

# Allenyliden-Komplexe als Synthone zur Darstellung von Hydroxylaminocarben- und Isoxazolidinyliden-Komplexen

Gerhard Roth, Helmut Fischer \*

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 55 60 M727, D-78434 Konstanz, Deutschland

Eingegangen den 3. April 1995

## Abstract

The diarylallenylidene complexes  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p)_2$  [ $\text{M} = \text{W}$  (1),  $\text{Cr}$  (2)] add *N*-alkyl-substituted hydroxylamines,  $\text{RNH}-\text{OH}$ , to form the hitherto unknown isoxazolidinylidene complexes  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{N}(\text{R})-\text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p)_2-\text{CH}_2$  [ $\text{M} = \text{W}$  (3),  $\text{Cr}$  (4);  $\text{R} = \text{Me}$  (a),  $\text{Bn}$  (b),  $^i\text{Pr}$  (c),  $^c\text{Hex}$  (d)]. The structure of these heterocyclic carbene complexes is established by X-ray analysis of compound 3a. Only in the synthesis of 4d could by-products [ $E/Z$ -( $\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}[\text{N}(\text{H})^c\text{Hex}]\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p)_2$  ( $E/Z$ -5)] be isolated. The reaction of 1 with the sterically strongly hindered *N*-alkyl-substituted hydroxylamine  $^i\text{BuNH}-\text{OH}$  or with the only weakly nucleophilic *N*-aryl-substituted hydroxylamine *p*- $\text{ToINH}-\text{OH}$  does not afford isoxazolidinylidene complexes. Instead the alkenyl(amino)carbene complexes  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}[\text{N}(\text{H})^i\text{Bu}]\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p)_2$  (6) and  $E/Z$ -( $\text{CO})_5\text{W}=\text{C}[\text{N}(\text{H})\text{-}p\text{-Tol}]\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p)_2$  ( $E/Z$ -7) are formed by the addition of amines which arise via dismutation of the hydroxylamines. From the reaction of 1 with the *N,N*-disubstituted hydroxylamine,  $\text{Me}_2\text{N}-\text{OH}$ , only the alkenyl(amino)carbene complex  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}[\text{NMe}_2]\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p)_2$  (8) is isolated. Hence, formation of 3 and 4 must proceed by initial attack of the hydroxylamine *N*-atom at the  $\text{C}_\alpha$ -atom of 1 and 2. Similarly, 1 also adds the *N,O*-disubstituted hydroxylamine  $\text{MeNH}-\text{OMe}$  to give the alkenyl(hydroxylamino)carbene complexes *E*- and *Z*-( $\text{CO})_5\text{W}=\text{C}[\text{N}(\text{Me})\text{OMe}]\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p)_2$  (*E*-9 and *Z*-9) in the ratio  $E/Z = 1:3.2$ . Both conformers were investigated by X-ray analysis. On warming in solution, *E*-9 isomerizes to form *Z*-9.

## Zusammenfassung

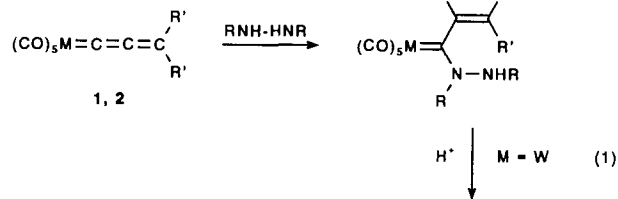
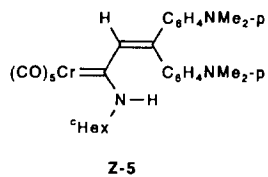
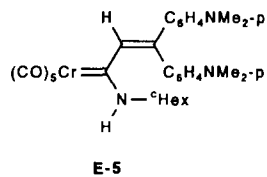
Die Diarylallenyliden-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p)_2$  [ $\text{M} = \text{W}$  (1),  $\text{Cr}$  (2)] addieren *N*-alkylsubstituierte Hydroxylamine,  $\text{RNH}-\text{OH}$ , glatt zu den bisher unbekanntenen Isoxazolidinyliden-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{N}(\text{R})-\text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p)_2-\text{CH}_2$  [ $\text{M} = \text{W}$  (3),  $\text{Cr}$  (4);  $\text{R} = \text{Me}$  (a),  $\text{Bn}$  (b),  $^i\text{Pr}$  (c),  $^c\text{Hex}$  (d)]. Die Struktur dieser heterocyclischen Carben-Komplexe wurde anhand einer Röntgenstrukturanalyse von 3a gesichert. Lediglich bei der Bildung von 4d können Nebenprodukte [ $E/Z$ -( $\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}[\text{N}(\text{H})^c\text{Hex}]\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p)_2$  ( $E/Z$ -5)] isoliert werden. Die Umsetzung von 1 mit dem sterisch stark gehinderten *N*-alkylsubstituierten Hydroxylamin  $^i\text{BuNH}-\text{OH}$  oder mit dem schwach nukleophilen *N*-arylsubstituierten Hydroxylamin *p*- $\text{ToINH}-\text{OH}$  liefert keinen Isoxazolidinyliden-Komplex, sondern durch Addition des aus der Dismutation der Hydroxylamine freigesetzten Amins die Alkenyl(amino)carben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}[\text{N}(\text{H})^i\text{Bu}]\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p)_2$  (6) bzw.  $E/Z$ -( $\text{CO})_5\text{W}=\text{C}[\text{N}(\text{H})\text{-}p\text{-Tol}]\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p)_2$  ( $E/Z$ -7). Da bei der Reaktion des *N,N*-disubstituierten Hydroxylamins,  $\text{Me}_2\text{N}-\text{OH}$ , mit 1 lediglich der Alkenyl(amino)carben-Komplex  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}[\text{NMe}_2]\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p)_2$  (8) isoliert werden kann, muß die Bildung von 3 und 4 über den primären Angriff des Hydroxylamin-Stickstoffs am  $\text{C}_\alpha$ -Atom von 1 und 2 erfolgen. Entsprechend addiert sich das *N,O*-disubstituierte Hydroxylamin  $\text{MeNH}-\text{OMe}$  an 1 zu den erstmals isolierten Alkenyl(hydroxylamino)carben-Komplexen *E*- und *Z*-( $\text{CO})_5\text{W}=\text{C}[\text{N}(\text{Me})\text{OMe}]\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p)_2$  (*E*-9 und *Z*-9) im Verhältnis  $E/Z = 1:3.2$ . Beide Konformere wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht. Komplex *E*-9 isomerisiert beim Erwärmen in Lösung zu *Z*-9.

**Keywords:** Isoxazolidinylidene complexes; Alkenyl(hydroxylamino)carbene complexes; Allenylidene complexes; Hydroxylamines; X-ray structure analysis; NMR spectroscopy; Mass spectrometry; IR spectroscopy

## 1. Einleitung

Wir berichteten kürzlich über die Addition von 1,2-disubstituierten Hydrazinen an die Allenyliden-Kom-

\* Corresponding author.



1: M = W  
2: M = Cr  
R' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2-p</sub>

plexe  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_{2-p})_2$  (**1**) und  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_{2-p})_2$  (**2**) zu Alkenyl(hydrazino)carben-Komplexen [1] sowie über die nachfolgende Cyclisierung der Wolframderivate zu Pyrazolidinylden-Komplexen [Gl. (1)] [2]. Es bietet sich an, diese Reaktionsfolge auch auf die zu Hydrazinen isoelektronischen 1,2-dinukleophilen Hydroxylamine und somit die Darstellung weiterer heterocyclischer Carben-Komplexe auszudehnen. Da zum einen bislang bei allen Reaktionen von Stickstoffnucleophilen mit Allenyliden-Komplexen immer nur der Angriff am metallgebundenen Kohlenstoff gefunden wurde [1–3] und zum anderen in Hydroxylaminen der Stickstoff weitaus stärker nucleophil als der Sauerstoff ist, kann hierbei eine hohe Produktselektivität erwartet werden.

## 2. Präparative Ergebnisse

### 2.1. Umsetzung von 1 und 2 mit Hydroxylaminen

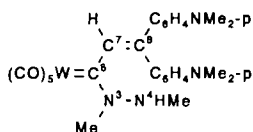
Im Gegensatz zur Umsetzung der Allenyliden-Komplexe **1** und **2** mit *N,N'*-disubstituierten Hydrazinen [vgl. Gl. (1)] kann bei der Reaktion mit *N*-substituierten Hydroxylaminen kein entsprechender offenkettiger Hydroxylaminocarben-Komplex als 'einfaches' Additionsprodukt isoliert werden. Hier wird nach etwa 3 Stunden bei Raumtemperatur in guter Ausbeute direkt der jeweilige Isoxazolidinylden-Komplex **3** oder **4** erhalten [Gl. (2)]. Es tritt kein Produkt auf, das auf einen primären Angriff des Hydroxylamin-Sauerstoffs schließen läßt. **3** und **4** fallen als fast farblose Pulver oder blaßgelbe bis blaßorange Kristalle an und sind sowohl in Lösung als auch als Feststoff unter Ausschluß von Sauerstoff raumtemperaturstabil. Gegenüber Luft sind sie zwar weniger empfindlich als die erwähnten Pyrazolidinylden-Komplexe, es tritt jedoch auch in kristalliner Form innerhalb eines Tages teilweise Zersetzung unter Rotfärbung ein. Als spektroskopische Besonderheit muß

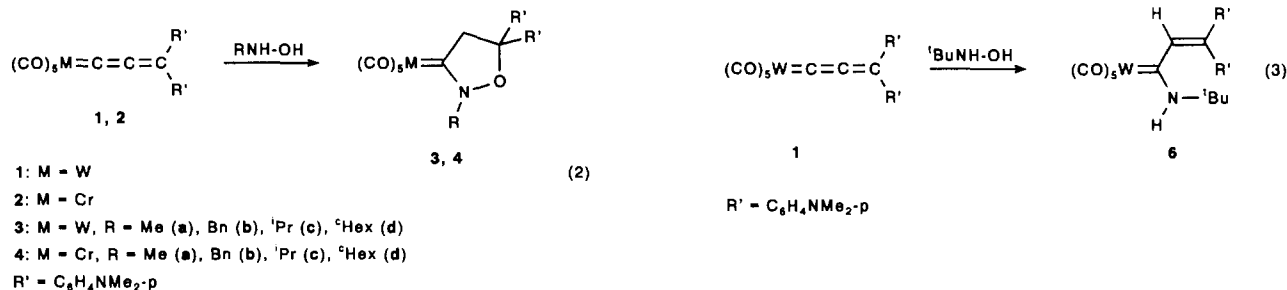
die ungewöhnliche Hochfeldverschiebung der Carbenresonanzen von **3** und **4** erwähnt werden. Im Vergleich zu einfachen Alkyl(amino)carben-Komplexen (z.B.  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{Me})\text{NMe}_2$  [4]:  $\delta = 251$  (M = W), 270 (M = Cr) ppm) oder auch zu Pyrazolidinyldenwolfram-Komplexen (vgl. Gl. (1); R = Me, Bn, <sup>1</sup>Pr:  $\delta \approx 225$  ppm [2]) erscheint hier das Carbensignal in **3** bei  $\delta \approx 200$  ppm bzw. in **4** bei  $\delta \approx 220$  ppm! Ähnliche Hochfeldlagen werden sonst nur in Diaminocarben-Komplexen gefunden (z.B.  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}-\text{N}(\text{Me})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{Me})$ :  $\delta = 206$  (M = W) [5], 219 (M = Cr) [6] ppm).

Die in Gl. (2) formulierte Reaktion verläuft für **3a–d** und **4a–c** glatt. Lediglich im Fall der Addition von *N*-Cyclohexylhydroxylamin an **2** werden außer **4d** auch die Nebenprodukte **E-5** und **Z-5** in isolierbaren Mengen gebildet.

Die in einem Verhältnis von 1:1.6 isolierten *E/Z*-isomeren Aminocarben-Komplexe **E-5** und **Z-5** entstehen hierbei sicher nicht als Folgeprodukt aus einem intermediär denkbaren Hydroxylaminocarben-Komplex. Es ist seit langem bekannt, daß Hydroxylamine in Lösung zur Dismutierung neigen [7] und sich insbesondere in Gegenwart von Schwermetallsalzen rasch zersetzen [8]. In beiden Fällen entsteht unter anderem freies Amin. Da der Angriff von <sup>6</sup>HexNH—OH an den Allenylidenchrom-Komplex **2** als sterisch eher ungünstig anzusehen ist, erscheint die Bildung von *E/Z-5* durch einfache Aminaddition von <sup>6</sup>HexNH<sub>2</sub> an **2** als plausibel. Im weiteren ist es auch nicht überraschend, daß die Umsetzung des sterisch noch anspruchsvolleren <sup>1</sup>BuNH—OH selbst mit dem Wolfram-Komplex **1** keinen Isoxazolidinylden-Komplex mehr liefert, sondern in einer langsamen und unvollständigen Reaktion lediglich den Aminocarben-Komplex **6** [Gl. (3)]. Komplex **6** liegt nur als eines der beiden möglichen Rotamere bezüglich der C(Carben)—N<sub>α</sub>-Bindung vor. Die im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für das Alkenylproton gefundene Allylkopplung von <sup>4</sup>J = 1.7 Hz mit der NH-Gruppe spricht für die *E*-Konformation.

Die Darstellung der Isoxazolidinylden-Komplexe **3** und **4** konnte bislang auch nicht auf *N*-arylsubstituierte Derivate ausgedehnt werden. Die Umsetzung von **1** mit





*N*-Tolylhydroxylamin liefert lediglich ein *E/Z*-Gemisch des Aminocarben-Komplexes **7** [Gl. (4)]. Die geringe Nukleophilie des Hydroxylamin-Stickstoffs verhindert hier den raschen Angriff an **1** und wird durch die Addition des bei der Hydroxylamin-Zersetzung gebildeten TolNH<sub>2</sub> zurückgedrängt.

Die Struktur der neuartigen gesättigten heterocyclischen Carben-Komplexe **3** und **4** wurde exemplarisch anhand einer Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall von **3a** gesichert (Abb. 1, Tabelle 1 und Tabelle 4).

Bei **3a** wird die für Pentacarbonylcarben-Komplexe typische [9] staggered-Konformation des Carbenliganden bezüglich der *cis*-CO-Gruppen gefunden [Winkel zwischen den Ebenen C(1)/C(5)/C(3) und N(1)/C(6)/C(7): 35.5°]. Aufgrund des hohen Doppelbindungsanteils der C(Carben)—N<sub>α</sub>-Bindung liegen die Substituenten an N<sub>α</sub> ebenfalls in der Carbenebene [Abweichung

von der N(1)/C(6)/C(7)-Ebene: −0.0200 Å für O(6) bzw. 0.1005 Å für C(9)]. Insgesamt nimmt der metallkoordinierte Heterocyclus eine envelope-Konformation ein [Abweichung für C(8) von der gemittelten O(6)/N(1)/C(6)/C(7)-Ebene: −0.3607 Å].

## 2.2. Untersuchungen zur Bildung von **3** und **4**

Die Tatsache, daß die Addition von *N,N'*-disubstituierten Hydrazinen an Allenyliden-Komplexe über die Bildung eines Hydrazinocarben-Komplexes und dessen anschließende säurekatalysierte Cyclisierung zum heterocyclischen Carben-Komplex in zwei Stufen durchgeführt werden muß [vgl. Gl. (1)], während die Addition der *N*-substituierten Hydroxylamine an **1** und **2** direkt zu den Isoxazolidinyliden-Komplexen **3** und **4** [Gl. (2)] führt, ist zunächst nicht in einfacher Weise verständlich.

Die Komplexe **3** und **4** dürften analog zu Gl. (1) über einen primären Angriff des Hydroxylamin-Stickstoffs

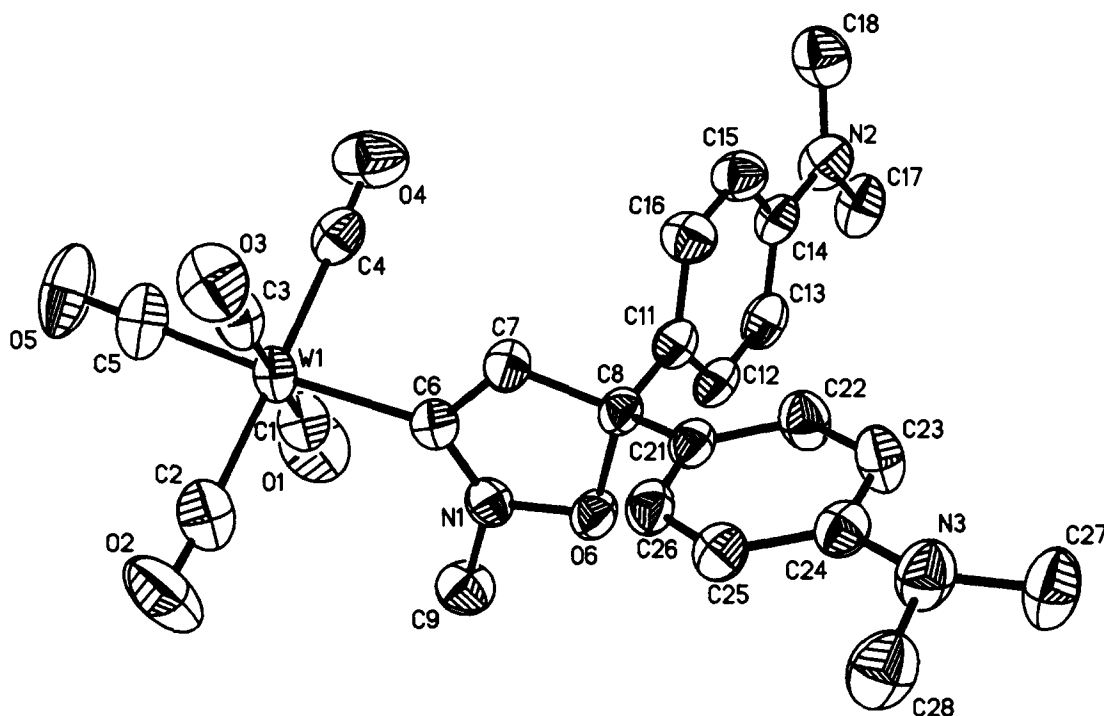


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von Komplex **3a** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (Grad): W(1)—C(6), 2.234(4); C(6)—C(7), 1.514(6); C(7)—C(8), 1.556(6); C(6)—N(1), 1.284(5); N(1)—O(6), 1.419(4); O(6)—C(8), 1.479(5); N(1)—C(9), 1.453(6); W(1)—C(6)—C(7), 125.1(3); W(1)—C(6)—N(1), 129.3(3); N(1)—C(6)—C(7), 105.6(3); C(6)—C(7)—C(8), 104.8(3); C(6)—N(1)—O(6), 117.6(3); N(1)—O(6)—C(8), 104.9(3).

am Allenyliden-C<sub>α</sub>-Atom gebildet werden. Das Kontrollexperiment am Beispiel der Umsetzung von **1** mit Me<sub>2</sub>N—OH bei Raumtemperatur zeigt, daß kein Produkt gebildet wird, das aus einem einleitenden Angriff des Hydroxylamin-Sauerstoffs am Allenyliden-Komplex resultiert. Der hier isolierte Aminocarben-Komplex **8** [Gl. (5)] entsteht analog zu *E/Z*-**5**, **6** und *E/Z*-**7** in langsamer unvollständiger Reaktion aus der Addition des bei der Hydroxylamin-Zersetzung freigesetzten Amins an den Allenyliden-Komplex.

Falls jedoch auch bei der Bildung von **3** und **4** ein intermediärer, offenkettiger Hydroxylaminocarben-Komplex (in *E*-Konformation!) auftritt, kann die im Vergleich zu entsprechenden Hydrazinocarben-Komplexen offensichtlich begünstigte Cyclisierung mit sterischen und/oder elektronischen Effekten erklärt werden. Um die Eigenschaften von Alkenyl(hydroxylamino)carben-Komplexen genauer zu beurteilen, wurde **1** auch mit *N,O*-Dimethylhydroxylamin umgesetzt [Gl. (6)]. Wie zu erwarten wird der Komplex **9** als *E/Z*-Gemisch

Tabelle 1

Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Schwingungsparameter (Å<sup>2</sup>) für **3a** (*U*<sub>eq</sub> repräsentiert ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*<sub>*ij*</sub>-Tensors)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
W(1)	0.3816(1)	0.3085(1)	0.2140(1)	0.039(1)
C(1)	0.3338(2)	0.4465(5)	0.2269(3)	0.053(2)
O(1)	0.3060(2)	0.5246(4)	0.2309(3)	0.084(2)
C(2)	0.4331(2)	0.4276(6)	0.1853(3)	0.063(2)
O(2)	0.4616(2)	0.4913(5)	0.1661(3)	0.102(2)
C(3)	0.4279(2)	0.1674(5)	0.1972(3)	0.049(2)
O(3)	0.4529(2)	0.0886(4)	0.1852(2)	0.069(2)
C(4)	0.3305(2)	0.1856(5)	0.2404(3)	0.049(2)
O(4)	0.3023(2)	0.1152(4)	0.2533(3)	0.076(2)
C(5)	0.3458(2)	0.2977(6)	0.1068(3)	0.064(2)
O(5)	0.3236(2)	0.2926(5)	0.0443(2)	0.094(2)
C(6)	0.4174(2)	0.3112(4)	0.3370(2)	0.037(1)
C(7)	0.4350(2)	0.1999(4)	0.3844(2)	0.038(1)
C(8)	0.4409(2)	0.2438(4)	0.4680(2)	0.036(1)
O(6)	0.4466(1)	0.3768(3)	0.4600(2)	0.042(1)
N(1)	0.4257(1)	0.4019(3)	0.3828(2)	0.037(1)
C(9)	0.4210(2)	0.5328(4)	0.3724(3)	0.053(2)
C(11)	0.3932(2)	0.2179(4)	0.4993(2)	0.036(1)
C(12)	0.3683(2)	0.3048(4)	0.5347(2)	0.041(1)
C(13)	0.3255(2)	0.2750(5)	0.5648(3)	0.045(2)
C(14)	0.3068(2)	0.1560(4)	0.5616(2)	0.040(1)
C(15)	0.3328(2)	0.0673(5)	0.5273(3)	0.049(2)
C(16)	0.3750(2)	0.0988(4)	0.4973(3)	0.047(2)
N(2)	0.2650(2)	0.1247(4)	0.5935(2)	0.055(2)
C(17)	0.2387(2)	0.2167(5)	0.6289(3)	0.057(2)
C(18)	0.2405(2)	0.0078(5)	0.5770(3)	0.065(2)
C(21)	0.4900(2)	0.2052(4)	0.5209(2)	0.036(1)
C(22)	0.4902(2)	0.1670(4)	0.5942(3)	0.046(2)
C(23)	0.5350(2)	0.1420(5)	0.6437(3)	0.049(2)
C(24)	0.5825(2)	0.1557(4)	0.6223(2)	0.039(1)
C(25)	0.5819(2)	0.1925(4)	0.5477(2)	0.039(1)
C(26)	0.5368(2)	0.2165(4)	0.4989(2)	0.039(1)
N(3)	0.6277(2)	0.1302(4)	0.6725(2)	0.052(1)
C(27)	0.6280(2)	0.1384(6)	0.7526(3)	0.064(2)
C(28)	0.6760(2)	0.1609(5)	0.6502(3)	0.061(2)

Tabelle 2

Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Schwingungsparameter (Å<sup>2</sup>) für *E*-**9** (*U*<sub>eq</sub> repräsentiert ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*<sub>*ij*</sub>-Tensors)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
W(1)	0.0255(1)	0.1022(1)	0.1925(1)	0.047(1)
C(1)	0.2515(10)	0.0734(7)	0.1588(5)	0.068(3)
O(1)	0.3789(7)	0.0696(6)	0.1383(4)	0.102(3)
C(2)	0.1296(9)	0.1299(7)	0.2993(5)	0.064(3)
O(2)	0.1826(8)	0.1496(6)	0.3614(3)	0.096(3)
C(3)	-0.1886(10)	0.1547(7)	0.2249(3)	0.059(3)
O(3)	-0.3053(7)	0.1898(6)	0.2428(3)	0.088(3)
C(4)	-0.0917(9)	0.0678(7)	0.0869(4)	0.059(3)
O(4)	-0.1605(8)	0.0485(6)	0.0286(3)	0.090(3)
C(5)	0.0870(10)	0.2750(8)	0.1757(5)	0.075(3)
O(5)	0.1224(9)	0.3741(5)	0.1644(4)	0.121(3)
C(6)	-0.0643(7)	-0.0906(6)	0.2120(3)	0.043(2)
C(7)	-0.1795(7)	-0.1073(5)	0.2681(3)	0.042(2)
C(8)	-0.3370(7)	-0.1633(5)	0.2603(3)	0.040(2)
N(1)	-0.0290(6)	-0.1885(5)	0.1774(3)	0.049(2)
O(6)	-0.1073(6)	-0.3071(4)	0.1895(3)	0.061(2)
C(61)	-0.0047(11)	-0.3603(8)	0.2417(5)	0.091(4)
C(9)	0.0655(9)	-0.1990(7)	0.1145(4)	0.072(3)
C(11)	-0.4342(7)	-0.1657(5)	0.3242(3)	0.042(2)
C(12)	-0.3609(8)	-0.1781(6)	0.3952(3)	0.051(2)
C(13)	-0.4452(8)	-0.1741(6)	0.4551(3)	0.054(2)
C(14)	-0.6180(8)	-0.1587(6)	0.4473(3)	0.049(2)
C(15)	-0.6923(8)	-0.1462(6)	0.3757(3)	0.050(2)
C(16)	-0.6024(7)	-0.1497(6)	0.3162(3)	0.044(2)
N(2)	-0.7074(7)	-0.1569(6)	0.5063(3)	0.066(2)
C(17)	-0.6237(11)	-0.1587(8)	0.5803(4)	0.080(3)
C(18)	-0.8745(11)	-0.1316(9)	0.4969(5)	0.095(4)
C(21)	-0.4258(7)	-0.2197(5)	0.1880(3)	0.040(2)
C(22)	-0.5212(7)	-0.3345(5)	0.1820(3)	0.045(2)
C(23)	-0.5969(8)	-0.3911(6)	0.1151(3)	0.051(2)
C(24)	-0.5834(8)	-0.3343(6)	0.0492(3)	0.049(2)
C(25)	-0.4912(8)	-0.2189(6)	0.0550(3)	0.050(2)
C(26)	-0.4152(7)	-0.1636(6)	0.1236(3)	0.045(2)
N(3)	-0.6573(9)	-0.3919(6)	-0.0188(3)	0.078(3)
C(27)	-0.7647(10)	-0.5066(7)	-0.0247(5)	0.078(3)
C(28)	-0.6357(11)	-0.3365(8)	-0.0856(4)	0.084(4)

erhalten. Überraschenderweise beträgt das Konformerenverhältnis *E/Z* = 1 : 3.2!

Für den strukturellen Vergleich solcher Alkenyl(hydroxylamino)carben-Komplexe mit den verwandten Hydrazin-substituierten Verbindungen bzw. mit den Isoxazolidinyliden-Komplexen **3** und **4** wurden an Einkristallen von *E*-**9** und *Z*-**9** Röntgenstrukturanalysen durchgeführt (Abb. 2 und 3, Tabellen 2 und 3).

Ähnlich wie bei **3a** zeigen auch die Komplexe *E*-**9** und *Z*-**9** im Festkörper eine staggered-Konformation der Carbensubstituenten bezüglich der *cis*-CO-Liganden [Winkel zwischen den Ebenen C(1)/C(5)/C(3) und N(1)/C(6)/C(7): 28.9° (*E*-**9**) bzw. 33.8° (*Z*-**9**)]. Die geringe Abweichung der N<sub>α</sub>-Substituenten von der Koplanarität mit der Carbenebene N(1)/C(6)/C(7) [*E*-**9**: -0.0907 Å für O(6), -0.1445 Å für C(9); *Z*-**9**: -0.0151 Å für O(6), 0.1940 Å für C(9)] belegt für beide Konformere von **9** den für Aminocarben-Komplexe erwarteten [9] hohen Doppelbindungsanteil der

C(Carben)— $N_{\alpha}$ -Bindung. Der Methylsubstituent am Hydroxylamin-Sauerstoff weicht dagegen jeweils stark von dieser Ebene ab [Torsionswinkel C(6)/N(1)/O(6)/C(61): 93.2(7)° (*E-9*) bzw. 109.4(4)° (*Z-9*)]. Während allerdings bei *E-9* diese Methylgruppe und der Alkenylsubstituent auf gegenüberliegenden Seiten der Carbenebene liegen, befinden sich in *Z-9* beide auf derselben Seite.

Für die Cyclisierung von Alkenyl(hydroxylamino)carben-Komplexen (in der *E*-Konformation) zu Verbindungen des Typs **3** und **4** ist der entscheidende Abstand im Molekül derjenige zwischen Hydroxylamin-Sauerstoff und terminalem Alkenyl-Kohlenstoff. Die einfache Überlegung, daß die Cyclisierung von Alkenyl(hydroxylamino)carben-Komplexen im Vergleich zu den Hydrazin-substituierten Komplexen durch einen geringeren Abstand der ringschließenden Atome begünstigt ist, scheint durch die Festkörperstruktur von *E-9* tendenziell bestätigt zu werden. Während in **10** [1] für den

N(4)—C(8)-Abstand 3.590 Å gefunden wurde, beträgt in *E-9* der O(6)—C(8)-Abstand nur 2.959 Å. Dies kann damit erklärt werden, daß der Alkenylteil in *E-9* weniger stark aus der Carbenebene herausgedreht ist [Torsionswinkel N(1)/C(6)/C(7)/C(8) = 59.1(9)°], als dies in **10** [Torsionswinkel N(3)/C(6)/C(7)/C(8) = 108.3(7)°] der Fall ist. Bei einem am Hydroxylamin-Sauerstoff unsubstituierten Derivat von *E-9*, das als Intermediat bei der Bildung von **3** und **4** denkbar ist, kann dieser Effekt zusätzlich durch die geringere sterische Wechselwirkung der OH-Gruppe mit dem Alkenylteil verstärkt sein.

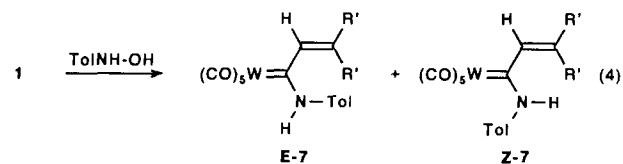
Neben den im Festkörper gefundenen Strukturdaten ist es weiterhin vorstellbar, daß in Lösung aufgrund der elektronenziehenden Wirkung des Hydroxylamin-Sauerstoffs auf  $N_{\alpha}$  der C(Carben)— $N_{\alpha}$ -Doppelbindungsanteil in Hydroxylaminocarben-Komplexen kleiner ist, als in anderen Aminocarben-Komplexen. Eine derart reduzierte Rotationsbarriere würde selbst unter Berücksichtigung des bei der Bildung von **9** beobachteten *E/Z*-Verhältnisses (1:3.2) die selektive Bildung der Verbindungen **3** und **4** erklären, die intermediär auf jeden Fall eine *E*-Anordnung von **1** und **2** mit dem jeweiligen Hydroxylamin erfordert. Hochtemperatur-NMR-Spektren von *E/Z-9* sind in diesem Zusammenhang ein erster Hinweis zur Abschätzung der Konformationsstabilität. Während sich das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *Z-9* auch bei 90°C (in [*d*<sub>8</sub>]-Toluol) nicht verändert, ist bei *E-9* innerhalb von Minuten eine Isomerisierung zu *Z-9* zu beobachten. Dabei verschwinden die *E-9* Resonanzen im gleichen Maß, wie die *Z-9* Signale an Intensität gewinnen. Eine Linienverbreiterung oder die Umlagerung zu einer anderen Verbindung, ähnlich zur thermischen Beckmann-Umlagerung von *E*-Hydrazinocarben-Komplexen [2], tritt nicht auf. Bei **9** ist demzufolge die *Z*-Konformation thermodynamisch günstiger. Wie **9** sollte auch ein am Hydroxylamin-Sauerstoff unsubstituierter Hydroxylaminocarben-Komplex, der als Zwischenstufe bei der Addition von Hydroxylaminen des Typs RNH—OH an die Allenyliden-Komplexe **1** und **2** postuliert werden kann, eine im Vergleich zu anderen Aminocarben-Komplexen relativ geringe Rotationsbarriere für die C(Carben)— $N_{\alpha}$ -Bindung [9] besitzen.

Sowohl bei der Bildung von **9**, als auch bei der von **3** und **4** ist es demnach wahrscheinlich, daß jeweils zunächst ausschließlich das *E*-Isomer der Hydroxylaminocarben-Komplexe als kinetisch kontrolliertes Produkt gebildet wird. Diesem regiospezifischen Angriff der Hydroxylamine an **1** und **2** liegt möglicherweise eine attraktive Wechselwirkung zwischen Hydroxylamin-Sauerstoff und terminalem Alkenyl-Kohlenstoff während der  $C_{\alpha}$ — $N_{\alpha}$ -Bindungsknüpfung zu Grunde. Im Fall einer enständigen freien OH-Gruppe erfolgt daran anschließend die entropisch begünstigte, schnelle Cyclisierung zum Isoxazolidinyliden-Komplex. Ist diese

Tabelle 3

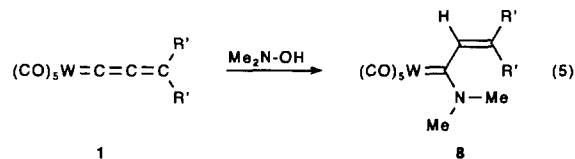
Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Schwingungsparameter (Å<sup>2</sup>) für *Z-9* ( $U_{eq}$  repräsentiert ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
W(1)	0.1459(1)	0.2260(1)	0.0412(1)	0.035(1)
C(1)	0.2923(6)	0.3096(4)	0.1711(4)	0.058(2)
O(1)	0.3681(5)	0.3586(4)	0.2489(3)	0.098(2)
C(2)	0.2650(5)	0.0973(4)	0.0222(4)	0.053(2)
O(2)	0.3292(5)	0.0235(3)	0.0136(4)	0.085(2)
C(3)	-0.0142(5)	0.1472(3)	-0.0861(3)	0.043(1)
O(3)	-0.1068(4)	0.1048(3)	-0.1555(3)	0.068(1)
C(4)	0.0271(5)	0.3524(3)	0.0623(3)	0.046(1)
O(4)	-0.0422(5)	0.4239(3)	0.0761(3)	0.073(1)
C(5)	0.0087(5)	0.1511(3)	0.1357(3)	0.050(1)
O(5)	-0.0689(5)	0.1076(3)	0.1904(3)	0.074(1)
C(6)	0.2919(5)	0.3066(3)	-0.0700(3)	0.040(1)
C(7)	0.2034(5)	0.3309(3)	-0.1610(3)	0.044(1)
C(8)	0.2099(5)	0.2904(3)	-0.2654(3)	0.041(1)
N(1)	0.4447(4)	0.3376(3)	-0.0626(3)	0.049(1)
O(6)	0.5360(4)	0.3156(3)	0.0220(3)	0.061(1)
C(61)	0.6234(6)	0.2306(5)	-0.0167(5)	0.080(2)
C(9)	0.5437(6)	0.4083(4)	-0.1230(4)	0.071(2)
C(11)	0.1007(5)	0.3133(3)	-0.3476(3)	0.042(1)
C(12)	0.0851(5)	0.2570(3)	-0.4529(3)	0.051(1)
C(13)	-0.0190(6)	0.2758(4)	-0.5296(3)	0.053(2)
C(14)	-0.1175(5)	0.3531(3)	-0.5052(3)	0.046(1)
C(15)	-0.1027(6)	0.4113(4)	-0.3990(3)	0.055(2)
C(16)	0.0024(6)	0.3911(4)	-0.3258(3)	0.054(2)
N(2)	-0.2263(5)	0.3706(3)	-0.5798(3)	0.060(1)
C(17)	-0.2250(6)	0.3221(5)	-0.6903(4)	0.068(2)
C(18)	-0.3265(6)	0.4514(4)	-0.5519(4)	0.060(2)
C(21)	0.3200(5)	0.2127(3)	-0.2982(3)	0.042(1)
C(22)	0.4433(5)	0.2366(3)	-0.3612(3)	0.049(1)
C(23)	0.5489(5)	0.1676(3)	-0.3847(3)	0.048(1)
C(24)	0.5389(5)	0.0681(3)	-0.3480(3)	0.043(1)
C(25)	0.4116(5)	0.0415(3)	-0.2885(3)	0.047(1)
C(26)	0.3065(5)	0.1129(3)	-0.2641(3)	0.045(1)
N(3)	0.6476(4)	-0.0007(3)	-0.3696(3)	0.053(1)
C(27)	0.6323(6)	-0.1027(4)	-0.3335(4)	0.064(2)
C(28)	0.7869(5)	0.0339(4)	-0.4199(4)	0.065(2)

R' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>-p

E-7

Z-7

R' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>-p

1

8

Folgereaktion jedoch durch einen Substituenten am Hydroxylamin-Sauerstoff blockiert, findet lediglich eine im Verhältnis zum Ringschluß langsame *E* → *Z*-Isomerisierung zum thermodynamisch günstigeren *Z*-Hydroxylaminocarben-Komplex statt.

### 3. Fazit

Allenylden-Komplexe addieren *N,O*-disubstituierte Hydroxylamine zu Alkenyl(hydroxylamino)carben-Komplexen. Bei der Umsetzung von Allenylden-Komplexen mit *N*-alkylsubstituierten Hydroxylaminen können keine offenkettigen Zwischenprodukte isoliert werden. Hier bilden sich in glatter Reaktion die gesättigten heterocyclischen Carben-Komplexe. Solche Isoxazolidinylden-Komplexe sind ein weiterer Beleg dafür, daß durch Addition von 1,2-Dinukleophilen Allenylden-Komplexe als Synthone für den Aufbau synthetisch

interessanter Heterocyclen geeignet sind. Derivate des 3-Isoxazolidinons, wie z.B. 4-Amino-3-isoxazolidinon ('Cycloserin'), werden seit Jahren als Breitbandantibiotika verwendet [10]. Es ist anzunehmen, daß unter anderem bei Einsatz geeigneter 1,3-Dinukleophile auch grössere Systeme zugänglich sind.

### 4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na, CaH<sub>2</sub>) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. J.T. Baker) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf reine Substanzen und sind nicht optimiert. Die NMR-Resonanzen sind auf TMS bezogen und wurden

Tabelle 4  
Kristallstrukturdaten für 3a, E-9 und Z-9

	3a	E-9	Z-9
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> W	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> W	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> W
Molmasse	647.3	661.4	661.4
Kristallgrösse (0.1 mm)	3 × 3 × 3	2 × 2 × 2	3 × 3 × 3
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a (Å)	26.739(8)	8.125(3)	8.586(8)
b (Å)	10.986(3)	11.147(6)	12.539(8)
c (Å)	17.966(5)	18.279(9)	12.930(7)
α (°)		94.20(4)	101.35(5)
β (°)	101.01(2)	96.80(4)	93.66(6)
γ (°)		97.29(4)	100.14(7)
V (Å <sup>3</sup> )	5181(2)	1624(1)	1337(2)
Z	8	2	2
d <sub>ber</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.660	1.352	1.643
μ(Mo-K α) (mm <sup>-1</sup> )	4.596	3.667	4.455
min./max. Transmission	0.1778/0.2413	0.3625/0.4223	0.1739/0.2527
F(000) (e)	2544	652	652
T (K)	241	253	248
Δω (°)	0.65	0.70	0.75
unabh. Reflexe	5655	7105	5814
beob. Reflexe [I > nσ(I)]	5399	5332	5249
n	1.0	4.0	4.0
LS-Parameter	316	325	325
R	0.042	0.044	0.026
R <sub>w</sub>	0.040	0.045	0.031
Restelektronendichte (e Å <sup>-3</sup> )	+0.79/−1.26	+0.92/−0.86	+0.86/−0.87

mit Geräten der Fa. Bruker aufgenommen (AC-250 und WM-250). Die Zuordnung der Kohlenstoffsignale erfolgte in Zweifelsfällen mit Hilfe von *J*-modulierten Spin-Echo-Experimenten oder durch Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen [9]. Für die IR-Spektren wurde ein FTS 60 (Fa. Biorad) verwendet. *N-p*-Tolylhydroxylamin [11] sowie **1** und **2** [12] wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. Alle anderen Chemikalien waren handelsüblich (Fa. Aldrich, Fa. Fluka und Fa. Merck).

#### 4.1. Freisetzung der Hydroxylamine

Bei Umsetzungen von **1** und **2** kann die Bildung von Nebenprodukten vermieden werden, wenn die Hydroxylamine aus den kommerziell erhältlichen Hydrochloriden zuvor freigesetzt und isoliert werden.

Eine 0.1 bis 0.5 M Lösung des Alkyl- oder Dialkylhydroxylamin-Hydrochlorids in THF wird bei Raumtemperatur mit 1.1 Äquivalenten konzentrierter Natronlauge versetzt und 30 Minuten gerührt. Zur Bindung des Wassers wird anschließend  $K_2CO_3$  zugegeben. Die überstehende farblose Lösung wird unter Luftausschluss

über Kieselgur filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Die freien Hydroxylamine verbleiben als reinweiße, flüchtige Pulver (*N*-Methylhydroxylamin erstarrt im Kühlschrank).

#### 4.2. Pentacarbonyl[(*N*-methyl-3,3-bis-*p*-dimethylamino-phenyl)isoxazolidinyliden]wolfram (**3a**)

Eine Lösung von 2.40 g (4.00 mmol) **1** und 0.24 g (5.00 mmol) *N*-Methylhydroxylamin in 50 ml  $CH_2Cl_2$  wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Farbe des Reaktionsgemisches ändert sich dabei von blau nach braungelb. Die Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand an Kieselgel bei  $-20^\circ C$  chromatographiert. Mit Pentan/ $CH_2Cl_2$ / $Et_2O$  (7:2:1) wird die vorauslaufende hellgelbe Zone eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **3a** aus 70 ml Pentan/ $CH_2Cl_2$  (10:1) in Form von blaßorangen Quadrern. Ausb. 1.93 g (75% bez. auf **1**). Schmp. 139–140°C. IR ( $Et_2O$ ):  $\nu(CO)$  2064 (w), 1970 (vw), 1928 (vs)  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 2.94 [s, 12H,  $N(CH_3)_2$ ]; 3.79 (t,  $J = 1.3$  Hz, 3H,  $N_\alpha CH_3$ ); 4.10 (q,  $J = 1.3$  Hz, 2H,  $CH_2$ ); 6.65–6.68 (m, 4H,

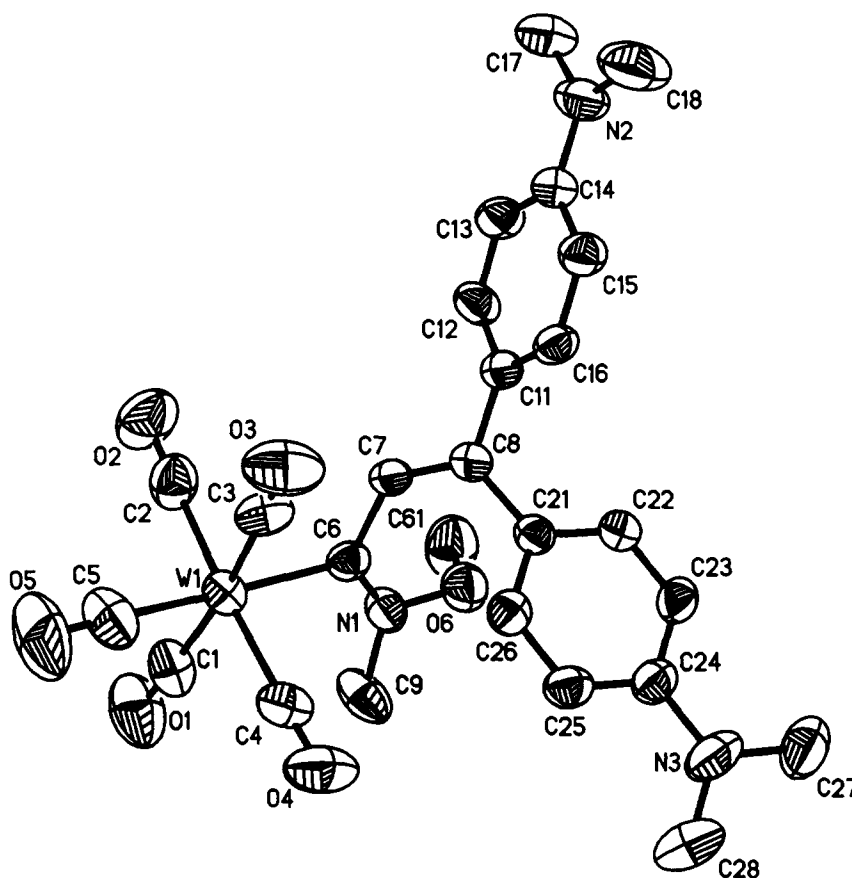
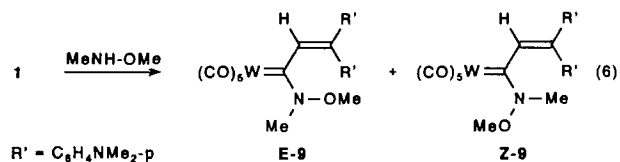


Abb. 2. ORTEP-Darstellung von Komplex **E-9** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (Grad): W(1)—C(6), 2.249(6); C(6)—C(7), 1.474(9); C(7)—C(8), 1.337(8); C(6)—N(1), 1.301(8); N(1)—O(6), 1.437(7); O(6)—C(61), 1.406(11); N(1)—C(9), 1.462(10); W(1)—C(6)—C(7), 116.3(4); W(1)—C(6)—N(1), 126.7(4); N(1)—C(6)—C(7), 116.9(5); C(6)—C(7)—C(8), 129.2(5); C(6)—N(1)—O(6), 121.7(5); C(6)—N(1)—C(9), 128.5(6); N(1)—O(6)—C(61), 110.5(5).



#### 4.3. Pentacarbonyl[(*N*-benzyl-3,3-bis-*p*-dimethylamino-phenyl)isoxazolidinyliden]wolfram (**3b**)

Verbindung **1** (0.55 g, 0.91 mmol) und 0.14 g (1.13 mmol) *N*-Benzylhydroxylamin werden in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und bei Raumtemperatur 5 h gerührt. Die grünlich gelbe Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand an Kieselgel bei  $-20^\circ\text{C}$  chromatographiert. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{Et}_2\text{O}$  (7:2:1) wird die vorauslaufende hellgelbe Zone eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **3b** aus 60 ml Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6:1) in Form eines leicht gelblichen, fast farblosen Pulvers. Ausb. 0.55 g (83% bez. auf **1**). Schmp.  $147\text{--}148^\circ\text{C}$  (Zers.). IR ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\nu(\text{CO})$  2064 (w), 1970 (vw), 1928 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 2.93 [s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]; 4.16 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.28 (s, 2H,  $\text{N}_\alpha\text{CH}_2$ ); 6.56–6.60 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ ); 6.97–7.01 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ ); 7.23–7.32 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 40.3

arom. H); 7.10–7.14 (m, 4H, arom. H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 40.3 [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]; 41.9 ( $\text{N}_\alpha\text{CH}_2$ ); 69.3 ( $\text{CH}_2$ ); 89.0 [ $\text{C}(\text{Aryl})_2$ ]; 112.0, 127.1, 129.1, 150.1 (aromat. C); 197.6 [*cis*-CO,  $J(\text{WC}) = 126$  Hz]; 202.0 (*trans*-CO); 202.2 (Carben-C) ppm. EI-MS  $m/z$  (%): 647 (2) [ $\text{M}^+$ ]; 268 (100) [ $\text{W}(\text{CO})_3^+$ ,  $(\text{O}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2)^+$ ]; 148 (35) [ $(\text{O}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)^+$ ]. Analyse: Gef.: C, 46.30; H, 3.89; N, 6.44%.  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_6\text{W}$  ber.: C, 46.38; H, 3.89; N, 6.49%. Mol.-Gew. 647.3.

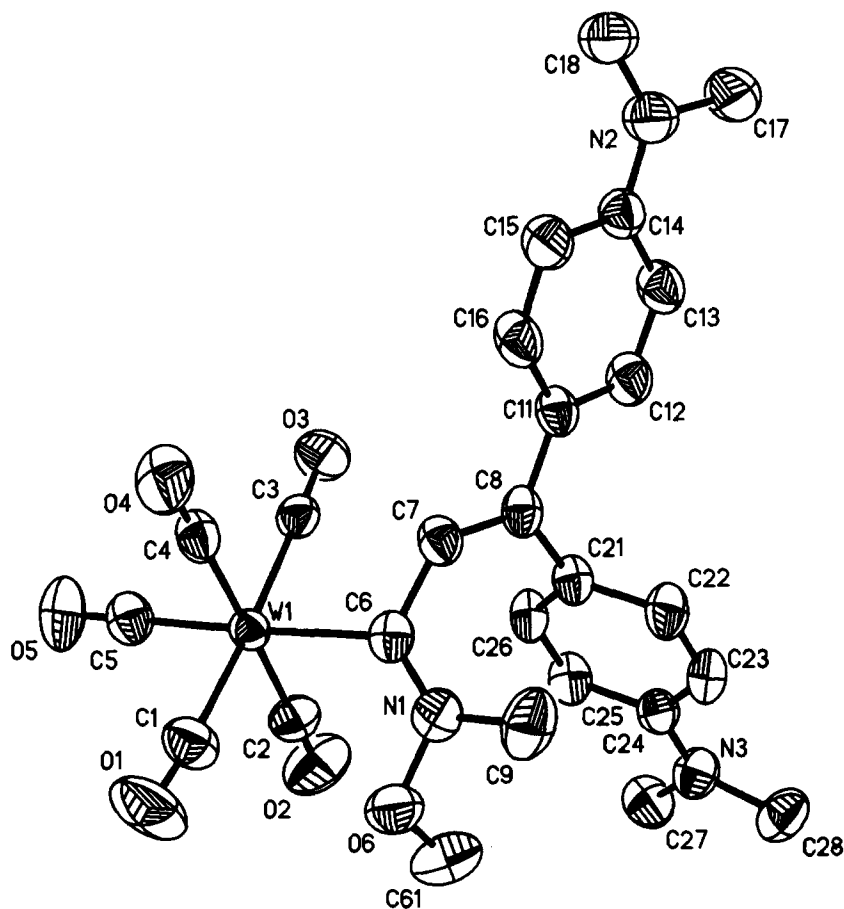


Abb. 3. ORTEP-Darstellung von Komplex Z-9 im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (Grad): W(1)—C(6), 2.239(5); C(6)—C(7), 1.471(6); C(7)—C(8), 1.354(5); C(6)—N(1), 1.293(5); N(1)—O(6), 1.405(5); O(6)—C(61), 1.439(7); N(1)—C(9), 1.486(7); W(1)—C(6)—C(7), 116.3(3); W(1)—C(6)—N(1), 128.1(3); N(1)—C(6)—C(7), 115.5(4); C(6)—C(7)—C(8), 127.9(4); C(6)—N(1)—O(6), 118.2(4); C(6)—N(1)—C(9), 111.6(3); N(1)—O(6)—C(61), 110.0(4).



[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 58.6 (N<sub>α</sub>CH<sub>2</sub>); 69.3 (CH<sub>2</sub>); 89.0 [C(Aryl)<sub>2</sub>]; 111.8, 127.3, 128.1, 128.4, 128.7, 128.8, 132.1, 150.1 (aromat. C); 197.5 [*cis*-CO, *J*(WC) = 128 Hz]; 202.0 (*trans*-CO); 203.7 (Carben-C) ppm. Analyse: Gef.: C, 51.15; H, 4.06, N, 5.59%. C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>W ber.: C, 51.47; H, 4.04; N, 5.81%. Mol.-Gew. 723.4.

#### 4.4. Pentacarbonyl[(*N*-isopropyl-3,3-bis-*p*-dimethylaminophenyl)isoxazolidinyliden]wolfram (**3c**)

Verbindung **1** (0.68 g, 1.13 mmol) und 0.11 g (1.46 mmol) *N*-<sup>1</sup>Propylhydroxylamin werden in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bei Raumtemperatur 4 h gerührt. Die grünlich gelbe Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand an Kieselgel bei –20°C chromatographiert. Mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (7:2:1) wird die vorauslaufende hellgelbe Zone eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **3c** aus 50 ml Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8:1) in Form von blaßorangen Nadeln. Ausb. 0.67 g (87% bez. auf **1**). Schmp. 148°C (Zers.). IR ((Et<sub>2</sub>O): ν(CO) 2063 (w), 1968 (vw), 1927 (vs) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur) δ: 1.39 [d, *J* = 6.6 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 2.95 (s, 12H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.02 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 4.88 (sept, *J* = 6.6 Hz, 1H, N<sub>α</sub>CH); 6.65–6.69 (m, 4H, aromat. H); 7.09–7.14 (m, 4H, aromat. H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur) δ: 19.9 [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 40.3 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 58.3 (N<sub>α</sub>CH); 68.5 (CH<sub>2</sub>); 88.2 [C(Aryl)<sub>2</sub>]; 111.8, 127.4, 129.2, 150.1 (aromat. C); 197.6 [*cis*-CO, *J*(WC) = 128 Hz]; 198.2 (Carben-C); 202.4 (*trans*-CO) ppm. Analyse: Gef.: C, 48.83; H, 4.76; N, 6.03%. C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>W · 1/4 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> ber.: C, 48.93; H, 4.65; N, 6.06%. Mol.-Gew. 675.4 + 18.0. Komplex **3c** konnte bislang nicht vollständig lösungsmittelfrei erhalten werden.

#### 4.5. Pentacarbonyl[(*N*-cyclohexyl-3,3-bis-*p*-dimethylaminophenyl)isoxazolidinyliden]wolfram (**3d**)

Verbindung **1** (0.54 g, 0.90 mmol) und 0.13 g (1.13 mmol) *N*-<sup>6</sup>Hexylhydroxylamin werden in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bei Raumtemperatur 3 h gerührt. Die braungelbe Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand an Kieselgel bei –20°C chromatographiert. Mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (8:1:1) wird die vorauslaufende hellgelbe Zone eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **3d** aus 70 ml Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5:1) in Form von blaßorangen Quadern. Ausb. 0.53 g (82% bez. auf **1**). Schmp. 161°C (Zers.). IR (Et<sub>2</sub>O): ν(CO) 2063 (w), 1967 (vw), 1926 (vs) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur) δ: 1.11–1.98 (m br., 10H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.93 [s, 12H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 4.02 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 4.52 (m<sub>c</sub> br., 1H, N<sub>α</sub>CH); 6.62–6.69 (m, 4H, aromat. H); 7.08–7.19 (m, 4H, aromat. H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur) δ: 24.7, 24.8, 30.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 40.3 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 65.7 (N<sub>α</sub>CH);

68.5 (CH<sub>2</sub>); 88.2 [C(Aryl)<sub>2</sub>]; 111.8, 127.3, 129.3, 150.0 (aromat. C); 197.7 [*cis*-CO, *J*(WC) = 128 Hz]; 198.3 (Carben-C); 202.5 (*trans*-CO) ppm. Analyse: Gef.: C, 50.31; H, 4.69; N, 5.88%. C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>W ber.: C, 50.36; H, 4.65; N, 5.87%. Mol.-Gew. 715.5.

#### 4.6. Pentacarbonyl[(*N*-methyl-3,3-bis-*p*-dimethylaminophenyl)isoxazolidinyliden]chrom (**4a**)

Verbindung **2** (0.30 g, 0.64 mmol) und 0.06 g (1.27 mmol) *N*-Methylhydroxylamin werden in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bei Raumtemperatur 3 h gerührt. Die grünlich gelbe Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand an Kieselgel bei –20°C chromatographiert. Mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (7:2:1) wird die vorauslaufende hellgelbe Zone eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **4a** aus 10 ml Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10:1) in Form blaßgelber Nadeln. Ausb. 0.20 g (61% bez. auf **2**). Schmp. 128–130°C. IR (Et<sub>2</sub>O): ν(CO) 2058 (w), 1973 (vw), 1932 (vs) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur) δ: 2.95 [s, 12H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 3.83 (t, *J* = 1.2 Hz, 3H, N<sub>α</sub>CH<sub>3</sub>); 4.11 (q, *J* = 1.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>); 6.63–6.69 (m, 4H, aromat. H); 7.09–7.14 (m, 4H, aromat. H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur) δ: 40.4 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 40.8 (N<sub>α</sub>CH<sub>3</sub>); 67.8 (CH<sub>2</sub>); 87.5 [C(Aryl)<sub>2</sub>]; 112.0, 127.1, 129.2, 150.1 (aromat. C); 217.3 (*cis*-CO); 219.7 (Carben-C); 222.2 (*trans*-CO) ppm. EI-MS *m/z* (%): 515 (1.4) [M<sup>+</sup>]; 268 (93) [(O=C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>]; 148 (100) [(O=C—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>]. Analyse: Gef.: C, 58.34; H, 4.91; N, 8.00%. C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Cr ber.: C, 58.25; H, 4.89; N, 8.15%. Mol.-Gew. 515.5.

#### 4.7. Pentacarbonyl[(*N*-benzyl-3,3-bis-*p*-dimethylaminophenyl)isoxazolidinyliden]chrom (**4b**)

Verbindung **2** (1.87 g, 4.00 mmol) und 0.62 g (5.00 mmol) *N*-Benzylhydroxylamin werden in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die braungelbe Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand an Kieselgel bei –20°C chromatographiert. Mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (7:2:1) wird die vorauslaufende hellgelbe Zone eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **4b** aus 100 ml Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7:1) in Form eines leicht gelblichen, fast farblosen Pulvers. Ausb. 1.34 g (57% bez. auf **2**). Schmp. 136–137°C (Zers.). IR (Et<sub>2</sub>O): ν(CO) 2057 (w), 1973 (vw), 1931 (vs) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur) δ: 2.93 [s, 12H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 4.16 (s, 2H, CH<sub>2</sub>); 5.30 (s, 2H, N<sub>α</sub>CH<sub>2</sub>); 6.55–6.59 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>); 6.94–6.98 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NMe<sub>2</sub>); 7.24–7.31 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur) δ: 40.3 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 57.6 (N<sub>α</sub>CH<sub>2</sub>); 67.8 (CH<sub>2</sub>); 87.5 [C(Aryl)<sub>2</sub>]; 111.8, 127.2, 128.2, 128.3, 128.6, 128.9, 132.3, 150.0 (aromat. C); 217.2 (*cis*-CO); 221.4 (Carben C); 222.1 (*trans*-CO) ppm. Analyse:

Gef.: C, 63.05; H, 4.98; N, 7.12%.  $C_{31}H_{29}N_3O_6Cr$  ber.: C, 62.94; H, 4.94; N, 7.10%. Mol.-Gew. 591.6.

#### 4.8. Pentacarbonyl[(*N*-isopropyl-3,3-bis-*p*-dimethylaminophenyl)isoxazolidinyliden]chrom (**4c**)

Verbindung **2** (0.49 g, 1.05 mmol) und 0.10 g (1.33 mmol) *N*-<sup>1</sup>Propylhydroxylamin werden in 30 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und bei Raumtemperatur 4 h gerührt. Die grünlich gelbe Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand an Kieselgel bei  $-20^\circ C$  chromatographiert. Mit Pentan/ $CH_2Cl_2$ / $Et_2O$  (8:1:1) wird die vorauslaufende hellgelbe Zone eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **4c** aus 60 ml Pentan/ $CH_2Cl_2$  (12:1) in Form von blaßgelben Nadeln. Ausb. 0.49 g (90% bez. auf **2**). Schmp.  $136^\circ C$  (Zers.) IR ( $Et_2O$ ):  $\nu(CO)$  2057 (w), 1971 (vw), 1931 (vs)  $cm^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 1.41 [d,  $J = 6.6$  Hz, 6H,  $CH(CH_3)_2$ ]; 2.95 [s, 12H,  $N(CH_3)_2$ ]; 4.03 (s, 2H,  $CH_2$ ); 4.87 (sept,  $J = 6.6$  Hz, 1H,  $N_\alpha CH$ ); 6.63–6.69 (m, 4H, arom. H); 7.08–7.15 (m, 4H, arom. H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 20.0 [ $CH(CH_3)_2$ ]; 40.3 [ $N(CH_3)_2$ ]; 57.0 ( $N_\alpha CH$ ); 67.1 ( $CH_2$ ); 86.7 [ $C(Aryl)_2$ ]; 111.9, 127.4, 129.4, 150.1 (arom. C); 215.5 (Carben-C); 217.4 (*cis*-CO), 222.5 (*trans*-CO) ppm. Analyse: Gef.: C, 60.52; H, 5.92; N, 7.36%.  $C_{27}H_{29}N_3O_6Cr \cdot 1/4C_5H_{12}$  ber.: C, 60.42; H, 5.74; N, 7.48%. Mol.-Gew. 543.6 + 18.0. Komplex **4c** konnte bislang nicht vollständig lösungsmittelfrei erhalten werden.

#### 4.9. Pentacarbonyl[(*N*-cyclohexyl-3,3-bis-*p*-dimethylaminophenyl)isoxazolidinyliden]chrom (**4d**), Pentacarbonyl[(*E*-1-*N*-cyclohexylamino-3,3-bis-*p*-dimethylaminophenyl)prop-2-enyliden]chrom (**E-5**) und Pentacarbonyl[(*Z*-1-*N*-cyclohexylamino-3,3-bis-*p*-dimethylaminophenyl)prop-2-enyliden]chrom (**Z-5**)

Verbindung **2** (0.61 g, 1.30 mmol) und 0.19 g (1.65 mmol) *N*-<sup>c</sup>Hexylhydroxylamin werden in 30 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und bei Raumtemperatur 15 h gerührt. Die grünlich gelbe Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand an Kieselgel bei  $-20^\circ C$  chromatographiert. Mit Pentan/ $CH_2Cl_2$ / $Et_2O$  (8:1:1) wird die vorauslaufende hellgelbe Zone von **4d** eluiert. Anschließend wird eine langgezogene gelborange Fraktion eluiert, die etwa in der Mitte eine Farbaufhellung zeigt. Der erste Teil der orangen Zone enthält **E-5**, der Rest enthält **Z-5**.

##### 4.9.1. Komplex **4d**

Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **4d** aus 45 ml Pentan/ $CH_2Cl_2$  (10:1) in Form von blaßgelben Nadeln. Ausb. 0.32 g (42% bez. auf **2**). Schmp.  $145^\circ C$  (Zers.). IR ( $Et_2O$ ):  $\nu(CO)$  2056 (w), 1971 (vw), 1930 (vs)  $cm^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , Raum-

temperatur)  $\delta$ : 1.08–2.00 (m br., 10H,  $CH_2CH_2CH_2-CH_2CH_2$ ); 2.95 [s, 12H,  $N(CH_3)_2$ ]; 4.03 (s, 2H,  $CH_2$ ); 4.58 (m<sub>c</sub> br., 1H,  $N_\alpha CH$ ); 6.64–6.68 (m, 4H, arom. H); 7.08–7.12 (m, 4H, arom. H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 24.9, 30.3 ( $CH_2CH_2-CH_2CH_2CH_2$ ); 40.3 [ $N(CH_3)_2$ ]; 64.4 ( $N_\alpha CH$ ); 67.1 ( $CH_2$ ); 86.7 [ $C(Aryl)_2$ ]; 111.8, 127.3, 129.5, 150.0 (arom. C); 215.6 (Carben-C); 217.5 (*cis*-CO); 222.5 (*trans*-CO) ppm. Analyse: Gef.: C, 58.28; H, 5.53; N, 6.66%.  $C_{30}H_{33}N_3O_6Cr \cdot 1/2CH_2Cl_2$  ber.: C, 58.51; H, 5.47; N, 6.71%. Mol.-Gew. 583.6 + 42.4. Komplex **4d** konnte bislang nicht vollständig lösungsmittelfrei erhalten werden.

##### 4.9.2. Komplex **E-5**

Komplex **E-5** wird aus 15 ml Pentan in Form von orangen Kristallen erhalten. Ausb. 0.06 g (8% bez. auf **2**). Schmp.  $119^\circ C$  (Zers.). IR ( $Et_2O$ ):  $\nu(CO)$  2050 (w), 1970 (vw), 1928 (vs)  $cm^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 0.95–1.90 (m br., 10H,  $CH_2CH_2CH_2-CH_2CH_2$ ); 2.95 [s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ]; 2.97 [s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ]; 3.73 (m<sub>c</sub> br., 1H,  $N_\alpha CH$ ); 6.61 (s, 1H, =CH); 6.63–7.26 (m, 8H, arom. H); 8.29 (d br.,  $J = 8.6$  Hz, 1H, NH) ppm. <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 24.5, 24.9 ( $CH_2CH_2CH_2-CH_2CH_2$ ); 40.4 [ $N(CH_3)_2$ ]; 59.4 ( $N_\alpha CH$ ); 111.8, 127.1, 129.8, 130.0, 131.1, 135.5, 150.3, 150.5 [arom. C, =CH, = $C(Aryl)_2$ ]; 217.7 (*cis*-CO); 223.2 (*trans*-CO); 271.2 (Carben-C) ppm. EI-MS  $m/z$  (%): 567 (n. gef.) [ $M^+$ ]; 511 (7) [( $M - 2CO$ )<sup>+</sup>]; 427 (100) [( $M - 5CO$ )<sup>+</sup>]; 375 (25) [(Carbenligand)<sup>+</sup>]; 292 (18) [(Carbenligand -  $C_6H_{11}$ )<sup>+</sup>]. Analyse: Gef.: C, 63.25; H, 5.94; N, 7.29%.  $C_{30}H_{33}N_3O_5Cr$  ber.: C, 63.48; H, 5.86; N, 7.40%. Mol.-Gew. 567.6.

##### 4.9.3. Komplex **Z-5**

Komplex **Z-5** wird aus 25 ml Pentan in Form von orangen Kristallen erhalten. Ausb. 0.09 g (12% bez. auf **2**). Zers. ab  $68^\circ C$ . IR ( $Et_2O$ ):  $\nu(CO)$  2050 (w), 1967 (vw), 1927 (vs)  $cm^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 0.70–1.75 (m br., 10H,  $CH_2CH_2CH_2-CH_2CH_2$ ); 2.96 [s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ]; 2.98 [s, 6H,  $N(CH_3)_2$ ]; 4.05 (m<sub>c</sub> br., 1H,  $N_\alpha CH$ ); 6.62–7.22 (m, 8H, arom. H); 7.07 (s, 1H, =CH); 8.11 (d br.,  $J = 10.2$  Hz, 1H, NH) ppm. <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 24.3, 25.0 ( $CH_2CH_2CH_2-CH_2CH_2$ ); 40.3, 40.6 [ $N(CH_3)_2$ ]; 61.7 ( $N_\alpha CH$ ); 111.8, 112.5, 126.3, 129.4, 129.7, 131.2, 135.9, 136.1, 150.4, 150.6 [arom. C, =CH, = $C(Aryl)_2$ ]; 218.1 (*cis*-CO); 224.0 (*trans*-CO); 261.7 (Carben-C) ppm. EI-MS  $m/z$  (%): 567 (n. gef.) [ $M^+$ ]; 511 (8) [( $M - 2CO$ )<sup>+</sup>]; 427 (100) [( $M - 5CO$ )<sup>+</sup>]; 375 (31) [(Carbenligand)<sup>+</sup>]; 292 (30) [(Carbenligand -  $C_6H_{11}$ )<sup>+</sup>]. Analyse: Gef.: C, 64.18; H, 6.04; N, 7.12%.  $C_{30}H_{33}N_3O_5Cr \cdot 1/4C_5H_{12}$  ber.: C, 64.09; H, 6.20; N, 7.18%. Mol.-Gew. 567.6 + 18.0. Komplex **Z-5** konnte

bislang nicht vollständig lösungsmittelfrei erhalten werden.

#### 4.10. *Pentacarbonyl[(E-1-N-t-butyl-3,3-bis-p-dimethylaminophenyl)prop-2-enyliden]wolfram (6)*

Die blaue Lösung von 0.34 g (0.56 mmol) **1** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei Raumtemperatur mit 0.11 g (1.23 mmol) *t*-Butylhydroxylamin versetzt und gerührt. Nach 5 d wird das Solvens vom grün gefärbten Reaktionsgemisch entfernt und der Rückstand an Kieselgel bei  $-20^\circ\text{C}$  chromatographiert. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{Et}_2\text{O}$  (7:2:1) wird nach wenig hellgelbem Vorlauf [ $\text{W}(\text{CO})_6$ ] eine gelborange Zone eluiert. Diese liefert nach Einengen zur Trockne aus 20 ml Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:1) **6** in Form von intensiv gelben Nadeln. Ausb. 0.24 g (64% bez. auf **1**). Schmp.  $144\text{--}145^\circ\text{C}$ . IR ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\nu(\text{CO})$  2059 (w), 1971 (vw), 1931 (vs), 1919 (vs), 1900 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 1.47 [s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 2.97 [s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]; 2.99 [s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]; 6.54 (d,  $J = 1.7$  Hz, 1H, =CH); 6.66–7.27 (m, 8H, arom. H); 8.61 (s br., 1H, NH) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 29.0 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]; 40.3, 40.4 [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]; 61.5 ( $\text{N}_\alpha\text{C}$ ); 111.8, 111.9, 126.4, 130.1, 130.9, 132.5, 150.1, 150.7 (arom. C); 131.7 (=CH); 138.8 [=C(Aryl) $_2$ ]; 198.7 [*cis*-CO,  $J(\text{WC}) = 127$  Hz]; 202.6 (*trans*-CO); 254.8 (Carben-C) ppm. EI-MS  $m/z$  (%): 673 (0.8) [ $\text{M}^+$ ]; 349 (43) [Carbenligand $^+$ ]; 292 (100) [(Carbenligand –  $\text{CMe}_3$ ) $^+$ ]. Analyse: Gef.: C, 50.11; H, 4.73; N, 6.35%.  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_5\text{W}$  ber.: C, 49.94; H, 4.64; N, 6.24%. Mol.-Gew. 673.4.

#### 4.11. *Pentacarbonyl[(E/Z-1-N-p-tolyl-3,3-bis-p-dimethylaminophenyl)prop-2-enyliden]wolfram (E/Z-7)*

Die blaue Lösung von 0.42 g (0.70 mmol) **1** in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei Raumtemperatur mit 0.43 g (3.49 mmol) *p*-Tolylhydroxylamin versetzt und gerührt. Nach 4 d wird das Solvens vom braun gefärbten Reaktionsgemisch entfernt und der Rückstand an Kieselgel bei  $-20^\circ\text{C}$  chromatographiert. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{Et}_2\text{O}$  (8:1:1) wird nach einem gelben Vorlauf [ $\text{W}(\text{CO})_6$ ] eine orange Zone eluiert. Diese liefert nach Einengen zur Trockne aus 20 ml Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10:1) das Konformerengemisch *E/Z*-7 in Form von gelborangen Nadeln. Dieses Gemisch (1:3, Konformation nicht zugeordnet) wurde bislang nicht weiter getrennt. Ausb. 0.25 g (50% bez. auf **1**). Schmp.  $99\text{--}100^\circ\text{C}$ . IR ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\nu(\text{CO})$  2058 (w), 1926 (vs), 1914 (msh)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 2.33, 2.34 (2 s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ); 2.96, 2.97, 2.98, 3.00 [4 s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]; 6.54–7.32 (m, 13H, =CH, arom. H); 9.64, 9.67 (2 s br., 1H, NH) ppm. Analyse: Gef.: C, 51.30; H, 4.03; N, 5.68%.  $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_5\text{W} \cdot 1/4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ber.: C, 51.51; H, 4.08; N, 5.77%. Mol.-Gew. 707.4 + 21.2.

#### 4.12. *Pentacarbonyl[(1-N,N-dimethylamino-3,3-bis-p-dimethylaminophenyl)prop-2-enyliden]wolfram (8)*

Verbindung **1** (0.27 g, 0.45 mmol) und 0.06 g (1.00 mmol) *N,N*-Dimethylhydroxylamin werden in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und bei Raumtemperatur 2 d gerührt. Die grünlich gelbe Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand an Kieselgel bei  $-20^\circ\text{C}$  chromatographiert. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{Et}_2\text{O}$  (7:2:1) wird die vorauslaufende gelbe Zone eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **8** aus 30 ml Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6:1) in Form eines gelben Pulvers. Ausb. 0.12 g (40% bez. auf **1**). Zers. ab  $140^\circ\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 48.33; H, 4.37; N, 6.32%.  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5\text{W}$  ber.: C, 48.39; H, 4.22; N, 6.51%. Mol.-Gew. 661.4. Alle spektroskopischen Daten von **8** stimmen mit den Literaturwerten überein [1].

#### 4.13. *Pentacarbonyl[(E-1-{N-methoxy-N-methyl}amino-3,3-bis-p-dimethylaminophenyl)prop-2-enyliden]wolfram (E-9) und Pentacarbonyl[(Z-1-{N-methoxy-N-methyl}amino-3,3-bis-p-dimethylaminophenyl)prop-2-enyliden]wolfram (Z-9)*

Eine Lösung von 0.57 g (0.95 mmol) **1** und 0.07 g (1.14 mmol) *N,O*-Dimethylhydroxylamin in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei Raumtemperatur 5 h gerührt. Die grünlich gelbe Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand an Kieselgel bei  $-20^\circ\text{C}$  chromatographiert. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{Et}_2\text{O}$  (7:2:1) wird die vorauslaufende hellorange Zone mit *E-9* eluiert. Direkt anschließend läuft die längere orange Zone mit *Z-9*.

##### 4.13.1. Komplex *E-9*

Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man *E-9* aus 10 ml Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10:1) in Form von hellorangenen Kristallen. Ausb. 0.11 g (17% bez. auf **1**). Schmp.  $100\text{--}102^\circ\text{C}$  (Zers.). IR ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\nu(\text{CO})$  2061 (w), 1971 (vw), 1927 (vs), 1915 (msh)  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 2.96 [s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]; 2.97 [s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]; 3.67 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.85 (d,  $J = 1.0$  Hz, 3H,  $\text{N}_\alpha\text{CH}_3$ ); 6.48 (q,  $J = 1.0$  Hz, 1H, =CH); 6.62–6.70 (m, 4H, arom. H); 7.02–7.25 (m, 4H, arom. H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur)  $\delta$ : 40.3, 40.4 [ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ]; 46.6 ( $\text{N}_\alpha\text{CH}_3$ ); 60.8 ( $\text{OCH}_3$ ); 111.5, 111.8, 127.8, 130.0, 130.3, 130.9, 150.1, 150.3 (arom. C); 128.3 (=CH); 137.5 [=C(Aryl) $_2$ ]; 198.2 [*cis*-CO,  $J(\text{WC}) = 127$  Hz]; 203.1 (*trans*-CO); 230.0 (Carben-C) ppm. EI-MS  $m/z$  (%): 661 (0.1) [ $\text{M}^+$ ]; 336 (100) [(Carbenligand – H) $^+$ ]. Analyse: Gef.: C, 47.22; H, 4.41; N, 6.08%.  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6\text{W}$  ber.: C, 47.22; H, 4.11; N, 6.35%. Mol.-Gew. 661.4.

#### 4.13.2. Komplex Z-9

Komplex Z-9 wird aus 30 ml Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10:1) in Form von orangen Kristallen erhalten. Ausb. 0.35 g (55% bez. auf 1). Zers. ab 125°C. IR (Et<sub>2</sub>O):  $\nu(\text{CO})$  2060 (w), 1968 (vw), 1931 (vs), 1921 (vs), 1913 (msh) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur)  $\delta$ : 2.96 [s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 2.98 [s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 3.20 (s, 3H, N<sub>α</sub>CH<sub>3</sub>); 3.66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 6.63–6.68 (m, 5H, arom. H, =CH); 7.06–7.22 (m, 4H, arom. H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, Raumtemperatur)  $\delta$ : 40.3 [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; 40.5 (N<sub>α</sub>CH<sub>3</sub>); 60.0 (OCH<sub>3</sub>); 111.6, 111.8, 126.7, 129.5, 129.7, 130.9, 150.2, 150.5 (aromat. C); 129.8 (=CH); 137.3 [=C(Aryl)<sub>2</sub>]; 198.5 [*cis*-CO, *J*(WC) = 127 Hz]; 204.4 (*trans*-CO); 232.7 (Carben-C) ppm. EI-MS *m/z* (%): 661 (0.5) [M<sup>+</sup>]; 336 (100) [(Carbenligand – H)<sup>+</sup>]. Analyse: Gef.: C, 47.25; H, 4.31; N, 6.27%. C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>W ber.: C, 47.22; H, 4.11; N, 6.35%. Mol.-Gew. 661.4.

#### 4.14 Röntgenstrukturanalysen von 3a, E-9 und Z-9

Ein Einkristall von 3a, E-9 bzw. Z-9 [jeweils erhalten aus Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10:1)] wurde bei Raumtemperatur in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung (Wyckoff-Scan, 2 $\theta$ -Bereich 4.0° bis 54.0°, Geschwindigkeit variabel 2.0° min<sup>-1</sup> bis 29.3° min<sup>-1</sup> in  $\omega$ ) erfolgten mit einem Siemens R3m/V Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K  $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  = 0.71073 Å). Es wurde jeweils eine semi-empirische Absorptionskorrektur (basierend auf 10 Reflexen) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Patterson-Methoden [Siemens SHELXTL PLUS (VMS)] gelöst und nach dem Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren verfeinert. Dabei wurden die Positionen der Wasserstoffatome in idealer Geometrie berechnet ( $d_{\text{C-H}}$  = 0.96 Å) und im 'riding model' verfeinert. Alle anderen Atomlagen wurden anisotrop verfeinert. Die Koordinaten der Nicht-Wasserstoffatome sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt. Vollständige Listen der Atomkoordinaten und thermischen Parameter wurden hinterlegt [13].

#### Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Volkswagenstiftung für die großzügige Förderung dieser Untersuchung.

#### Literatur und Bemerkung

- [1] H. Fischer, G. Roth, D. Reindl und C. Troll, *J. Organomet. Chem.*, 454 (1993) 133.
- [2] H. Fischer und G. Roth, *J. Organomet. Chem.*, 490 (1995) 229.
- [3] (a) H. Berke, G. Huttner und J. v. Seyerl, *Z. Naturforsch., Teil B*, 36 (1981) 1277; (b) F. Stein, M. Duetsch, E. Pohl, R. Herbst-Irmer und A. de Meijere, *Organometallics*, 12 (1993) 2556.
- [4] E.O. Fischer, K.R. Schmid, W. Kalbfus und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 3893.
- [5] M.F. Lappert und P.L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1283.
- [6] P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und P.L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2160.
- [7] Vgl. z. B. (a) N.V. Sidgwick, *The Organic Chemistry of Nitrogen*, 3. Aufl., Clarendon Press, Oxford, 1966, S. 304ff; (b) H.J. Wroblowsky, in D. Klamann (Hrsg.), *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E16a/1*, Georg Thieme, Stuttgart, 1990, S. 1ff.
- [8] A. Citterio, A. Gentile, F. Minisci, M. Serravalle und S. Ventura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 916.
- [9] K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- [10] A. Quilico, in A. Weissenberger (Hrsg.), *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 1962, Band 17, S. 230ff.
- [11] E. Bamberger und A. Rising, *Liebigs Ann. Chem.*, 316 (1901) 257.
- [12] H. Fischer, D. Reindl und G. Roth, *Z. Naturforsch., Teil B*, 49 (1994) 1207.
- [13] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401658 (3a), CSD-401659 (E-9) und CSD-401660 (Z-9), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.