins an die $C\equiv C$ -Bindung unter Bildung von Cyclobutadienylcarben-Komplexen.
- Formale $[2 + 2]$ -Cycloaddition der $C\equiv C$ -Bindung des Alkins an die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung, gefolgt von einer electrocyclischen Ringöffnung (Insertion in die $M=C_{Carben}$ -Bindung). Dieser Reaktionsverlauf wird gewöhnlich bei Arylalkoxy- und Diarylcarben-Komplexen beobachtet [7].

Ergebnisse

Pentacarbonyl[methoxy(phenylethynyl)carben]wolfram (**1a**) reagiert mit Bis(diethylamino)ethin (**2**) in Dichlormethan (Molverhältnis 1:1.1) bereits bei $0^\circ C$ innerhalb weniger Minuten. Die chromatographische Aufarbeitung liefert einen orangenen Carben-Komplex (**3a**, isolierte Ausbeute: ca. 65%) (Schema 1), in dem aufgrund der Spektren sowie der Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung (siehe unten) eine Inenyl-Gruppierung an das Carbenkohlenstoffatom gebunden ist. Die Reaktion verläuft stereoselektiv. Es konnte nur das *Z*-Isomer von **3a** nachgewiesen werden.

Die analoge Umsetzung des Chrom-Komplexes **1c** mit **2** erfolgt beträchtlich langsamer, die Ausbeute ist niedriger. Erneut konnte nur ein Isomer (*Z*-**3c**) isoliert werden.



Schema 1.

Im Gegensatz dazu erhält man bei den Umsetzungen von **1a/b** mit Diethylaminopropin (**4**) zwei Isomere von **5a/b** im Verhältnis von ca. 13 : 1 (**5a**) bzw. 7.5 : 1 (**5b**). In Anlehnung an die Befunde bei **3a** und die Ergebnisse früherer Untersuchungen zu Umsetzungen von Methoxy(phenyl)carben-Komplexen mit **2** und **4** [8] bzw. von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{CH}=\text{CPh}_2]$ mit **4** [9] ordnen wir dem überwiegend gebildeten Isomer die *Z*-Struktur und dem zweiten Isomer die *E*-Struktur (bezüglich der C=C-Bindung) zu. Die Geschwindigkeit der Insertion von **4** in die Wolfram-Carbenkohlenstoff-Bindung von **1a** ist geringer als die von **2**. Dies deutet darauf hin, daß diese Reaktionen $\text{HOMO}_{\text{Alkin}}-\text{LUMO}_{\text{Komplex}}$ -kontrolliert ablaufen.

Die Reaktion von **1b** mit Methylthiopropin (**6**) verläuft erwartungsgemäß unter vergleichbaren Bedingungen am langsamsten. Es läßt sich nur ein Isomer von **7b** (aufgrund der NMR-Spektren das *E*-Isomer) erhalten.

Alle Insertionen führen somit bevorzugt (oder ausschließlich) zu demjenigen Isomer, in dem die Gruppen $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}$ und OR zueinander *trans*-ständig sind. Bei keiner der Umsetzungen konnte bisher die Bildung eines Cyclobutadienylcarben-Komplexes beobachtet werden. Offensichtlich erfolgt die Insertion der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung der Alkine in die $\text{W}=\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindung von **1a-c** wesentlich schneller als die Addition an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Komplexes.

Durch Austausch der Alkoxygruppe in **1** gegen eine Aminogruppe läßt sich die Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms und damit die Geschwindigkeit der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Insertion beträchtlich erniedrigen. Die Synthese von Cyclobutadienylcarben-Komplexen konnte jedoch bisher auf diesem Weg nicht erreicht werden: eine Reaktion von Amino(phenylethynyl)carben-Komplexen mit **2** oder **4** wurde trotz wesentlich längerer Reaktionszeiten nicht beobachtet. Ähnlich reagieren zwar die methoxysubstituierten Phenylethynylcarben-Komplexe **1a** und **1c** mit Cyclopentadien unter [4 + 2]-Cycloaddition, die Alkynyl(dimethylamino)carbenkomplexe hingegen nicht mehr [1c].

Alle neuen Inenylcarben-Komplexe sind bei Raumtemperatur, auch in Lösung, weitgehend stabil.

Aus den $\nu(\text{CO})$ -Spektren folgt, daß die C_{4v} -Symmetrie des Pentacarbonylmetall-Fragments nur schwach gestört ist. Die beiden Ethylgruppen des an das Carbenkohlenstoffatom gebundenen NEt_2 -Substituenten bei **3** und **5** sind aufgrund des hohen π -Anteils an der $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung magnetisch nicht äquivalent. Darüber hinaus sind die NCH_2 -Protonen diastereotop, man beobachtet im ^1H -NMR-Spektrum im allgemeinen zwei Triplets für die CH_3 - und vier Doppeldubletts für die CH_2 -Wasserstoffe und im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Resonanzen für die Methylenkohlenstoffatome. Die ^1H -Resonanz der OMe-Gruppe an C_β reagiert sehr empfindlich auf einen Wechsel des zweiten C_β -Substituenten: Bei $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{NEt}_2)\text{CMe}=\text{C}(\text{OMe})\text{R}]$ erfolgt in der Reihe (OMe-Resonanz in Klammern) $\text{R} = -\text{C}(\text{H})=\text{CPh}_2$ (2.87 ppm [9]), Ph (3.42 ppm [10]), $\text{C}\equiv\text{CPh}$ (3.65 ppm) ein deutlicher Tieffeld-Shift. Im Gegensatz dazu wird das $=\text{CMe}$ -Signal durch die Substituentenvariation kaum beeinflußt.

Die Resonanzen der Alkin-Kohlenstoffatome C_γ und $\equiv\text{CPh}$ sind gegenüber denjenigen der Ausgangsverbindungen **1** [1c,5a] diamagnetisch verschoben, sind jedoch vergleichbar mit denen von $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOMe}$ [11]. Die Verschiebung ist bei der $\equiv\text{CPh}$ -Resonanz besonders stark ausgeprägt (z.B. 100.2 ppm in **3c**, 137.3 ppm in **1c** [1c,5a] bzw. 98.9 ppm in **5a**, 129.9 in **1a**; zum Vergleich: 85.9 ppm in **3c**, 92.5 ppm in **1c** [1c]). Erwartungsgemäß wird die Resonanz des Carbenkohlenstoffatoms

Tabelle 1

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

Atom	x	y	z	U_{eq}
W(1)	0.1271(1)	0.0324(1)	0.0828(1)	0.033(1)
C(1)	0.1890(5)	-0.0732(12)	0.0392(5)	0.048(4)
O(1)	0.2221(4)	-0.1348(9)	0.0138(3)	0.068(3)
C(2)	0.0630(5)	-0.0843(12)	0.0467(4)	0.047(4)
O(2)	0.0296(4)	-0.1554(10)	0.0230(3)	0.070(3)
C(3)	0.1185(5)	0.1669(11)	0.0210(4)	0.045(3)
O(3)	0.1161(5)	0.2410(9)	-0.0168(3)	0.071(3)
C(4)	0.1388(4)	-0.1066(11)	0.1438(3)	0.035(3)
O(4)	0.1460(3)	-0.1872(8)	0.1767(3)	0.048(2)
C(5)	0.1984(5)	0.1456(12)	0.1137(4)	0.046(4)
O(5)	0.2389(3)	0.2055(9)	0.1282(3)	0.063(3)
C(6)	0.0646(4)	0.1559(10)	0.1380(4)	0.033(3)
N(1)	0.0141(3)	0.1187(8)	0.1630(3)	0.033(2)
C(11)	-0.0219(5)	0.2063(12)	0.1997(5)	0.054(4)
C(12)	-0.0190(6)	0.1664(14)	0.2581(5)	0.066(5)
C(13)	-0.0127(5)	-0.0198(11)	0.1561(5)	0.047(3)
C(14)	-0.0671(6)	-0.0142(16)	0.1184(7)	0.082(6)
C(7)	0.0856(4)	0.2980(9)	0.1503(4)	0.030(3)
N(2)	0.0762(5)	0.3932(9)	0.1104(3)	0.050(3)
C(21)	0.0213(5)	0.3900(12)	0.0773(5)	0.054(4)
C(22)	-0.0241(9)	0.5013(19)	0.0958(7)	0.114(8)
C(23)	0.1154(8)	0.5139(13)	0.1055(6)	0.082(6)
C(24)	0.1352(8)	0.5471(16)	0.0494(7)	0.090(7)
C(8)	0.1160(4)	0.3187(10)	0.1971(4)	0.035(3)
O(81)	0.1324(3)	0.4481(7)	0.2155(4)	0.055(3)
C(81)	0.1928(6)	0.4696(12)	0.2320(6)	0.062(4)
C(9)	0.1330(4)	0.2084(11)	0.2341(4)	0.039(3)
C(10)	0.1488(5)	0.1296(11)	0.2679(4)	0.041(3)
C(101)	0.1668(5)	0.0427(11)	0.3120(4)	0.040(3)
C(102)	0.1704(5)	-0.1026(13)	0.3057(5)	0.051(4)
C(103)	0.1879(6)	-0.1823(14)	0.3490(5)	0.060(4)
C(104)	0.2027(6)	-0.1251(16)	0.3982(5)	0.066(5)
C(105)	0.1990(7)	0.0129(17)	0.4051(5)	0.069(5)
C(106)	0.1812(5)	0.0965(14)	0.3619(5)	0.054(4)

beim Wechsel von den Alkoxy(phenylethynyl)carben-Komplexen **1** zu den Amino(inenyl)carben-Komplexen **3** und **5** stark zu höherem Feld verschoben. Im Gegensatz dazu liegt das C_{Carben} -Signal von **7a** im Vergleich zu dem von **1a** bei tieferem Feld.

Struktur von **3a**

Um die Struktur der Komplexe zu sichern, wurde **3a** röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Atomparameter sind in Tab. 1, wichtige Abstände und Winkel in Tab. 2 zusammengestellt. Wie Fig. 1 zeigt, ist in **3a** eine Inenyl-Gruppe an das Carbenkohlenstoffatom gebunden. Die einzelnen Gruppierungen in **3a** sind so angeordnet, daß sterische Wechselwirkungen minimiert werden. Die Carben-Ebene steht auf Lücke zu den cis-CO-Gruppen [Diederwinkel C(2)-W-C(6)-N(1): 34.5°],

Tabelle 2

Wichtige Abstände (in Å) und Winkel (in °) von **3a** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern: für die Atomnummerung siehe Fig. 1)

W(1)–C(1)	2.01(1)	W(1)–C(2)	2.02(1)
W(1)–C(3)	2.01(1)	W(1)–C(4)	2.03(1)
W(1)–C(5)	2.06(1)	W(1)–C(6)	2.27(1)
C(6)–C(7)	1.48(1)	C(6)–N(1)	1.32(1)
N(1)–C(11)	1.47(1)	N(1)–C(13)	1.47(1)
C(7)–C(8)	1.35(1)	C(7)–N(2)	1.36(1)
N(2)–C(21)	1.46(2)	N(2)–C(23)	1.46(2)
C(8)–C(9)	1.45(1)	C(8)–O(81)	1.38(1)
C(9)–C(10)	1.18(1)	C(10)–C(101)	1.43(1)
C(1)–W(1)–C(2)	87.4(5)	C(1)–W(1)–C(3)	89.4(5)
C(1)–W(1)–C(4)	87.9(4)	C(1)–W(1)–C(5)	87.1(5)
W(1)–C(6)–C(7)	114.8(6)	W(1)–C(6)–N(1)	130.1(7)
N(1)–C(6)–C(7)	115.0(8)	C(6)–C(7)–C(8)	117.8(8)
C(6)–C(7)–N(2)	115.7(8)	C(7)–C(8)–C(9)	123.7(9)
C(7)–C(8)–O(81)	123.0(9)	C(8)–C(9)–C(10)	173.0(11)
C(9)–C(10)–C(101)	175.3(11)		

alle *cis*-CO-Substituenten sind vom Carbenliganden weggebogen. Die Carben-Ebene [C(6)/W/N(1)/C(7)] und die Olefin-Ebene [C(6)/C(7)/N(2)/C(8)] stehen nahezu senkrecht aufeinander [Diederwinkel W–C(6)–C(7)–C(8) 96.5°]. Eine ähnliche Anordnung wurde auch bei (CO)₅Cr[C(OMe)CMe=C(H)Me] (Diederwinkel 81°) [12] aufgefunden. Exakt bzw. nahezu koplanar sind hingegen die Carben- und die Olefin-Ebene in (CO)₅Cr{C[N(C₆H₁₁)H]C(OMe)=CH₂} [13] und (CO)₅Cr–[C(OMe)C(OMe)=C(H)OMe] (Diederwinkel 9.1°) [14]. Die koplanare Anordnung

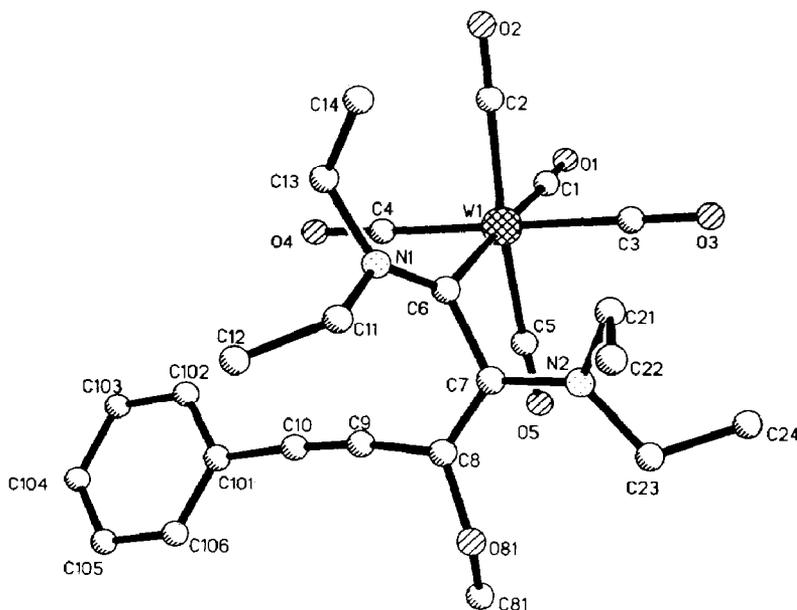


Fig. 1. Struktur von **3a** im Kristall (ohne H-Atome).

bei diesen beiden Verbindungen wird mit der Ausbildung einer N–H···O-Wasserstoffbrücke bzw. einer möglichen intramolekularen O···H-Wechselwirkung erklärt.

Die beiden Gruppen N(2)Et₂ und OMe (zueinander *cis*-ständig) sind nach außen, C(8)–C(9)–C(10)Ph ist nach innen gerichtet. Infolge dieser Anordnung überspannt der Carbenligand mit seinen Substituenten das Pentacarbonylmetall-Fragment schirmartig. Die Atome C(6), N(1), N(2), C(7) und C(8) sind trigonalplanar koordiniert. Der W–C_{Carben}-Abstand liegt mit 2.27(1) Å an der oberen Grenze des Bereichs, der üblicherweise bei Aminocarben-Komplexen gefunden wird (z.B. 2.20(2) Å in (CO)₅W[C(SET)N=CPh₂] [15] und 2.186(22) Å in (CO)₅W[C(NHMe)Ph] [16]). Die C=C- und die C≡C-Bindungslänge in **3a** stimmen mit den Werten gut überein, die bei verwandten Vinylcarben- bzw. Alkynylcarben-Komplexen gefunden wurden. So beträgt z.B. der C≡CPh-Abstand in **3a** 1.18(1) Å und im Phenylethynylcarben-Komplex (CO)₅Cr[C(OEt)C≡CPh] 1.19(3) Å [17]. Ähnlich wie bei diesem Komplex ist auch bei **3a** das C–C≡C-Fragment nicht streng linear.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, CaH₂, LiAlH₄) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck Nr. 60, 0.062–0.2 mm) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte reine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Ausgangskomplexe **1a** [1c], **1b** [5a], **1c** [5a], **4** [18], **6** [19] wurden nach Literaturangaben, **2** wie in [20] für Me₂N–C≡C–NMe₂ beschrieben, hergestellt. Wenn nicht anders angegeben, dann sind die NMR-Signale auf den jeweiligen Lösungsmittelpeak bezogen. IR: Perkin–Elmer-Spektrometer 983; NMR: Bruker AC 250 bzw. WM 250.

Allgemeine Vorschrift zur Reaktion von 1 mit Et₂N–C≡C–NEt₂, Et₂N–C≡C–Me bzw. MeS–C≡C–Me

Eine Lösung von 1 mmol **1** in 10 ml CH₂Cl₂ wird (Temperaturen siehe unten) rasch mit der entsprechenden Menge Alkin (in 2 ml CH₂Cl₂) versetzt. Die rote bzw. rotbraune Lösung färbt sich dabei braun. Nach Ende der Reaktion wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird bei 0 °C mit Petrolether/CH₂Cl₂ (2 : 1) an Kieselgel chromatographiert. Nach Abtrennen der vorauslaufenden schwachgelben Zone [W(CO)₆ bzw. Cr(CO)₆] werden je nach eingesetztem Alkin noch ein bis drei orangefarbene Zonen eluiert. Nach Entfernen des Solvens im Hochvak. werden **3a**, **5a**, und **5b** aus Petrolether/Toluol (5 : 1) umkristallisiert, **3c** und **7a** fallen als Öle an.

*Pentacarbonyl[diethylamino(*Z*-α-diethylamino-β-methoxy-β-phenylethynylvinyl)-carben]wolfram (3a).* Reaktionsbedingungen: Molverhältnis **1a**/Bis(diethylamino)-acetylen = 1:1.1; 0 °C; Reaktionszeit 10 min; Ausbeute: 65% (bez. auf **1a**). Orangefarbene Nadeln. Schmp. 120 °C (Zers.). MS: *m/e* = 636 (*M*⁺) und Peaks für [*M* – *n*CO]⁺ (*n* = 3, 4 und 5). IR (Hexan): ν(CO) = 2062 w, 1967 vw, 1930 vs, 1918 s,sh cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): 1.21 [t, ³*J* 7.1 Hz, N(CH₂CH₃)₂], 1.38 (t, ³*J* 7.3 Hz, *E*-NCH₂CH₃), 1.39 (t, ³*J* 7.2 Hz, *Z*-NCH₂CH₃), 3.18 und 3.19 [2 q, ³*J* 7.1 Hz, N(CH₂CH₃)₂], 3.65 (s, OCH₃), 3.74 und 4.02 (2 dq, ²*J* 14.3 Hz, ³*J* 7.2 Hz,

E-NCH₂), 4.23 und 4.38 (2 dq, ²J 14.4 Hz, ³J 7.2 Hz, *Z*-NCH₂), 7.23–7.37 (m, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃, Zuordnung mit Hilfe eines Spin-Echo-Experiments und Inkrementberechnungen): 12.7, 13.0 und 14.7 (NCH₂CH₃), 45.9 (=CNCH₂), 47.6 (*E*-NCH₂), 55.1 (*Z*-NCH₂), 57.4 (OCH₃), 86.2 (C_γ), 100.5 (≡CPh), 110.8 (C_β), 123.7 (C_{ipso}), 127.4, 128.2 und 130.5 (Ph), 147.7 (C_α), 198.4 (*J*(WC) = 133 Hz, CO_{cis}), 202.7 (CO_{trans}), 249.8 (C_{Carben}). Analyse: Gef.: C, 47.47; H, 4.59; N, 4.33; O, 15.29; W, 28.43. C₂₅H₂₈N₆O₂W ber.: C, 47.19; H, 4.44; N, 4.40; O, 15.09; W, 28.88%. Mol. Gew. 636.4.

Pentacarbonyl[diethylamino]*Z*-α-diethylamino-β-methoxy-β-phenylethinylnyl)-carben]chrom (3c). Reaktionsbedingungen: Molverhältnis **1c**/Bis(diethylamino)acetylen = 1 : 1.1; Raumtemperatur; Reaktionszeit 23 h; Ausbeute: 30% (bez. auf **1c**). Braunes Öl. IR (Hexan): ν(CO) = 2053 w, 1972 vw, 1932 vs, 1923 sh cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, bez. auf TMS): 1.21 [t, ³J 7.0 Hz, N(CH₂CH₃)₂], 1.36 (t, ³J 7.0 Hz, *E*-NCH₂CH₃), 1.39 (t, ³J 7.0 Hz, *Z*-NCH₂CH₃), 3.15 [dq, ²J 7.0 Hz, ³J 7.0 Hz, N(CH₂CH₃)₂], 3.65 (s, OCH₃), 3.72 und 4.05 (2 dq, ²J 14.2 Hz, ³J 7.3 Hz, *E*-NCH₂), 4.27 und 4.42 (2 dq, ²J 14.0 Hz, ³J 7.0 Hz, *Z*-NCH₂), 7.2–7.4 (m, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): 12.6, 13.0 und 14.7 (NCH₂CH₃), 45.8 (=CNCH₂), 48.6 (*E*-NCH₂), 52.5 (*Z*-NCH₂), 57.2 (OCH₃), 85.9 (C_γ), 100.2 (≡CPh), 111.0 (C_β), 123.5 (C_{ipso}), 127.3, 128.1 und 130.4 (Ph), 147.5 (C_α), 217.1 (CO_{cis}), 223.0 (CO_{trans}), 267.7 (C_{Carben}). Analyse: Gef.: C, 59.31; H, 5.96; N, 5.20. C₂₅H₂₈CrN₂O₆ ber.: C, 59.92; H 5.59; N, 5.55%. Mol. Gew. 504.5.

Pentacarbonyl[diethylamino(*E*-β-methoxy-α-methyl-β-phenylethinylnyl)carben]-wolfram (5a). Reaktionsbedingungen: Molverhältnis **1a**/Diethylaminopropin = 1 : 1.1; Raumtemperatur; Reaktionszeit 15 min; Ausbeute: 65% (bez. auf **1a**). Gelbes Pulver. Schmp 60 °C. IR (Hexan): ν(CO) = 2063 w, 1969 vw, 1933 vs, 1917 sh cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, bez. auf TMS): 1.33 (t, ³J 7.3 Hz, *E*-NCH₂CH₃), 1.40 (t, ³J 7.3 Hz, *Z*-NCH₂CH₃), 1.94 (s, CH₃), 3.65 und 3.73 (2 q, ³J 7.0 Hz, *E*-NCH₂), 3.74 (s, OCH₃), 4.17 (q, ³J 7.3 Hz, *Z*-NCH₂), 7.3–7.4 (m, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): 13.7 und 13.8 (NCH₂CH₃), 14.5 (CH₃), 47.0 (*E*-NCH₂), 55.5 (*Z*-NCH₂), 56.8 (OCH₃), 81.9 (C_γ), 99.5 (≡CPh), 122.0 (C_β), 125.7 (C_{ipso}), 128.3, 128.7 und 131.1 (Ph), 137.0 (C_α), 198.3 (*J*(WC) 127 Hz, CO_{cis}), 202.9 (*J*(WC) 127 Hz, CO_{trans}), 251.6 (*J*(WC) 91 Hz, C_{Carben}). Analyse: Gef.: C, 45.63; H, 3.71; N, 2.47. C₂₂H₂₁NO₆W ber.: C, 45.62; H, 3.65; N, 2.42%. Mol. Gew. 579.3.

Zusätzlich zu **5a** entsteht bei der Umsetzung noch ein weiteres Isomer (Ausbeute ca. 5%).

Pentacarbonyl[diethylamino(*E*-β-ethoxy-α-methyl-β-phenylethinylnyl)carben]-wolfram (5b). Reaktionsbedingungen: Molverhältnis **1b**/Diethylaminopropin = 1 : 1.1; 0 °C; Reaktionszeit 40 min; Ausbeute: 75% (bez. auf **1b**). Gelbes Pulver. Schmp. 62 °C. IR (Hexan): ν(CO) = 2063 w, 1969 vw, 1932 vs, 1918 sh cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, bez. auf TMS): 1.33 [t, ³J 7.0 Hz, N(CH₂CH₃)₂], 1.40 (t, ³J 7.3 Hz, OCH₂CH₃), 1.95 (s, CH₃), 3.58 und 3.74 (2 dq, ²J 14.5 Hz, ³J 7.3 Hz, *E*-NCH₂), 4.00 und 4.08 (2 q, ³J 7.0 Hz, *Z*-NCH₂), 4.17 (q, ³J 7.3 Hz, OCH₂), 7.3–7.4 (m, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃): 13.8 und 13.9 (NCH₂CH₃), 14.7 (OCH₂CH₃), 15.3 (CH₃), 46.9 (*E*-NCH₂), 55.6 (*Z*-NCH₂), 65.1 (OCH₂), 82.5 (C_γ), 98.9 (≡CPh), 122.1 (C_β), 124.7 (C_{ipso}), 128.3, 128.6 und 131.2 (Ph), 137.7 (C_β), 198.4 (*J*(WC) 129 Hz, CO_{cis}), 202.9 (*J*(WC) 129 Hz, CO_{trans}), 252.2 (*J*(WC) 89 Hz, C_{Carben}). Analyse: Gef.: C, 46.83; H, 3.96; N, 2.38. C₂₃H₂₃NO₆W ber.: C, 46.56; H, 3.91; N, 2.36%. Mol. Gew. 593.3.

Zusätzlich zu **5b** entsteht noch ein weiteres Isomer, dem wahrscheinlich die Z-Struktur zukommt (Ausbeute ca. 10%, bez. auf **1b**), das jedoch nicht in reiner Form isoliert wurde. Gelbes Pulver. IR (Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2062 \text{ w}, 1963 \text{ w}, 1934 \text{ vs}, 1916 \text{ sh cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , bez. auf TMS): 1.26 (t, 3J 7.0 Hz, *E*- NCH_2CH_3), 1.27 (t, 3J 7.2 Hz, *Z*- NCH_2CH_3), 1.40 (t, 3J 7.2 Hz, OCH_2CH_3), 1.99 (s, CH_3), 3.57 (q, 3J 7.2 Hz, OCH_2), 4.07 (m, NCH_2), 7.3–7.5 (2 m, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 13.4 und 13.7 (NCH_2CH_3), 15.0 (OCH_2CH_3), 16.4 (CH_3), 47.3 (*E*- NCH_2), 55.0 (*Z*- NCH_2), 64.4 (OCH_2), 81.2 (C_γ), 95.1 ($\equiv\text{CPh}$), 122.1 (C_β), 123.1 (C_{ipso}), 128.2, 128.4 und 131.2 (Ph), 132.2 (C_α), 198.5 ($J(\text{WC})$ 128 Hz, CO_{cis}), 203.1 (CO_{trans}), 251.5 ($J(\text{WC})$ 90 Hz, C_{Carben}).

Pentacarbonyl[(β -ethoxy- α -methyl- β -phenylethynyl-vinyl)methylthiocarben]wolfram (7a). Reaktionsbedingungen: Molverhältnis **1a**/Thiomethylpropin = 1 : 20; 40 °C; Reaktionszeit 18 h; Ausbeute: 30% (bez. auf **1a**). Braunes Öl. IR (Hexan): $\nu(\text{CO}) = 2067 \text{ m}, 1989 \text{ w}, 1959 \text{ sh}, 1940 \text{ vs cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , bez. auf TMS): 1.26 (t, 3J 7.0 Hz, OCH_2CH_3), 2.10 (s, CH_3), 2.41 (s, SCH_3), 4.06 (q, 3J 7.0 Hz, OCH_2), 7.3–7.4 und 7.50–7.55 (m, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 15.3 (OCH_2CH_3), 18.3 (CH_3), 28.8 (SCH_3), 65.3 (OCH_2), 81.3 (C_γ), 94.5 ($\equiv\text{CPh}$), 122.0 (C_β), 128.4 (C_{ipso}), 128.5, 128.9 und 131.6 (Ph), 138.1 (C_α), 197.3 ($J(\text{WC})$ 127 Hz, CO_{cis}), 207.8 (CO_{trans}), 327.7 (C_{Carben}). Analyse: Gef.: C, 42.22; H, 3.04. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{SW}$ ber.: C, 42.27; H, 2.84%. Mol. Gew. 568.3.

Röntgenstrukturanalyse von **3a**

Kristalldaten. $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2\text{W}$, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, $Z = 8$, $a = 22.034(5)$, $b = 9.679(4)$, $c = 24.570(3)$ Å, $V = 5240$ Å³, $D_{\text{ber}} = 1.62$ g/cm³, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 45.4$ cm⁻¹. Von einem geeigneten Kristall von **3a** (aus Petrolether/Toluol (5 : 1) erhalten, Kristallgröße: 0.2 · 0.1 · 0.4 mm) wurden bei –53 °C auf einem Syntex P3-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K α ($\lambda = 71.669$ pm) im ω -scan ($\Delta\omega = 1.0^\circ$, scan-Geschwindigkeit $1.0 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ/\text{min}$) im Bereich $4.0 \leq 2\theta \leq 52.0^\circ$ 5742 Reflexe gemessen. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden unter Verwendung des Programms SHELXTL gelöst. Die Wasserstoffatome wurden in geometrisch idealisierter Position berechnet und als "rigid group" isotrop verfeinert. Die Verfeinerung von 308 Parametern mit 3420 Strukturfaktoren [$F_o \geq 2.0\sigma(F_o)$] führte zu R (R_w) = 0.057 (0.064) [21*].

Dank

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

Literatur

- (a) W.D. Wulff, D.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7565; (b) W.D. Wulff, P.-C. Tang, K.-S. Chan, J.S. McCallum, D.C. Yang, S.R. Gilbertson, *Tetrahedron*, 41 (1985) 5813; (c) K.H. Dötz, W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) C23.
- A. de Meijere, A. Kaufmann, R. Lackmann, H.-C. Militzer, O. Reiser, S. Schömenauer, A. Weier in H. Werner und G. Erker (Eds.), *Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, 1989, S. 255 ff.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

- 3 (a) K.L. Faron, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8727; (b) F. Camps, J.M. Moretó, S. Ricart, J.M. Viñas, E. Molins, C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 1560.
- 4 (a) F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 57 (1973) C9; (b) K.S. Chan, W.D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5229.
- 5 (a) E.O. Fischer, F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 35 (1972) C47; (b) E.O. Fischer, H.J. Kalder, *ibid.*, 131 (1977) 57.
- 6 H. Fischer, T. Meisner, J. Hofmann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 7 Vergleiche hierzu K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587 und dort zitierte Literatur.
- 8 (a) K.H. Dötz, C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2026; (b) K.H. Dötz, I. Pruskil, *ibid.*, 111 (1978) 2059.
- 9 K.H. Dötz, B. Fügen-Köster, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 489.
- 10 K.H. Dötz, C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 99 (1975) 309.
- 11 P.A. Chaloner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1980) 1028.
- 12 K.H. Dötz, W. Kuhn, K. Ackermann, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1351.
- 13 G. Huttner, S. Lange, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3149.
- 14 K.H. Dötz, W. Kuhn, U. Thewalt, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1126.
- 15 H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 201.
- 16 J.T. Guy, Jr., D.W. Bennett, *Transition Met. Chem.*, 9 (1984) 43.
- 17 G. Huttner, H. Lorenz, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1864.
- 18 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 235.
- 19 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, S. 149.
- 20 L. René, *Synthesis*, (1982) 645.
- 21 Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54507, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.