

Übergangsmetalkoordinierte Heteroolefine als Synthesebausteine: Einfluss des Alkins auf die Geschwindigkeit und die Stereoselektivität der Reaktion mit Heteroaldehyd- bzw. -keton-Komplexen

Helmut Fischer ^{*}, Josef Hofmann

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

Ulrike Gerbing und Athanassios Tiriliomis

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 7. Juli 1988)

Abstract

Pentacarbonyl(-thio- and -seleno-aldehyde) complexes and pentacarbonyl(diphenylselenoketone) complexes, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ ($\text{M} = \text{W}$: $\text{X} = \text{S}$, $\text{R} = \text{H}$ (Ia); $\text{X} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{H}$ (Ib); $\text{X} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{Ph}$ (Ic); $\text{M} = \text{Cr}$: $\text{X} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{Ph}$ (Id)), react with bis(diethylamino)acetylene, $\text{Et}_2\text{NC}\equiv\text{CNEt}_2$ (II) by [2 + 2]-cycloaddition of the alkyne to the $\text{X}=\text{C}$ bond of I, and with electrocyclic ring opening to give the pentacarbonyl(-thio- and -seleno-acrylamide) complexes, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{NEt}_2)-\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ (III). If $\text{R} = \text{H}$, ring opening is stereospecific. According to the NMR spectra, only the *E* isomer (with respect to the $\text{C}=\text{C}$ double bond) is formed. Compounds IIIa and IIIb were studied by X-ray crystallography. The plane of the amido group, $\text{X}=\text{C}(\text{N})\text{C}$, is almost perpendicular to that of the olefin, $\text{C}(\text{N})\text{C}=\text{C}$. The reaction of Ic with II in 1,1,2-trichloroethane follows second-order kinetics: $-\text{d}[\text{Ic}]/\text{d}t = k_2[\text{Ic}][\text{II}]$. The activation enthalpy ΔH^\ddagger is small (27(2) kJ/mol), and the activation entropy ΔS^\ddagger is strongly negative (–164(8) J/(mol K)). Cleavage of the Cr–Se bond in IIIId is achieved by applying a CO pressure (105 bar) at 70 °C and the selenoacrylamide $\text{Se}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{CPh}_2$ is isolated in almost quantitative yield.

Zusammenfassung

Pentacarbonyl(thio- und -selenoaldehyd)-Komplexe und Pentacarbonyl(diphenylselenoketon)-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ ($\text{M} = \text{W}$: $\text{X} = \text{S}$, $\text{R} = \text{H}$, (Ia); $\text{X} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{H}$ (Ib); $\text{X} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{Ph}$ (Ic); $\text{M} = \text{Cr}$: $\text{X} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{Ph}$ (Id)), reagieren mit

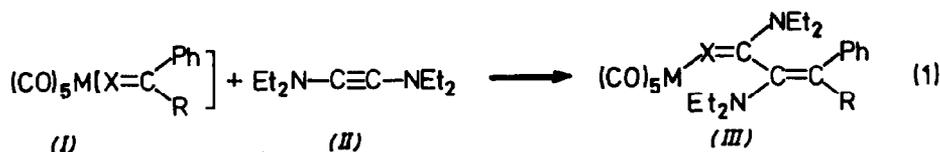
Bis(diethylamino)acetylen, $\text{Et}_2\text{NC}\equiv\text{CNEt}_2$ (II), unter [2 + 2]-Cycloaddition des Alkins an die $\text{X}=\text{C}$ -Bindung von I und electrocyclischer Ringöffnung zu Pentacarbonyl(thio- und -selenoacrylamid)-Komplexen, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{NEt}_2)-\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ (III). Die Ringöffnung ist im Fall von $\text{R} = \text{H}$ stereospezifisch. Aufgrund der NMR-Spektren wird nur das *E*-Isomer (bezüglich der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung) gebildet. Die Verbindungen IIIa und IIIb wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Ebene des Amido-Fragments, $\text{X}=\text{C}(\text{N})\text{C}$, steht nahezu senkrecht auf der des Olefins, $\text{C}(\text{N})\text{C}=\text{C}$. Die Reaktion von Ic mit II in 1,1,2-Trichloroethan erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung: $-\text{d}[\text{Ic}]/\text{d}t = k_2[\text{Ic}][\text{II}]$. Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger ist gering (27(2) kJ/mol), die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger stark negativ ($-164(8)$ J/(mol K)). Mit CO unter Druck (105 bar) lässt sich die Cr-Se-Bindung in IIIId bei 70 °C spalten. Das resultierende Selenoacrylamid $\text{Se}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{CPh}_2$ kann in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden.

An ein Pentacarbonylchrom- bzw. -wolfram-Fragment gebundene Thiobenzaldehyde [1], Selenobenzaldehyde [2], Diarylselenoketone [3] und Diaryltelluroketone [4] stellen gut zugängliche $\text{S}=\text{C}$ -, $\text{Se}=\text{C}$ - bzw. $\text{Te}=\text{C}$ -Synthesebausteine dar. Sie lassen sich zum Beispiel glatt mit konjugierten Dienen unter [4 + 2]-Cycloaddition zu metallkoordinierten Thia- [5], Seleno- [5] und Telluracyclen [6] umsetzen. Die Reaktion mit 1-Diethylaminopropin-1 ergibt unter regiospezifischer [2 + 2]-Cycloaddition und nachfolgender rascher electrocyclischer Ringöffnung Thio-, Seleno- [7] bzw. Telluroacrylamid-Komplexe [8]. Bei Verwendung von Aldehyd-Komplexen als Ausgangsverbindungen ist die Ringöffnung stereoselektiv. Die Thio- und Selenoacrylamidliganden lassen sich mit CO unter Druck bei erhöhten Temperaturen praktisch quantitativ intakt vom Metall ablösen. Aus den vergleichenden kinetischen Untersuchungen der Reaktionen mit konjugierten Dienen [9] und 1-Diethylaminopropin-1 [10] lässt sich ableiten, dass der Additionsschritt auch bei der Reaktion der Komplexe mit 1-Diethylaminopropin-1 geschwindigkeitsbestimmend sein muss. Die Untersuchung der Reaktion mit Bis(diethylamino)acetylen sollte nun Hinweise für die Klärung zweier Fragen ergeben:

- Wie stark wird die Geschwindigkeit der Cycloaddition von der Polarität des Alkins beeinflusst und
- ist die ungewöhnlich hohe Selektivität der Ringöffnung von der Art des Alkins abhängig?

Präparative Ergebnisse

Versetzt man Lösungen von Pentacarbonyl(selenobenzaldehyd)wolfram (Ib) in wenig Dichlormethan bei -90°C mit Bis(diethylamino)acetylen (II) (Verhältnis Ib/II ca. 1/1.15), dann beobachtet man noch während der Zugabe eine Farbänderung der Lösung von Blau nach Orangerot. Nach Chromatographie und Umkristallisieren erhält man in ca. 74% Ausbeute den 2-Diethylamino-selenoacrylamid-Komplex IIIb als Produkt einer formalen [2 + 2]-Cycloaddition der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Alkins an die $\text{Se}=\text{C}$ -Bindung des Komplexes und einer nachfolgenden electrocyclischen Ringöffnung (Gl. 1). Für das intermediäre Auftreten eines Seleneten-Komplex, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}-\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$, als Zwischenstufe gibt es spektroskopische Hinweise.



	(a)	(b)	(c)	(d)
M	W	W	W	Cr
X	S	Se	Se	Se
R	H	H	Ph	Ph

Die entsprechende Umsetzung des Thiobenzaldehyd-Komplexes Ia mit II erfolgt analog, erfordert allerdings etwas höhere Reaktionstemperaturen (ca. -50°C). Bei beiden Reaktionen ist die Ringöffnung stereoselektiv. Von den beiden, bezüglich der C=C-Doppelbindung, möglichen Isomeren von IIIa/b (*E* und *Z*) lässt sich im Produktgemenge $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch jeweils nur das in Gl. 1 dargestellte *E*-Isomer (Ph und NEt_2 *trans*) nachweisen, d.h. der Anteil des *Z*-Isomers muss unter 2% liegen.

Noch langsamer als Ia reagieren die Selenoketon-Komplexe Ic und Id mit II. Unter vergleichbaren Bedingungen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe Ib, Ia, Ic, Id ab. Die Verbindung IIIId zersetzt sich bei der Chromatographie, sie muss daher durch fraktioniertes Kristallisieren gereinigt werden.

Die in unpolaren Lösungsmitteln wenig, in polaren dagegen gut löslichen Komplexe III sind bei Raumtemperatur (mit Ausnahme von IIIId) in Lösung unter Luftausschluss stabil. IIIId spaltet den 2-Diethylaminoselenoacrylamidliganden in polaren Solvenzien langsam ab. Im festen Zustand sind alle Komplexe nahezu unbegrenzt haltbar.

Spektroskopische Ergebnisse

Aus den IR-Spektren folgt, dass die Thio- und Selenoacrylamidliganden, ähnlich wie der Diphenylselenoketonligand in Ic und Id, η^1 -gebunden sind. Im Gegensatz dazu liegen die Thio- und Selenobenzaldehyd-Komplexen Ia und Ib in Lösung in Form eines dynamischen Gleichgewichts zwischen den η^1 - und dem η^2 -Isomeren vor. Dieses Gleichgewicht wird mit zunehmender Donorfähigkeit der Substituenten am sp^2 -Kohlenstoffatom, also mit steigendem σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis des Heteroaldehydliganden, in Richtung der η^1 -Isomeren verschoben [1]. Die η^1 -Bindungsform in III entspricht also den Erwartungen. Bei 2-Methylthio- und -selenoacrylamid-Komplexen [7] liegt das Gleichgewicht ebenfalls vollständig auf der Seite der η^1 -Isomeren. Aufgrund des deutlich grösseren σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnisses der Heteroacrylamidliganden in III im Vergleich zu den Heteroaldehyd- und -ketonliganden in I werden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen gleicher Rasse beim Wechsel von I zu III deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Aus den NMR-Spektren folgt, dass die (X)C-N-Bindung in III partiellen Doppelbindungscharakter besitzt: die beiden Ethylgruppen an N(2) (zur Bezifferung der

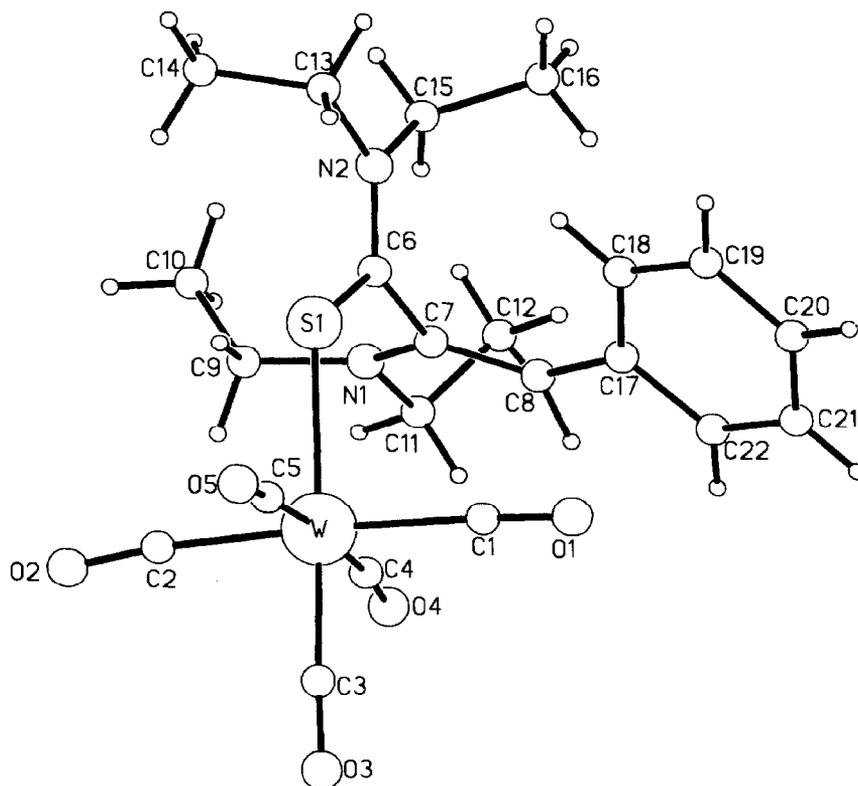


Fig. 1. Struktur von $(\text{CO})_5\text{W}[\text{S}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ (IIIa) im Kristall.

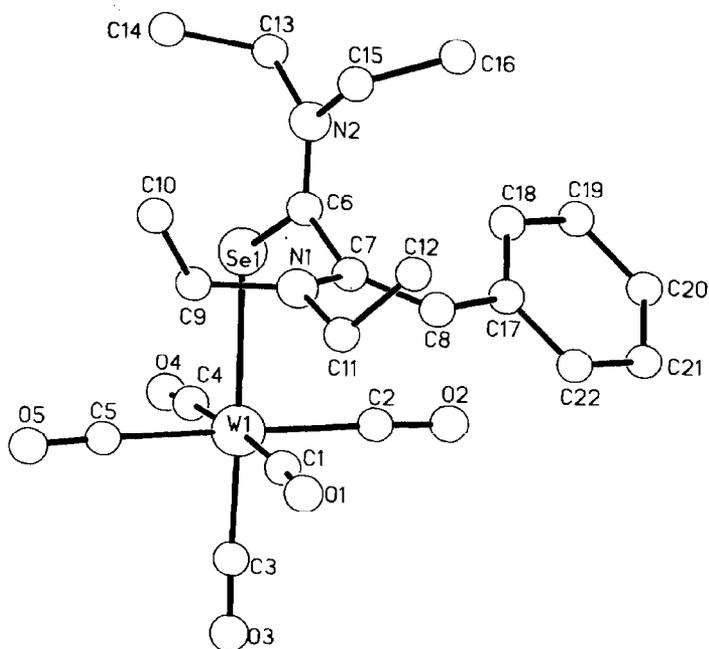


Fig. 2. Struktur von $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ (IIIb) im Kristall (ohne H-Atome).

Tabelle 1

¹H-NMR-Spektren der Komplexe III in CD₃COCD₃ bei -30 °C (IIIb, IIIc) bzw. Raumtemperatur (IIIa, IIId) (δ-Werte in ppm bez. auf CD₂HCOCD₃, Kopplungskonstanten ²J in runden, ³J in eckigen Klammern, in Hz). Zur Bezifferung siehe Fig. 1 und 2.

	IIIa	IIIb	IIIc	III d
C(8)H	5.49 (m)	5.43 (s)		
C(9/11)H ₂	3.30 (s,br)	3.29 (q, [6.8])	2.91 (q, [7.4]) 2.99 (q, [7.4])	2.87 (q, [6.8]) 2.98 (q, [6.8])
C(10/12)H ₃	1.21 (t, [6.6])	1.20 (t, [7.1])	1.10 (t, [7.1])	1.11 (t, [7.3])
C(13)H ₂	3.95 (m) 4.30 (dq, (13.1), [6.4])	4.10 (dq, (13.4), [6.9]) 4.39 (dq, (13.2), [6.8])	4.58 (dq, (13.5), [6.8]) 4.65 (dq, (13.5), [6.8])	4.60 (dq, (13.5), [6.8]) 4.64 (dq, (13.5), [6.8])
C(14)H ₃	1.38 (t, [7.0])	1.46 (t, [7.3])	1.26 (t, [7.1])	1.27 (t, [7.3])
C(15)H ₂	3.71 (dq, (13.6), [6.1]) 3.95 (m)	3.72 (dq, (13.4), [6.9]) 3.95 (dq, (13.4), [6.9])	3.39 (dq, (13.7), [7.0]) 3.76 (dq, (13.2), [6.9])	3.38 (dq, (13.7), [6.8]) 3.78 (dq, (13.8), [6.9])
C(16)H ₃	0.90 (t, [6.8])	0.94 (t, [7.5])	0.57 (t, [7.3])	0.59 (t, [7.1])
Ph	7.03 (t, [7.2]) 7.2 (m)	6.99 (t, [7.0]) 7.2 (m)	7.25 (m)	7.25 (m)

Atome siehe Fig. 1 und 2) sind magnetisch nicht äquivalent. Im ¹H-NMR-Spektrum (270 MHz) beobachtet man im allgemeinen vier Doppelquartetts für die beiden diastereotopen NCH₂-Gruppen (mit ²J ≈ 2 · ³J) und zwei Triplets für die CH₃-Gruppen (Tab. 1).

Die beiden Ethylgruppen an N(1) ergeben bei IIIa und IIIb dagegen nur ein Quartett und ein Triplett. Im Fall von IIIc lässt sich die geminale Kopplung bei den CH₂-Gruppen auflösen (²J 1.9 Hz), bei III d findet man zwei deutlich getrennte Quartetts aber nur ein Triplett. Die Zuordnung der Signale in Tab. 1 erfolgt in Anlehnung an die bei 2-Methylthio- und -selenoacrylamid-Komplexen [7] und bei Thioamiden [11–13].

Aufschlussreich ist ein Vergleich der Komplexe III mit den entsprechenden 2-Methyl-Analoga (CO)₅M[X=C(NEt₂)C(Me)=C(Ph)R], in denen die NEt₂-Gruppe an C(7) durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Der Austausch Me/NEt₂ wirkt sich besonders stark auf die Resonanz der C(16)H₃-Gruppe aus. Sie wird um 0.34–0.40 ppm zu höherem Feld verschoben. Im Gegensatz dazu erfährt der Peak von C(14)H₃ eine geringfügige Tieffeldverschiebung (um 0.04–0.12 ppm). Die Resonanzen der beiden Methylengruppen C(15)H₂ und C(13)H₂ werden vergleichsweise weniger stark beeinflusst, die Verschiebungsrichtung entspricht aber der der benachbarten Methylgruppen. Der Wasserstoff C(8)H wird durch den Austausch Me/NEt₂ um etwas mehr als ein ppm zu höheren Feldern verschoben, in Übereinstimmung mit den Erwartungswerten, die sich unter Verwendung von publizierten Inkrementen [14] berechnen lassen.

Bei den Komplexen mit R = H (IIIa, IIIb) kann NMR-spektroskopisch nur ein Isomer (bezüglich der C=C-Bindung) nachgewiesen werden. Welches Isomer gebildet wird, konnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalysen von IIIa und IIIb geklärt werden (siehe unten). Es handelt sich jeweils um das *E*-Isomere (X(NEt₂)C und Ph *cis*). Im Gegensatz dazu wird bei Verwendung von MeC≡CNEt₂ an Stelle von Et₂NC≡CNEt₂ das Isomere mit der umgekehrten Konfiguration (X(NEt₂)C und Ph *trans*) gebildet.

Der partielle Doppelbindungscharakter der (X)CN(2)-Bindung wird auch in den ¹³C-NMR-Spektren sichtbar (Tabl. 2). Man erhält jeweils deutlich getrennte Signale

Tabelle 2

¹³C-NMR-Spektren der Komplexe III bei Raumtemperatur in CD₃COCD₃. Zur Bezifferung der Kohlenstoffatome siehe Fig. 1 und 2

	IIIa	IIIb	IIIc	IIId
CO(<i>trans</i>)	201.8	202.3	202.7	225.5
CO(<i>cis</i>)	198.7	199.0	199.7	217.8
	(<i>J</i> (WC) 124 Hz)	(<i>J</i> (WC) 128 Hz)	(<i>J</i> (WC) 120 Hz)	
C(6)	195.2	198.5	202.4	205.7
C(7)	142.7	144.1	144.8	144.8
C(8)	101.1	101.0	128.2	126.8
C(9/11)	43.4	43.2	46.7	46.4
C(10/12)	12.5	12.9	13.7	13.6
C(15)	52.0	53.1	51.3	51.0
C(14)	10.2	10.3	9.7	9.7
C(13)	51.9	50.8	51.3	50.9
C(16)	13.0	12.0	13.1	13.2
Ph	137.8	137.8	143.2; 142.5	143.2; 142.6
	129.0	129.0	131.5; 130.8	131.6; 130.8
	127.7	128.0	129.0; 128.8	128.9; 128.8
	125.4	125.4	128.1; 127.7	128.0; 127.6

für die Kohlenstoffatome C(13) und C(15) bzw. C(14) und C(16) während die Resonanzen von C(9) und C(11) sowie von C(10) und C(12) zusammenfallen. Das Kohlenstoffatom C(6) ist jeweils stark entschirmt, die Resonanz liegt zwischen 195.2 und 205.1 ppm. Die Zuordnung der Resonanzen der Amidkohlenstoffatome erfolgt in Anlehnung an die von Thioamiden [11–13,15].

Röntgenstrukturanalysen von IIIa und IIIb

Von dem Komplexen IIIa und IIIb wurde jeweils eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Wie Fig. 1 und 2 zeigen, sind der Thio- und der Selenoacrylamidligand η^1 -gebunden, der W–X–C(6)-Winkel beträgt 119.0(2)° (X = S) bzw. 116.2(2)° (X = Se). Im Kristall liegen jeweils die *E*-Konfigurationen sowohl bezüglich der X=C-Bindung als auch bezüglich der C(7)=C(8)-Bindung (Ph und NEt₂ *trans*) vor. Aufgrund der guten Donoreigenschaften der Thio- und Selenoacrylamidliganden ist die W–C(3)(*trans*)-Bindung deutlich kürzer als die W–C(*cis*)-Bindungen. Der Torsionswinkel C(1)–W–X–C(6) beträgt 79.0(3)° (X = S) und 12.8(3)° (X = Se).

Das Säureamid-Kohlenstoffatom C(6) und das Amid-Stickstoffatom N(2) sind trigonal-planar koordiniert. Die Winkelsumme an C(6) und N(2) beträgt bei beiden Komplexen 360.0°, der Diederwinkel X–C(6)–N(2)–C(13) 2.4(9)° (X = S) bzw. 1.6(7)° (X = Se). Die Säureamidebene X/C(6)/N(2)/C(7) und die Alkenebene C(6)/C(7)/N(1)/C(8) stehen annähernd aufeinander senkrecht (Diederwinkel X–C(6)–C(7)–C(8): 82.9(6)° (X = S), 82.0(7)° (X = Se)). Überraschend ist, dass das Amino-Stickstoffatom N(1) ebenfalls nahezu planar koordiniert ist. Die Winkelsumme an N(1) weicht nur geringfügig von 360° ab. Sie beträgt bei IIIa 358.1° und bei IIIb 357.8°.

Tabelle 3

Wichtige Abstände (Å) in IIa und IIb (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnummerierung siehe Fig. 1 und 2).

Abstand	IIa (X = S)	IIb (X = Se)
W–C(1)	2.049(7)	2.035(8)
W–C(2)	2.019(7)	2.050(8)
W–C(3)	1.960(7)	1.952(7)
W–C(4)	2.033(7)	2.024(8)
W–C(5)	2.028(7)	2.028(8)
W–X	2.560(2)	2.657(1)
X–C(6)	1.681(5)	1.835(6)
C(6)–C(7)	1.506(8)	1.496(9)
C(7)–C(8)	1.338(8)	1.341(9)
C(8)–C(17)	1.462(8)	1.474(8)
C(7)–N(1)	1.389(7)	1.379(9)
N(1)–C(9)	1.451(8)	1.463(9)
N(1)–C(11)	1.472(8)	1.469(10)
C(9)–C(10)	1.508(9)	1.501(12)
C(11)–C(12)	1.517(9)	1.502(11)
C(6)–N(2)	1.331(7)	1.301(8)
N(2)–C(13)	1.472(8)	1.473(10)
N(2)–C(15)	1.481(7)	1.485(9)
C(13)–C(14)	1.523(9)	1.518(11)
C(15)–C(16)	1.507(9)	1.492(12)

Tabelle 4

Wichtige Winkel (°) in IIIa und IIIb (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnummerierung siehe Fig. 1 und 2).

Winkel	IIIa (X = S)	IIIb (X = Se)
X–W–C(1)	90.3(2)	98.7(2)
X–W–C(2)	92.6(2)	89.0(2)
X–W–C(3)	172.6(2)	172.1(2)
X–W–C(4)	97.9(2)	85.3(2)
X–W–C(5)	86.4(2)	91.6(2)
W–X–C(6)	119.0(2)	116.2(2)
X–C(6)–N(2)	121.6(4)	121.4(5)
X–C(6)–C(7)	122.0(4)	121.3(4)
N(2)–C(6)–C(7)	116.4(4)	117.4(5)
C(6)–N(2)–C(13)	121.2(4)	122.0(5)
C(6)–N(2)–C(15)	124.0(5)	123.4(6)
C(13)–N(2)–C(15)	114.8(4)	114.7(5)
C(6)–C(7)–C(8)	121.9(5)	122.7(6)
C(6)–C(7)–N(1)	113.8(5)	114.2(5)
N(1)–C(7)–C(8)	124.2(5)	123.0(6)
C(7)–C(8)–C(17)	131.8(5)	130.9(6)
C(7)–N(1)–C(9)	122.8(5)	121.8(6)
C(7)–N(1)–C(11)	119.4(5)	120.0(6)
C(9)–N(1)–C(11)	115.9(5)	116.0(6)
C(8)–C(17)–C(18)	126.1(5)	125.2(3)
C(8)–C(17)–C(22)	117.3(5)	114.8(3)

Der W–Se-Abstand in IIIb (2.657(1) Å) ist geringfügig kürzer als der im analogen 2-Methyl-Komplex $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]$ (2.696(1) Å) [7b], aber etwas länger als im η^2 -Isomer von Ib (2.635(2) bzw. 1.637(2) Å in zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen) [2]. Der W–Se-Abstand in $(\text{CO})(\text{HC}\equiv\text{CBu}^1)_2\text{W}[\eta^2\text{-Se}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]$ ist hingegen beträchtlich kürzer (2.475(1) Å) [16]. Der Se–C(6)-Abstand in IIIb (1.835(6) Å) ist vergleichbar mit den entsprechenden Bindungslängen in η^2 -Ib (1.864(13) bzw. 1.876(15) Å) und im 2-Methylselenoacrylamid-Komplex (1.85(1) Å).

Bei beiden Verbindungen (IIIa und IIIb) ist der C(6)–N(2)-Abstand signifikant kürzer als der C(7)–N(1)-Abstand. Die geringe C(6)–N(2)-Bindungslänge in Verbindung mit der Koplanarität der beiden Ebenen X/C(6)/C(7)/N(2) und C(6)/N(2)/C(13)/C(15) lässt auf erhebliche Mehrfachbindungsanteile an der C(6)–N(2)-Bindung schliessen. Ähnliche Folgerungen waren bereits aus den NMR-Spektren abgeleitet worden.

Kinetische Untersuchungen

Die Reaktion des Selenoketon-Komplexes Ic mit II in 1,1,2-Trichlorethan wurde kinetisch verfolgt. Die Messungen wurden unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung durchgeführt ($[\text{II}]_0/[\text{Ic}]_0 > 10$). Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung sind in Tab. 5 zusammengestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Alkinkonzentration linear zu. Die Reaktion lässt sich durch ein Ge-

Tabelle 5

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung k_{ps} und zweiter Ordnung k_2 für die Reaktion von Pentacarbonyl(diphenylselenoketon)wolfram (Ic) mit Bis(diethylamino)acetylen (II) in 1,1,2-Trichlorethan ($[\text{Komplex}]_0 = 8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$)

Temp (°)	$[\text{II}]_0$ (mmol/l)	$10^3 \times k_{ps}$ (s^{-1})	k_2 (1/(mol·s))
19.5	4.70	1.79	0.338
	9.39	3.30	
	14.1	4.66	
	18.8	7.12	
23.5	3.98	1.63	0.365
	7.96	3.00	
	11.9	4.50	
	15.9	5.98	
25.8	5.74	2.53	0.434
	11.5	5.37	
	17.2	7.75	
	23.0	10.0	
30.6	4.71	2.47	0.519
	9.42	4.60	
	14.1	6.96	
	18.8	9.83	
37.1	3.74	2.72	0.645
	7.49	5.18	
	11.2	7.91	
	15.0	9.85	

schwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung beschreiben, jeweils von erster Ordnung bezüglich der Konzentrationen des Komplexes Ic und des Alkins II:

$$-d[\text{Ic}]/dt = k_2[\text{Ic}] \cdot [\text{II}]$$

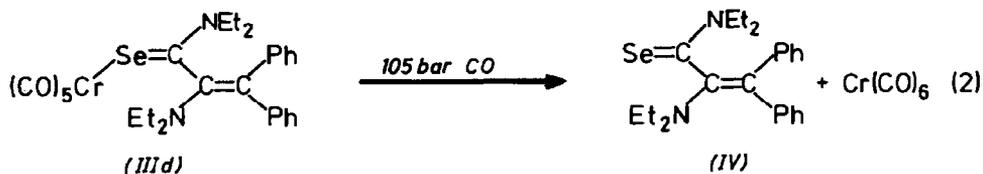
mit $k_{ps} = k_2[\text{II}]$. Generell ist die Reaktion von Ic mit II derjenigen von Ic mit 1-Diethylaminopropin-1 sehr ähnlich, verläuft allerdings langsamer (bei 20.6 °C in 1,1,2-Trichlorethan um einen Faktor von ca. 14).

Die Aktivierungsparameter für die Reaktion von Ic mit II betragen in 1,1,2-Trichlorethan (Standardabweichung in Klammern): ΔH^* 27(2) kJ/mol und ΔS^* -164(8) J/(mol · K).

Die entsprechenden Werte für die Reaktion von Ic mit 1-Diethylaminopropin-1 sind ΔH^* 29(1) kJ/mol und ΔS^* -161(2) J/(mol · K) (in Toluol) [10]. Der sehr niedrige Wert für die Aktivierungsenthalpie und die stark negative Aktivierungsentropie lassen auf einen geschwindigkeitsbestimmenden assoziativen Reaktionsschritt schliessen.

Abspaltung des Aminoselenoacrylamidliganden aus IIIc

Komplexierte Thio- und Selenoacrylamide lassen sich bei erhöhten Temperaturen mit Kohlenmonoxid (70–100 bar) intakt und nahezu quantitativ vom Metall ablösen [7]. Entsprechendes gilt offensichtlich auch für die Diethylaminothio- und -selenoacrylamide in III, wie sich stellvertretend anhand der Abspaltung von $\text{Se}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{CPh}_2$ (IV) aus IIIc demonstrieren lässt: IIIc reagiert bei 70 °C in Diethylether mit CO (105 bar) zu IV und $\text{W}(\text{CO})_6$ (Gl. 2).



Nach ca. 15–17 Stunden lässt sich IIIc in der Reaktionslösung nicht mehr nachweisen. Chromatographie und Umkristallisation ergibt IV in reiner Form in nahezu quantitativer Ausbeute. Die rote, thermisch und an Luft stabile Verbindung IV ist in unpolaren Solvenzien schlecht, in polaren wie Et_2O , CH_2Cl_2 oder Aceton hingegen gut löslich.

Das ^1H -NMR-Spektrum von IV (300 MHz, CD_2Cl_2 , Raumtemperatur) zeigt (Bezifferung analog der von IIIc, siehe Fig. 2) ein Triplett bei δ 1.05 (3J 7.1 Hz) für die C(10/12) H_3 -Gruppe und zwei Triplets für die (Se)CNEt₂-Methylgruppen: δ 0.83 (C(16) H_3 , 3J 7.1 Hz) und δ 1.13 (C(14) H_3 , 3J 7.2 Hz). Die 2-Amino-Methylen-Gruppen C(9) H_2 und C(11) H_2 ergeben ein durch geminale Kopplung zusätzlich aufgespaltenes Quartett (3J 7.1 Hz, 2J 3.1 Hz) bei δ 2.90. Da die C(6)–N(2)-Bindung in IV ebenfalls partiellen Doppelbindungscharakter besitzt, beobachtet man vier separate Doppelquartetts (3J 6.8–7.2 Hz, 2J 13.4–14.2 Hz) für die vier Wasserstoffatome der beiden Amid- CH_2 -Gruppen C(15) H_2 (δ 3.18 und 3.44) und C(13) H_2 (δ 4.31 und 4.60). Die beiden Doppelquartetts bei tieferem Feld (von C(13) H_2) sind zusätzlich aufgespalten (J 1.0 Hz). Die beiden Phenylgruppen ergeben ein Multiplett mit dem Schwerpunkt bei δ 7.25.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (90 MHz, CD_2Cl_2 , Raumtemperatur) werden die Resonanzen der einzelnen Kohlenstoffatome des Selenoacrylamids durch die Abspaltung im allgemeinen nur wenig beeinflusst. Im Vergleich mit IIIc und IIIId erscheinen die Signale von C(6) (δ 201.3 in IV), C(13) (48.1) und C(15) (48.5) geringfügig hochfeldverschoben. Das Signal von C(7) (147.2) wird hingegen bei etwas tieferem Feld beobachtet. Der grösste Effekt wird bei der Resonanz von C(8) mit einer Wanderung um ca. 10 ppm zu höherem Feld festgestellt (118.0 in IV). Die übrigen Resonanzen sind praktisch unbeeinflusst: δ 46.8 (C(9/11)), 13.6 (C(10/12)), 13.0 (C(15)), 9.9 (C(14)) und 143.7, 142.9, 131.5, 130.7, 128.3, 127.9, 126.4, 126.2 (Ph).

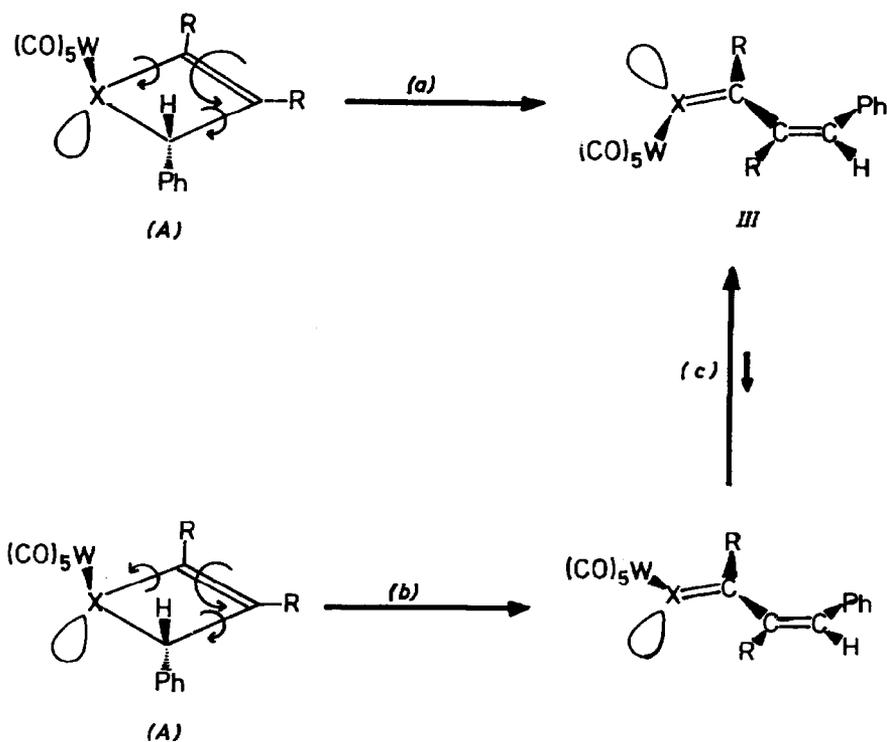
Diskussion

Analog Diethylaminopropin-1 reagiert auch Bis(diethylamino)acetylen (II) rasch und bei Verwendung eines geringen Überschusses von II nahezu quantitativ unter [2 + 2]-Cycloaddition. Da sich das Produkt des Cycloadditionsschritts, der Thiet- bzw. Selenet-Komplex, im Fall der Reaktion von I mit II spektroskopisch nachweisen lässt und dieses erst in einem nachfolgenden, deutlich langsameren Reaktionsschritt unter electrocyclischer Ringöffnung zum Produkt III weiterreagiert, beziehen sich die kinetischen Daten somit ausschliesslich auf die Cycloaddition. In Übereinstimmung damit ist die Aktivierungsentropie stark negativ und die Aktivierungsenthalpie nur gering.

Die Aktivierungsparameter für die Reaktion des Komplexes Ic mit II und von Ic mit dem polaren Diethylaminopropin-1 sind einander sehr ähnlich. Dies deutet darauf hin, dass der Additionsschritt bei den Umsetzungen mit Diethylaminopropin-1 geschwindigkeitsbestimmend ist. Da bei diesen Reaktionen kein Cycloaddukt als Zwischenstufe nachgewiesen werden konnte, muss die electrocyclische Ringöffnung wesentlich rascher erfolgen als die Addition.

Schneller als mit II reagieren die Komplexe I mit Diethylaminopropin-1 (um einen Faktor von ca. 14) während sich das vergleichsweise elektronenarme, nur schwach polare t-Butylacetylen und Butin-2 bereits so langsam an I addieren, dass die Konkurrenzreaktion (Substitution von CO durch das Alkin) dominiert. Diese Reaktionsgeschwindigkeitsfolge: $\text{HC}\equiv\text{CBu}^t$, $\text{MeC}\equiv\text{CMe} \ll \text{Et}_2\text{NC}\equiv\text{CNEt}_2 < \text{MeC}\equiv\text{CNEt}_2$ deckt sich zwar nicht mit der Reihenfolge der berechneten bzw. photoelektronisch bestimmten Energien des höchsten besetzten Molekülorbitals dieser Alkine [17–19], sie wird jedoch verständlich, wenn man die Verteilung der Grenzorbitalkoeffizienten bei Diethylaminopropin-1 mitberücksichtigt. Die Polarität der Dreifachbindung bei diesem Alkin verursacht also eine wesentliche Beschleunigung der Reaktion. Schon früher hatten wir auf Grund der kinetischen Untersuchungsergebnisse vorgeschlagen, dass die Reaktionen von I mit Diethylaminopropin-1 am besten als konzertiert-biradikaloid beschrieben werden.

Die electrocyclische Ringöffnung der Cycloaddukte von II und Ia bzw. Ib ist wie die bei den Reaktionen von Diethylaminopropin-1 mit Ia und Ib im Rahmen der NMR-Nachweisgenauigkeit stereospezifisch. Die Umsetzung der Komplexe I mit Diethylaminopropin-1 liefert ausschliesslich jenes Isomer, in dem die Phenyl- und die $\text{X}(\text{NEt}_2)\text{C}$ -Gruppe zueinander trans-ständig sind. Bei der Reaktion von Diethylaminopropin-1 mit Benzaldehyd [20] beobachtet man die gleiche Stereoselektivität der Ringöffnung. Sie wurde über eine sterische Argumentation erklärt. Danach sollte sich die räumlich anspruchsvollere Phenylgruppe bei der Öffnung des



Schema 1.

Oxeten-Rings vom Ring weg nach aussen bewegen. Bei III findet man hingegen die umgekehrte Konfiguration, Ph und $\text{X}(\text{NEt}_2)$ sind *cis*-ständig. Für die Bildung dieses Isomers sind mehrere Wege in Betracht zu ziehen. Geht man davon aus, dass in den Vierring-Cycloaddukten A (Schema 1): (1) das Heteroatom X verzerrt pyramidal koordiniert ist (die Winkelsumme an Se im Selenacyclohexen-Komplex $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}(\text{CH}_2\text{CMe}=\text{CMeCH}_2\text{C}(\text{Ph})\text{H})]$ beträgt 312.8° [5] und (2) Ph und $(\text{CO})_5\text{W}$ aus sterischen Gründen zueinander *trans*-ständig sind, dann lässt sich die Bildung der bei der Röntgenstrukturanalyse aufgefundenen Konfiguration am einfachsten über den in Schema 1 skizzierten Weg (a) (konrotatorische Öffnung und Verdrehung des $\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ -Fragments "nach unten") erklären. Als Alternative ist die Folge (b)–(c) in Betracht zu ziehen.

Bei Selenacyclen-Komplexen ist die pyramidale Inversion am Selen bei Raumtemperatur zwar bezüglich der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala langsam (die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger beträgt bei $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ 58.5 kJ/mol [21], bei $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Se}_2(\text{CH}_2)_2\text{CMe}_2]$ 69.13 kJ/mol [22]), bezüglich der "chemischen Zeitskala" der Ringöffnung jedoch rasch. Damit lassen sich andere Reaktionswege wie z.B. Bildung von III über die Abreaktion der zu (A) isomeren Form [$(\text{CO})_5\text{W}$ und Ph *cis*] nicht ausschliessen.

Die Heteroacrylamidliganden können intakt und nahezu quantitativ vom Metall abgelöst werden, wie sich an einem Beispiel demonstrieren liess. Die Reaktion von Gl. 1 bietet somit einen einfachen Zugang zu isomerenreinen Aminoheteroacrylamiden.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na, Na/Pb-Legierung, CaH_2 , P_4O_{10} , Molekularsieb 4 Å) und Stickstoff-gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Ausgangskomplexe Ia [1], Ib [2], Ic [3] und Id [3] sowie Bis(diethylamino)acetylen [23] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Pentacarbonyl(2-diethylamino-3-phenyl-thioacrylsäure-N,N-diethylamid)wolfram (IIIa). Eine auf $-50^\circ C$ gekühlte Lösung von 430 mg (0.96 mmol) Ia in 5 ml Dichlormethan wird unter Rühren tropfenweise mit 184 mg (1.10 mmol) II in 1 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die Farbe der Lösung verändert sich dabei von Tiefblau nach Rot. Nach Ende der Umsetzung wird bei $-40^\circ C$ zunächst mit Pentan und dann mit Pentan/ CH_2Cl_2 (erst 5/1 später 2/1) chromatographiert. Die rascher wandernde orange Zone wird aufgefangen. Nach Entfernen des Solvens im Hochvak. bei $0^\circ C$ und Umkristallisieren aus Pentan/ CH_2Cl_2 (4/3) erhält man IIIa in Form oranger Prismen. Ausb. 439 mg (74% bez. auf Ia). Schmp.: $131^\circ C$. IR (Hexan): $\nu(CO)$ 2068w, 1975vw, 1934vs, 1912m cm^{-1} . MS: 290 $[SC_3(NEt_2)_2(H)Ph]^+ = L^+$ (100%) und u.a. Peaks für die Fragmentionen $[L-S]^+$ (4%), $[L-NEt_2]^+$ (11%), $[L-SNEt_2]^+$ (23%) und $[Et_2NCC(H)Ph]^+$ (26%). Analyse: Gef.: C, 42.89; H, 4.36; N, 4.49; O, 12.96; S, 5.41; W, 29.90. $C_{22}H_{26}N_2O_5SW$ ber.: C, 43.01; H, 4.27; N, 4.56; O, 13.02; S, 5.22; W, 29.92%; Mol.-Gew. 614.4.

Pentacarbonyl(2-diethylamino-3-phenyl-selenoacrylsäure-N,N-diethylamid)wolfram (IIIb). Analog der Darstellung von IIIa werden bei $-90^\circ C$ 636 mg (1.29 mmol) Ib in 5 ml CH_2Cl_2 mit 227 mg (1.35 mmol) II in 1 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Chromatographie bei $-75^\circ C$ mit Pentan und Pentan/ CH_2Cl_2 (1/1), Umkristallisieren aus Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1). Orange Prismen. Ausb. 577 mg (68% bez. auf Ib). Schmp.: $135^\circ C$ (Zers.). IR (Hexan): $\nu(CO)$ 2067m, 1974vw, 1932vs, 1910m cm^{-1} . MS: 662 $[M]^+$ und Peaks für $[M-nCO]^+$ ($n = 4, 5$), $[SeC_3(NEt_2)_2(H)Ph]^+ = [L]^+$, $[L-Se]^+$, $[L-NEt_2]^+$, $[L-SeNEt_2]^+$. Analyse: Gef.: C, 39.69; H, 3.99; N, 4.03; O, 12.61; W, 27.97. Mol.-Gew. 662 (MS, ^{184}W und ^{80}Se). $C_{22}H_{26}N_2O_5SeW$ ber.: C, 39.96; H, 3.96; N, 4.24; O, 12.10; W, 27.80%. Mol.-Gew.: 661.3.

Pentacarbonyl(2-diethylamino-3,3-diphenyl-selenoacrylsäure-N,N-diethylamid)wolfram (IIIc). Bei $-80^\circ C$ werden 383 mg (0.67 mmol) Ic in 2.5 ml Dichlormethan mit 118 mg (0.70 mmol) II in 0.5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Im Verlauf von 45 min. lässt man die Lösung unter Rühren auf $-35^\circ C$ erwärmen. Nach weiteren 10 min. bei dieser Temperatur wird bei $-55^\circ C$ an Kieselgel mit Pentan und dann Pentan/ CH_2Cl_2 (2/1) chromatographiert. Die rote Zone wird eluiert. Nach Entfernen des Solvens im Hochvak. wird der dunkelrote Rückstand zweimal aus Pentan/ CH_2Cl_2 (zuerst 4/1 und dann 9/4) umkristallisiert. Dunkelrotes, feinkristallines Pulver. Ausb.: 172 mg (35% bez. auf Ic). Schmp.: $144^\circ C$. IR (Hexan): $\nu(CO)$ 2064w, 1973vw, 1931s, 1923m, 1909m cm^{-1} . MS: 738 $[M]^+$ und Peaks für $[M-nCO]^+$ ($n = 3, 4, 5$), $[SeC_3(NEt_2)_2Ph_2]^+ = [L]^+$, $[L-Se]^+$, $[L-NEt_2]^+$, $[L-SeNEt_2]^+$. Analyse: Gef.: C, 45.65; H, 4.13; N, 3.74; O, 11.25; W, 24.94. Mol.-Gew. 738 (MS, ^{184}W und ^{80}Se). $C_{28}H_{30}N_2O_5SeW$ ber.: C, 45.61; H, 4.10; N, 3.80; O, 10.85; W, 24.93%. Mol.-Gew. 737.4.

Pentacarbonyl(2-diethylamino-3,3-diphenyl-selenoacrylsäure-N,N-diethylamid)chrom (IIIId). Eine Lösung von 521 mg (1.19 mmol) Id in 5 ml Dichlormethan wird bei $-5^\circ C$ mit 402 mg (2.38 mmol) II versetzt. Innerhalb von ca. 5 min. verändert sich

die Farbe der Lösung von Dunkelblau nach Karminrot. Da sich die Substanz bei der Chromatographie zersetzt, muss die weitere Reinigung durch mehrmalige fraktionierte Kristallisation aus Pentan erfolgen. Man erhält zwei Arten von Kristallen: nadelförmige, orange Kristalle und als Hauptprodukt den Komplex III_d in Form von feinen, dunkelrot bis schwarz gefärbten Kristallen. Ausb.: 265 mg (37% bez. auf Id). Schmp.: 136 °C. IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 2056m, 1975vw, 1934vs, 1926vs, 1913s cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 55.10; H, 5.08; N, 4.51; O, 13.40. $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{CrN}_2\text{O}_5\text{Se}$ ber.: C, 55.54; H, 5.00; N, 4.63; O, 13.21%. Mol.-Gew. 605.5.

Abspaltung von IV aus III_d. Eine Lösung von 105 mg (0.174 mmol) III_d in 5 ml Et_2O wird 17 h bei einem CO-Druck von 105 bar auf 70 °C erwärmt. Anschliessend werden die Reaktionsprodukte dünnenschichtchromatographisch (SiO_2) mit Pentan/ CH_2Cl_2 (5/2) aufgetrennt. Die rötliche Zone wird in Et_2O aufgenommen, das Lösungsmittel bei Raumtemperatur in Hochvakuum abgezogen und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Rote Kristalle. Ausb.: 70 mg (97% bez. auf III_d). Analyse: Gef.: C, 66.70; H, 7.34; N, 6.72. Mol.-Gew. 414 (MS, ^{80}Se). $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Se}$ ber.: C, 66.81; H, 7.31; N, 6.77%. Mol.-Gew. 413.5.

Röntgenstrukturanalysen von III_a und III_b. Ein jeweils geeigneter Kristall von III_a (aus Pentan/ CH_2Cl_2 (4/3) erhalten) bzw. III_b (aus Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1) kristallisiert) wurde unter Argon in ein Markröhrchen eingeschmolzen und direkt auf dem Diffraktometer (Syntex P3, Mo- K_α , $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) im Omega-Scan ($\Delta\omega 1^\circ$, Scan-Geschwindigkeit: 2.2–20 °/min (III_a) bzw. 2.0–20 °/min (III_b), 2θ -scan-Bereich: $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$) vermessen. Die Tabelle 6

Tabelle 6

Kristallstrukturdaten für III_a und III_b

	III _a	III _b
Formel	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5\text{SW}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5\text{SeW}$
M_r	614.38	661.27
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Kristallgrösse [mm]	$0.3 \times 0.3 \times 0.5$	$0.2 \times 0.2 \times 0.4$
a (Å)	10.140(4)	10.121(4)
b (Å)	13.632(4)	13.589(7)
c (Å)	17.291(10)	17.357(7)
α (°)	90.00(4)	90.00(4)
β (°)	99.13(4)	98.75(3)
γ (°)	90.00(4)	90.00(4)
V (Å ³)	2360	2359
Z	4	4
D_{ber} (g/cm ³)	1.73	1.86
μ (cm ⁻¹)	51.2	65.6
$F(000)$ (e)	1208	1280
Temp. (°C)	-40	-50
Reflexe gem.	3708	3707
mit $I > 2\sigma$	3236	3007
LS-Parameter	280	235
R	0.031	0.036
R_w	0.034	0.036
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ [e/Å ³]	1.53 (max. an W)	2.29

Tabelle 7

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

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
W	1.0727(1)	0.6823(1)	0.9309(1)	0.026(1)
S	0.8292(2)	0.6267(1)	0.9193(1)	0.029(1)
C(1)	1.0185(6)	0.8223(5)	0.9554(4)	0.040(2)
C(2)	1.1359(6)	0.5465(5)	0.9078(3)	0.033(2)
C(3)	1.2601(7)	0.7231(5)	0.9545(4)	0.038(2)
C(4)	1.0731(6)	0.7138(5)	0.8160(4)	0.036(2)
C(5)	1.0883(6)	0.6500(5)	1.0465(4)	0.036(2)
O(1)	0.9945(6)	0.9002(4)	0.9717(3)	0.074(2)
O(2)	1.1829(5)	0.4729(4)	0.8947(3)	0.057(2)
O(3)	1.3692(4)	0.7502(4)	0.9695(3)	0.052(2)
O(4)	1.0862(4)	0.7308(4)	0.7530(3)	0.054(2)
O(5)	1.1025(5)	0.6327(4)	1.1121(3)	0.056(2)
C(6)	0.7234(5)	0.6512(4)	0.8365(3)	0.022(2)
C(7)	0.7674(5)	0.7051(4)	0.7689(3)	0.022(2)
C(8)	0.7751(5)	0.8030(4)	0.7671(3)	0.025(2)
N(1)	0.7906(5)	0.6443(3)	0.7080(3)	0.028(2)
C(9)	0.8319(6)	0.5428(5)	0.7199(4)	0.038(2)
C(10)	0.7401(8)	0.4710(5)	0.6716(5)	0.060(3)
C(11)	0.8090(6)	0.6880(5)	0.6326(4)	0.039(2)
C(12)	0.6809(7)	0.7308(5)	0.5882(4)	0.050(3)
N(2)	0.5960(4)	0.6233(3)	0.8269(3)	0.025(2)
C(13)	0.5410(6)	0.5717(4)	0.8895(4)	0.035(2)
C(14)	0.5539(7)	0.4610(5)	0.8817(5)	0.053(3)
C(15)	0.4997(6)	0.6393(5)	0.7542(4)	0.034(2)
C(16)	0.4198(6)	0.7320(5)	0.7574(4)	0.046(3)
C(17)	0.7439(5)	0.8781(4)	0.8221(3)	0.027(2)
C(18)	0.6637(6)	0.8657(5)	0.8806(3)	0.033(2)
C(19)	0.6418(6)	0.9439(5)	0.9281(4)	0.038(2)
C(20)	0.6996(7)	1.0339(5)	0.9218(4)	0.045(2)
C(21)	0.7782(7)	1.0484(5)	0.8650(4)	0.042(2)
C(22)	0.7990(6)	0.9719(4)	0.8158(4)	0.032(2)

enthält die Kristalldaten und weitere wichtige Angaben zur Strukturanalyse. Die Koordinaten der Nicht-H-Atome sind in Tab. 7 (IIIa) und Tab. 8 (IIIb) zusammengestellt. Vollständige Listen der Atomkoordinaten und die thermischen Parameter wurden hinterlegt [24]. Die Strukturen wurden mit Standard-Patterson-Methoden unter Verwendung des Programms SHELXTL gelöst und verfeinert. Bei IIIa wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet, alle H-Atome (mit Ausnahme von H(8)) wurden berechnet. Bei IIIb wurde eine empirische Absorptionskorrektur, basierend auf 8 Reflexen, durchgeführt, alle H-Atome (ausser H(8)) wurden berechnet, die Phenylringe wurden fixiert und unter Annahme von idealisierter Geometrie verfeinert.

Kinetische Untersuchungen. Die kinetischen Untersuchungen wurden auf VIS-spektrometrischem Weg (Hewlett-Packard Diodenarray-Spektrometer HP 8451 A) durchgeführt. 1.5 ml einer in der Küvette thermostatisierten Lösung von II in 1,1,2-Trichlorethan wurden rasch mit 1.0 ml einer thermostatisierten Lösung von Ic im gleichen Solvens versetzt. Die Küvette wurde verschlossen und geschüttelt, um

Tabelle 8

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

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
W	1.0774(1)	0.8155(1)	0.4311(1)	0.029(1)
Se	0.8264(1)	0.8761(1)	0.4248(1)	0.031(1)
C(1)	1.0737(7)	0.7835(6)	0.3162(4)	0.039(3)
O(1)	1.0801(5)	0.7678(5)	0.2533(3)	0.059(2)
C(2)	1.0175(7)	0.6766(6)	0.4561(4)	0.043(3)
O(2)	0.9892(7)	0.6002(4)	0.4727(4)	0.077(3)
C(3)	1.2636(7)	0.7727(5)	0.4512(4)	0.032(2)
O(3)	1.3716(5)	0.7456(4)	0.4638(3)	0.055(2)
C(4)	1.0957(8)	0.8472(6)	0.5462(5)	0.042(3)
O(4)	1.1115(6)	0.8616(5)	0.6111(3)	0.061(2)
C(5)	1.1385(8)	0.9523(6)	0.4058(4)	0.036(3)
O(5)	1.1768(6)	1.0267(4)	0.3902(3)	0.060(2)
C(6)	0.7135(6)	0.8495(5)	0.3342(4)	0.023(1)
C(7)	0.7614(6)	0.7962(5)	0.2683(4)	0.024(2)
C(8)	0.7716(7)	0.6978(5)	0.2661(4)	0.028(2)
C(22)	0.8038(4)	0.5314(3)	0.3143(2)	0.033(2)
C(21)	0.7834(4)	0.4538(3)	0.3638(2)	0.044(2)
C(20)	0.7005(4)	0.4666(3)	0.4203(2)	0.045(2)
C(19)	0.6381(4)	0.5570(3)	0.4274(2)	0.039(2)
C(18)	0.6585(4)	0.6346(3)	0.3779(2)	0.032(2)
C(17)	0.7414(4)	0.6218(3)	0.3214(2)	0.029(2)
C(13)	0.5301(7)	0.9275(5)	0.3862(4)	0.037(3)
C(14)	0.5432(9)	1.0384(6)	0.3799(6)	0.057(4)
C(15)	0.4951(7)	0.8607(6)	0.2510(4)	0.037(3)
C(16)	0.4147(8)	0.7692(6)	0.2541(5)	0.050(3)
C(9)	0.8279(8)	0.9584(5)	0.2207(4)	0.043(3)
C(10)	0.7378(11)	1.0303(6)	0.1724(6)	0.068(4)
C(11)	0.8053(8)	0.8128(6)	0.1330(4)	0.043(3)
C(12)	0.6778(9)	0.7724(7)	0.0887(4)	0.053(3)
N(2)	0.5889(5)	0.8770(4)	0.3244(3)	0.026(2)
N(1)	0.7850(6)	0.8562(4)	0.2078(3)	0.029(3)

eine gute Durchmischung der beiden Lösungen zu erreichen. Anschliessend wurde die Konzentration des Ausgangskomplexes über die Extinktion der Reaktionslösung bei 586 nm in Abhängigkeit von der Zeit kontinuierlich über 8–10 Halbwertszeiten verfolgt. Die Datensammlung und -auswertung erfolgte mit einem Rechner HP 9153A unter Verwendung der HP-Kinetik-Software. Die Temperatur wurde nach Ende der Umsetzung bestimmt (Genauigkeit: $\pm 0.1^\circ\text{C}$). Die Geschwindigkeitskonstanten wurden durch iterative Anpassung der Messwerte an eine Gleichung erster Ordnung unter Verwendung der Daten für die ersten drei Halbwertszeiten bestimmt. Die in Tab. 5 enthaltenen k_{ps} -Werte sind Mittelwerte aus jeweils zwei Messungen unter identischen Bedingungen (mittlere Abweichung vom Mittelwert: 3.1%, maximale Abweichung: 8.8%). Der Korrelationskoeffizient für die Ermittlung der Aktivierungsparameter (Auftragung von $\ln(k_2/T)$ gegen $1/T$) betrug 0.989.

Dank

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

Durchführung der kinetischen Messungen und den Herren Prof. Dr. H.G. Alt, Universität Bayreuth, und T. Meisner für NMR-Spektren.

Literatur

- 1 (a) H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 954; (b) R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5604.
- 2 H. Fischer, S. Zeuner und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 726.
- 3 H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1365.
- 4 H. Fischer und S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C63.
- 5 H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede und R. Benn, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 78.
- 6 H. Fischer und U. Gerbing, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C7.
- 7 (a) H. Fischer, A. Tiriliomis, U. Gerbing, B. Huber und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 559; (b) H. Fischer, U. Gerbing, A. Tiriliomis, G. Müller, B. Huber, J. Riede, J. Hofmann und P. Burger, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 8 H. Fischer und I. Pashalidis, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 9 H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 65.
- 10 H. Fischer, U. Gerbing und A. Tiriliomis, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 105.
- 11 A.H. Lewin und M. Frucht, *Org. Magn. Reson.*, 7 (1975) 206.
- 12 C. Piccinni-Leopardi, O. Fabre, D. Zimmermann, J. Reisse, F. Cornea und C. Fulea, *Org. Magn. Reson.*, 8 (1976) 536.
- 13 H. Fritz, P. Hug, S.-O. Lawesson, E. Logemann, B.S. Pedersen, H. Sauter, S. Scheibye und T. Winkler, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 87 (1978) 525.
- 14 E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- 15 W. Walter, W. Ruback und C.O. Meese, *Org. Magn. Reson.*, 11 (1978) 612.
- 16 H. Fischer, U. Gerbing, G. Müller und H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1905.
- 17 (a) F. Brogli, E. Heilbronner, V. Hornung und E. Kloster-Jensen, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 2171; (b) G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner und J.P. Maier, *ibid.*, 60 (1977) 2213.
- 18 H. Bock, W. Kaim, M. Kira, L. René und H.-G. Viehe, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 763.
- 19 H. Gotthardt und J. Blum, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2079.
- 20 R. Fuks und H.G. Viehe, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 564.
- 21 E.W. Abel, S.K. Bhargava, P.K. Mittal, K.G. Orrell und V. Sik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1561.
- 22 E.W. Abel, P.K. Mittal, K.G. Orrell und V. Sik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1569.
- 23 S.Y. Delavarenne und H.G. Viehe, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1209.
- 24 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53218, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.