

Journal of Organometallic Chemistry, 364 (1989) 155–167
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09506

Aufbau von Heterocyclen durch [4 + 2]-Cycloaddition von Übergangsmetall-koordinierten Heteroolefinen mit Butadienen: zur Regioselektivität der Cycloaddition

Helmut Fischer *

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

Ulrike Gerbing und Jürgen Riede

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

(Eingegangen den 8. September 1988)

Abstract

The pentacarbonyl(thioaldehyde), -(selenoaldehyde), and -(selenoketone) complexes $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ (I) ($\text{M} = \text{Cr}$: $\text{X} = \text{S}$, $\text{R} = \text{H}$ (a); $\text{M} = \text{W}$: $\text{X} = \text{S}$, $\text{R} = \text{H}$ (b); $\text{X} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{H}$ (c); $\text{X} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{Ph}$ (d)) react with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene by [4 + 2]-cycloaddition to give the metal-coordinated thia- and selenacycles, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{XC}(\text{Ph})\text{RCH}_2\text{CMe}=\text{CMeCH}_2]$ (IIIa–d). The structure of III d was established by an X-ray diffraction study. The reactions of Ia with 2-methyl-1,3-butadiene (IV) and of Ia and Ib with *trans*-penta-1,3-diene (VI) are regioselective. The cycloaddition of IV to Ia yields the two isomers $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{SC}(\text{Ph})\text{HCH}_2\text{CH}=\text{CMeCH}_2]$ and $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{SC}(\text{Ph})\text{HCH}_2\text{CMe}=\text{CHCH}_2]$, in a ratio of more than 95/5. The reaction of VI with Ia or Ib gives $(\text{CO})_5\text{M}[\text{S}(\text{Ph})\text{HCH}_2\text{CH}=\text{CHC}(\text{Me})\text{H}]$ or $(\text{CO})_5\text{M}[\text{S}(\text{Ph})\text{HC}(\text{Me})\text{HCH}=\text{CHCH}_2]$ in the ratio 2.4/1 ($\text{M} = \text{Cr}$) or 3/1 ($\text{M} = \text{W}$), respectively. The thiacycle can be cleaved from the metal intact by oxidation of IIIa with $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ in acetone.

Zusammenfassung

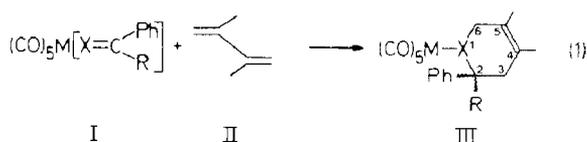
Die Pentacarbonyl(thioaldehyd)-, -(selenoaldehyd)- und -(selenoketon)-Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}[\text{X}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ (I) ($\text{M} = \text{Cr}$: $\text{X} = \text{S}$, $\text{R} = \text{H}$ (a); $\text{M} = \text{W}$: $\text{X} = \text{S}$, $\text{R} = \text{H}$ (b); $\text{X} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{H}$ (c); $\text{X} = \text{Se}$, $\text{R} = \text{Ph}$ (d)) reagieren mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien unter [4 + 2]-Cycloaddition zu metallkoordinierten Thia- und Selenacyclen, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{XC}(\text{Ph})\text{RCH}_2\text{CMe}=\text{CMeCH}_2]$ (IIIa–d). Die Struktur von III d wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Die Reaktionen von Ia mit 2-Methyl-1,3-butadien (IV) und von Ia und Ib mit *trans*-Penta-1,3-dien (VI) verlaufen regioselektiv.

tiv. Das Verhältnis der beiden Isomeren, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{SC}(\text{Ph})\text{HCH}_2\text{CH}=\text{CMeCH}_2]$ und $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{SC}(\text{Ph})\text{HCH}_2\text{CMe}=\text{CHCH}_2]$, die bei der Cycloaddition von IV an Ia gebildet werden, ist grösser als 95/5, das von $(\text{CO})_5\text{M}[\text{SC}(\text{Ph})\text{HCH}_2\text{CH}=\text{CHC}(\text{Me})\text{H}]$ zu $(\text{CO})_5\text{M}[\text{SC}(\text{Ph})\text{HC}(\text{Me})\text{HCH}=\text{CHCH}_2]$ aus der Reaktion von VI mit Ia bzw. Ib beträgt 2.4 (M = Cr) bzw. 3 (M = W). Durch Oxidation des Komplexes IIIa mit $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ in Aceton lässt sich der Thiacyclus intakt vom Metall ablösen.

Selenobenzaldehyde und Selenoketone sind in freier Form nicht beständig. Sie oligomerisieren augenblicklich [1]. Die analogen Thiobenzaldehyde sind zwar vergleichsweise weniger reaktiv, sicher konnte bisher jedoch nur ein stabiles Thiobenzaldehyd-Derivat isoliert und voll charakterisiert werden, 2,4,6-Tri-t-butylthiobenzaldehyd [2]. Im Gegensatz dazu sind Übergangsmetallkomplexe von Thioaldehyden [3], Selenoaldehyden [4,5] und Selenoketonen [6] weitgehend beständig. Die entsprechenden Pentacarbonylchrom- und -wolfram-Komplexe lassen sich aus $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{Aryl})\text{R}$ (R = Ph, H) und $[\text{X}=\text{C}=\text{N}]^-$ (X = S, Se) herstellen. Die Komplexe stellen gut zugängliche und bequem handhabbare S=C- bzw. Se=C-Quellen für den Aufbau von Heterocyclen dar. Wir berichten nun über die Reaktionen mit verschiedenen substituierten Butadienen.

Reaktionen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

Bei Raumtemperatur reagieren die Thioaldehyd-Komplexe Ia bzw. Ib in Dichlormethan mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (II) im Überschuss (Molverhältnis II/I ca. 8–12) innerhalb weniger Minuten unter [4 + 2]-Cycloaddition zu den Verbindungen IIIa bzw. IIIb (Gl. 1). Der Verlauf der Umsetzung lässt sich gut anhand der Farbänderung der Lösung von Tiefblau nach Gelb verfolgen.



I,II	a	b	c	d
M	Cr	W	W	W
X	S	S	Se	Se
R	-	H	H	Ph

Wesentlich schneller als Ib reagiert der Selenoaldehyd-Komplex Ic mit II (praktisch augenblickliche Reaktion bereits bei -78°C bei Verwendung einer konzentrierten Lösung von Ic und einem 137-fachen Überschuss an II) während die Umsetzung des Selenoketon-Komplexes Id beträchtlich langsamer erfolgt. Bei Raumtemperatur lässt sich – auch wenn II zugleich als Solvens benutzt wird – erst nach ca. 15 h spektroskopisch kein Ausgangskomplex mehr nachweisen. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nimmt die Geschwindigkeitskonstante für die [4 + 2]-Cycloaddition (Gl. 1) in der Reihe Id, Ia, Ib Ic deutlich zu [7].

Die Cycloaddukte III lassen sich nach chromatographischer Reinigung und Umkristallisieren aus Pentan in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Die

Komplexe III sind in polaren und unpolaren Solventien gut löslich und – mit Ausnahme von IIIa – in Lösung stabil. IIIa zersetzt sich im Verlauf mehrerer Stunden.

In den IR-Spektren sind die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von III gegenüber denen von I erwartungsgemäss zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dies dürfte im wesentlichen auf ein deutlich geringeres π -Akzeptorvermögen der Heterocyclen in III im Vergleich zu den Heteroolefinen in I zurückzuführen sein.

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von III folgt, dass bei tiefen Temperaturen entweder nur ein Isomer vorliegt oder zumindest sehr stark überwiegt. Im Fall von IIIc konnten alle Signale (mit Ausnahme derjenigen der Phenylgruppe) mittels Entkoppelungsexperimenten und NOE-Differenzspektroskopie zugeordnet werden. Aufgrund der Kopplungskonstanten $^3J(\text{H,H})$ für das $\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ -Atom (δ 4.07) von 11.7 und 4.0 Hz muss angenommen werden, dass bei -80°C das Konformere mit der Phenylgruppe in quasi-äquatorialer Stellung bevorzugt ist. Eindeutige Aussagen über die Anordnung des $(\text{CO})_5\text{W}$ -Rests relativ zum Ring lassen sich dem NMR-Spektrum nicht entnehmen. Beim ähnlich gebauten Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$ konnte nur das Isomer mit dem Pentacarbonylchrom-Fragment in äquatorialer Position nachgewiesen werden [8]. Es liegt daher nahe, für IIIc für das in Lösung stark überwiegende Isomer eine entsprechende Anordnung anzunehmen. Ein weiteres Doppelquartett (δ 4.38, $^3J(\text{H,H})$ 11.7 und 3.9 Hz) von sehr geringer Intensität dürfte dem $\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ -Atom des Isomers mit der $(\text{CO})_5\text{W}$ -Gruppe in axialer Stellung zuzuordnen sein. Der Anteil dieses Isomers liegt bei ca. 1%.

Obwohl die Spektren der Komplexe IIIa und IIIb wesentlich schlechter aufgelöst werden und somit unübersichtlicher sind, kann angenommen werden, dass die sterischen Verhältnisse vergleichbar sind. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IIIa–d sind temperaturabhängig. Bei IIId findet bereits bei 30°C ein rascher Austausch geminaler Protonen statt, wahrscheinlich zurückzuführen auf Inversion am Se-Atom. Die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für die pyramidale Inversion am Heteroatom von Heterocyclen, die an ein $(\text{CO})_5\text{Cr}$ - bzw. $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment gebunden sind, liegt bei 25°C typischerweise im Bereich zwischen 47.58 kJ/mol (bei $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{SSCH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2]$) [9] und 69.38 kJ/mol (bei $(\text{CO})_5\text{W}[\text{SeSeCH}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2]$) [9]. Für $(\text{CO})_5\text{M}[\text{SC}_4\text{H}_6]$ beträgt sie 43.1 kJ/mol ($\text{M} = \text{Cr}$, bei -59°C) bzw. 45.6 kJ/mol ($\text{M} = \text{W}$, bei -49°C) [10]. Generell liegen die Werte für Chrom-Komplexe geringfügig niedriger als für die entsprechenden Wolframverbindungen, der Unterschied zwischen den Thia- und den analogen Selenacyclus-Komplexen beträgt ca. 20 kJ/mol [11]. Diese Befunde dürften auch auf die Verbindungen III übertragbar sein. Die Temperaturabhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IIIa–c lässt sich somit unter Annahme von pyramidaler Inversion am Heteroatom gut erklären. Dieser Prozess dürfte allerdings bei IIIa–c nicht – wie bei IIIc beobachtet – zu einer Äquivalenz der Protonen des AB-Systems führen, so dass hier vermutlich eine zufällige Entartung vorliegt.

In Lösung liegen die Heteroaldehyd-Komplexe Ia–c in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen den beiden η^1 -Isomeren (*E* und *Z*) und der η^2 -Form vor. Beim Selenoketon-Komplex Id konnte nur die η^1 -Form nachgewiesen werden. Da jedoch die Isomerisierung bei Ia–c und die pyramidale Inversion am Heteroatom X von IIIa–d wesentlich rascher erfolgen als die Reaktionen von Ia–c mit II, lässt sich experimentell nicht ermitteln, welches Isomer bevorzugt mit II reagiert.

Struktur von IIIId

Der Komplex IIIId wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht (Fig. 1, Tab. 1). Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Das Selenatom ist verzerrt pyramidal koordiniert (Winkelsumme 312.8°). Der C_5Se -Ring ist zum $(CO)_5W$ -Fragment hingebogen und nahezu coplanar mit der Ebene der *cis*-CO-Gruppen (Interplanarwinkel 7.30°). Entgegen der Annahme einer quasi-äquatorialen Position von $(CO)_5M$ bei III in Lösung nimmt also das Pentacarbonylfragment bei IIIId im Kristall die axiale Stellung ein. Aufgrund der guten Donoreigenschaften des Heterocyclus ist die $W-CO$ (*trans*)-Bindung deutlich kürzer als die $W-CO$ (*cis*)-Bindungen. Der $W-Se$ -Abstand ist mit $2.674(1)$ Å vergleichbar mit dem in den Selenoacrylamid-Komplexen $(CO)_5W[Se=C(NEt_2)C(NEt_2)=C(H)Ph]$ und $(CO)_5W[Se=C(NEt_2)C(Me)=C(H)Ph]$ ($2.657(1)$ bzw. $2.696(1)$ Å) [12.13], geringfügig länger als im η^2 -Isomer von Ic ($2.635(2)$ bzw. $2.637(2)$ Å in zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen) [5], jedoch beträchtlich länger als in $(CO)(HC\equiv C Bu^t)_2W[\eta^2-Se=C(H)Ph]$ ($2.475(1)$ Å) [14].

Die beiden Phenylringe sind stark gegeneinander verdreht (Interplanarwinkel 104.91°), wobei der C(61)–C(66)-Ring nahezu parallel zur Ebene der *cis*-CO-Gruppen steht (15.83°), so dass die sterischen Wechselwirkungen mit dem Metallcarbonyl-Fragment minimiert werden.

Reaktion von $(CO)_5Cr[S=C(H)Ph]$ mit Isopren

Die Umsetzung des Thioaldehyd-Komplexes Ia mit 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren) (IV) führt zu den Thiacyclus-Komplexen Va-1 und Va-2 (Gl. 2).

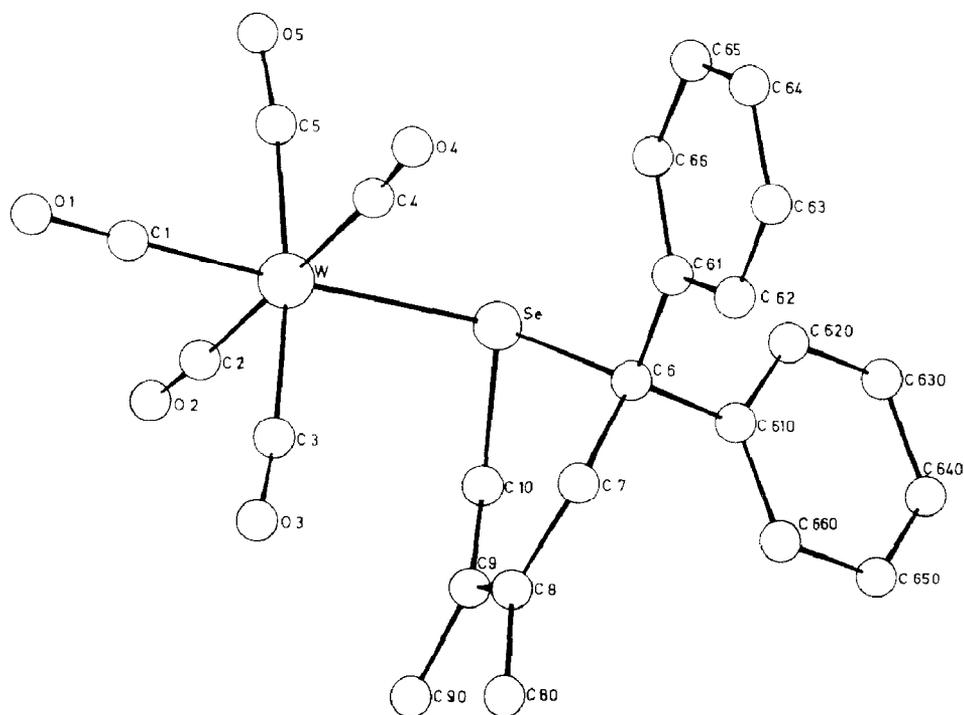
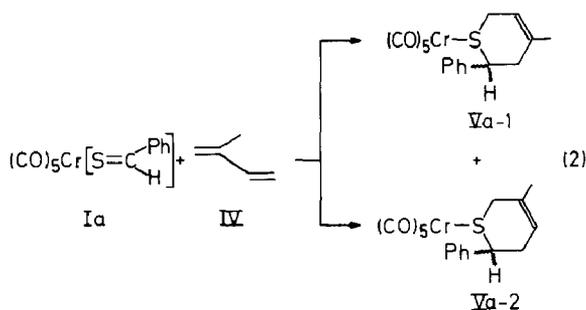


Fig. 1. Struktur von $(CO)_5W[SeC(Ph)_2CH_2CMe=CMeCH_2]$ (IIIId) im Kristall (ohne H-Atome).



Unter analogen Bedingungen ist diese Reaktion ca. um den Faktor 5 langsamer als die von Ia mit II. Die Cycloaddition ist regioselektiv. Aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Reaktionsgemenges liegt der Anteil des Isomers Va-2 unter 5%. Nach Säulenchromatographie und Umkristallisieren lässt sich das Isomer Va-1 in guten Ausbeuten in reiner Form erhalten. Diese in polaren und unpolaren Solvenzien gut

Tabelle 1

Atomparameter von IIIId. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}t_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^{*}b^{*}B_{12} + 2hla^{*}c^{*}B_{13} + 2klb^{*}c^{*}B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2

Atom	x/a	y/b	z/c
W	0.01955(3)	0.19808(2)	0.17708(3)
C(1)	0.1698(9)	0.1941(8)	0.3102(9)
C(2)	0.0783(11)	0.2864(8)	0.1008(10)
C(3)	-0.0124(10)	0.3008(9)	0.2597(9)
C(4)	-0.0384(10)	0.1066(8)	0.2513(10)
C(5)	0.0714(10)	0.0985(8)	0.1096(9)
O(1)	0.2610(7)	0.1901(6)	0.3920(7)
O(2)	0.1124(10)	0.3339(7)	0.0591(10)
O(3)	-0.0198(9)	0.3568(7)	0.3157(9)
O(4)	-0.0613(8)	0.0541(6)	0.2991(7)
O(5)	0.1119(9)	0.0440(6)	0.0791(9)
Se	-0.17739(7)	0.19940(7)	-0.01888(7)
C(6)	-0.3143(7)	0.1997(6)	0.0047(7)
C(61)	-0.3243(8)	0.1082(6)	0.0504(7)
C(62)	-0.3881(9)	0.0999(7)	0.1070(8)
C(63)	-0.3974(10)	0.0182(7)	0.1505(9)
C(64)	-0.3460(11)	-0.0579(8)	0.1377(10)
C(65)	-0.2865(12)	-0.0520(7)	0.0777(12)
C(66)	-0.2756(10)	0.0311(7)	0.0338(10)
C(610)	-0.4165(9)	0.2174(6)	-0.1149(8)
C(620)	-0.4416(9)	0.1580(7)	-0.2043(8)
C(630)	-0.5326(13)	0.1727(9)	-0.3112(10)
C(640)	-0.6035(11)	0.2474(11)	-0.3329(11)
C(650)	-0.5806(11)	0.3053(9)	-0.2453(12)
C(660)	-0.4876(10)	0.2910(8)	-0.1360(10)
C(7)	-0.2950(9)	0.2741(6)	0.0912(8)
C(8)	-0.2617(9)	0.3687(6)	0.0716(9)
C(80)	-0.2842(12)	0.4374(7)	0.1401(10)
C(9)	-0.2222(9)	0.3884(6)	-0.0013(8)
C(90)	-0.1978(12)	0.4840(8)	-0.0216(10)
C(10)	-0.2056(9)	0.3230(6)	-0.0748(8)

Tabelle 2

Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°) in IIIId (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnumerierung siehe Fig. 1)

W–C(1)	1.94(1)	C(1)–O(1)	1.19(2)
W–C(2)	2.04(1)	C(2)–O(2)	1.12(2)
W–C(3)	2.04(1)	C(3)–O(3)	1.15(2)
W–C(4)	2.04(1)	C(4)–O(4)	1.14(2)
W–C(5)	2.02(1)	C(5)–O(5)	1.15(2)
W–Se	2.674(1)	Se–C(6)	2.01(1)
Se–C(10)	1.951(1)	C(6)–C(61)	1.52(1)
C(6)–C(610)	1.54(1)	C(6)–C(7)	1.52(1)
C(7)–C(8)	1.54(1)	C(8)–C(9)	1.34(2)
C(8)–C(80)	1.49(2)	C(9)–C(90)	1.51(2)
C(9)–C(10)	1.47(1)		
Se–W–C(1)	174.3(4)	Se–W–C(2)	87.1(4)
Se–W–C(3)	98.7(4)	Se–W–C(4)	92.6(4)
Se–W–C(5)	88.0(4)	C(2)–W–C(4)	178.4(5)
C(3)–W–C(5)	173.0(5)	W–Se–C(6)	113.6(3)
W–Se–C(10)	107.3(3)	C(6)–Se–C(10)	91.9(4)
Se–C(6)–C(61)	109.0(6)	Se–C(6)–C(610)	105.5(6)
Se–C(6)–C(7)	106.5(6)	C(6)–C(7)–C(8)	119.6(9)
C(7)–C(8)–C(9)	124.8(10)	C(7)–C(8)–C(80)	111.2(10)
C(8)–C(9)–C(10)	125.2(10)	C(8)–C(9)–C(90)	121.9(10)
C(9)–C(10)–Se	115.6(7)		

lösliche Verbindung ist sowohl in kristallinem Zustand als auch in Lösung bei Raumtemperatur stabil.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Va-1 beobachtet man bei Raumtemperatur für das C(2)-H-Atom ein Doppeldublett bei δ 4.06. Die Kopplungskonstanten hierfür (3J 9.3 und 5.9 Hz) deuten darauf hin, dass auch bei Va-1 dasjenige Isomer mit der Phenylgruppe in quasi-äquatorialer Stellung bevorzugt ist. Beim Abkühlen der Lösung verbreitert sich das Doppeldublett und wandert geringfügig zu höherem Feld, bei -30°C beobachtet man nur noch ein nicht mehr aufgelöstes Multipllett.

Eine gegenüber dem Isomer Va-2 begünstigte Bildung von Va-1 entspricht den Erwartungen, überraschend ist jedoch das Ausmass der Regioselektivität. Bei den

Tabelle 3

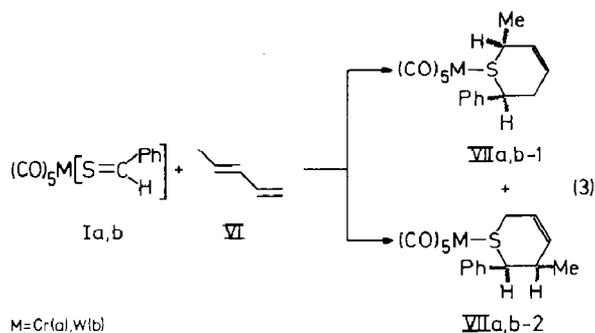
Winkel (°) zwischen ausgewählten Ebenen in IIIId

Ebene 1	Ebene 2	Winkel
W, Se, C(2), C(1), C(4)	Se, C(6), C(10)	59.77
W, C(2), C(3), C(4), C(5)	C(7)–C(10), C(80), C(90)	7.30
Se, C(6), C(10)	Se, C(6), C(7)	60.33
Se, C(6), C(7)	C(6), C(61), C(610)	92.02
Se, C(6), C(10)	C(7)–C(10), C(80), C(90)	43.18
Se, C(6), C(7)	C(7)–C(10), C(80), C(90)	45.39
C(6), C(61), C(610)	C(61)–C(66)	85.58
C(6), C(61), C(610)	C(610)–C(660)	58.17
C(61)–C(66)	C(610)–C(660)	104.91

Cycloadditionen von Gl. 1 und 2 handelt es sich um normale, unter $\text{HOMO}_{\text{Dien}}-\text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$ -Kontrolle verlaufende Diels-Alder-Reaktionen. Rechnungen zeigen [15], dass das Kohlenstoffatom in Thioformaldehyd den grösseren LUMO-Koeffizienten aufweist und daher bei Cycloadditionen mit elektronenreichen Dienen elektrophiler ist als das Schwefelatom. Die Polarität des LUMOs wird durch den Phenylsubstituenten im Thiobenzaldehyd verringert. Man beobachtet daher eine Abnahme der Regioselektivität der [4 + 2]-Cycloaddition mit 2-donorsubstituierten Dienen. So beträgt das Verhältnis von 4- zu 5-alkoxy-substituierten 2-Phenyldihydropyranen, die beim Abfangen von Thiobenzaldehyd mit $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OR})-\text{CH}=\text{CH}_2$ gebildet werden (vergleiche Isomer 1 und 2 in Gl. 2), 2/1 ($\text{R} = \text{SiMe}_2\text{Bu}^t$) [16] bzw. 2.38/1 ($\text{R} = \text{Et}$) [17], das Verhältnis der entsprechenden Produkte der Reaktion von $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OSiMe}_2\text{Bu}^t)-\text{CH}=\text{CH}_2$ mit $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ hingegen 9.57/1 [16]. Im Vergleich mit den 2-alkoxy-substituierten Butadienen ist bei Isopren mit einer geringeren Regioselektivität zu rechnen. Die bei der Reaktion Gl. 1 beobachtete Regioselektivität von grösser als 95/5 deutet also darauf hin, dass der Unterschied der Orbital-Koeffizienten am Schwefel und am Kohlenstoff im LUMO von Thiobenzaldehyd durch die Verknüpfung mit dem Pentacarbonylmetall-Fragment deutlich erhöht wird. Die Komplexierung von Thio- und Selenoaldehyden führt somit nicht nur zu einer Stabilisierung dieser Heteroolefine, sondern verstärkt auch signifikant die Regioselektivität der Cycloaddition.

Reaktionen von $(\text{CO})_5\text{M}[\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]$ mit *trans*-Penta-1,3-dien

Die Reaktion von *trans*-Penta-1,3-dien (VI) mit dem Chromkomplex Ia (Gl. 3) erfolgt unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen ca. 20 mal langsamer als diejenige von Isopren mit Ia. Etwas schneller als die von Ia verläuft die Umsetzung der Wolframverbindung Ib mit VI (Gl. 3).

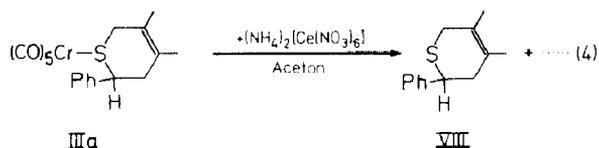


In beiden Fällen lassen sich im Reaktionsgemenge mindestens sechs verschiedene Isomere von VII-1 und VII-2 nachweisen. Das Hauptprodukt ist aufgrund der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (siehe Experimenteller Teil) dasjenige Isomer von VII-1, bei dem die Phenylgruppe an C(2) die äquatoriale und die Methylgruppe an C(6) die axiale Position einnimmt. Sein Anteil am Isomerengemisch beträgt ca. 45% ($\text{M} = \text{Cr}$) bzw. 47% ($\text{M} = \text{W}$). Nach Chromatographie und mehrfachem Umkristallisieren kann dieses Isomer (Me_a, Ph_e -VII-1) in nahezu reiner Form erhalten werden. Die übrigen Isomere konnten nur angereichert, nicht jedoch vollständig aufgetrennt werden.

Das Verhältnis von 6-Methyl- zu 3-Methyl-Isomeren (VII-1/VII-2) im Reaktionsgemisch lässt sich mit Hilfe der Methylresonanz ermitteln. Es beträgt 2.4 (M = Cr) bzw. 3 (M = W). Das Isomerenverhältnis bei den Thiacyclen, die durch Addition von nicht-komplexiertem Thiobenzaldehyd an VI gebildet werden, ist bisher nicht bekannt. Aus einem Vergleich der Daten für die Addukte von VI und anderer konjugierter Diene an Thioformaldehyd bzw. Thiobenzaldehyd [16] lässt sich jedoch ableiten, dass die Regioselektivität auch im Fall der Reaktion von Thiobenzaldehyd mit VI durch die Komplexbildung erhöht wird, wenn auch der Effekt im Vergleich zu dem bei der Umsetzung mit IV geringer sein dürfte.

Abspaltung des Thiacyclus aus IIIa

Die Heterocyclus sollten sich prinzipiell aus den Komplexen abspalten lassen. Dies wurde anhand der Verbindung IIIa überprüft. In Aceton reagiert IIIa rasch mit $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ unter Gasentwicklung. Dabei färbt sich die ursprünglich gelbe Lösung dunkelgrün (Gl. 4).



Aus dem nach Entfernen des Solvens erhaltenen Rückstand lässt sich mit Dichlormethan der Thiacyclus VIII extrahieren. Nach Chromatographie an Kieselgel erhält man VIII in ca. 34% Ausbeute. Entsprechend sollten sich auch die anderen Heterocyclus aus ihren Chromkomplexen freisetzen lassen, so dass sich damit ein einfacher Weg für den regioselektiven Aufbau von Thia- und Selenacyclus ergibt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, Na/Pb-Legierung, CaH_2 , P_4O_{10}) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck Nr. 60, 0.062–0.2 mm) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. Die Ausgangsverbindungen Ia [3b], Ib [5], Ic [5] und Id [6] wurden nach Literaturangaben hergestellt, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (II) und *trans*-Penta-1,3-dien (VI) waren Produkte der Fa. Fluka, 2-Methyl-1,3-butadien (IV) war ein Produkt der Fa. Merck.

1. Pentacarbonyl(2-phenyl-4,5-dimethyl-1-thiacyclohex-4-en)chrom (IIIa)

Eine Lösung von 220 mg (0.70 mmol) Ia in 3 ml Dichlormethan wird bei -35°C mit 0.75 ml (6.64 mmol) II versetzt. Im Verlauf von ca. 15 min färbt sich die ursprünglich dunkelrote Lösung tiefgelb. Die Reaktionslösung wird anschliessend bei -25°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (5/1) an Kieselgel chromatographiert. Die vorauslaufende gelbe Zone enthält das Produkt. Nach Abziehen des Solvens im Hochvakuum wird der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Gelbe Nadeln. Ausb. 266 mg (96% bez. auf Ia). Schmp.: 79°C .

IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 2068w, 1985vw, 1944vs, 1942vs,sh, 1930m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , -30°C , 270 MHz): 1.70 (s, CH_3 an C(4)), 1.80 (s, CH_3 an C(5)), 2.58 (m, H_a und H_e an C(3)), 3.37 (d, 2J 16.1 Hz, H_a an C(6)), 3.75 (d, 2J 16.1 Hz, H_e an C(6)), 3.98 (m, H an C(2)), 7.40 (m, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , -10°C , 270 MHz): 221.9 (*trans*-CO), 215.1 (*cis*-CO), 140.5, 129.7, 128.9, 128.6 (Ph), 129.3 (C(5)), 123.4 (C(4)), 51.2 (C(2)), 43.6 (C(6)), 41.2 (C(3)), 19.6 (CH_3 an C(5)), 19.1 (CH_3 an C(4)). MS: 396 $[M]^+$ (6%) und Peaks für $[M - n\text{CO}]^+$ ($n = 1-5$), 204 $[\text{SCH}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2(\text{CMe})_2]^+$ (90%) und 122 $[\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]^+$ (100%). Analyse: Gef.: C, 54.71; H, 4.18; Cr, 12.84; O, 20.39; S, 8.06; Mol.-Gew. 396 (MS). $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{CrO}_5\text{S}$ ber.: C, 54.55; H, 4.06; Cr, 13.12; O, 20.18; S, 8.09%; Mol.-Gew. 396.4.

2. Pentacarbonyl(2-phenyl-4,5-dimethyl-1-thiacyclohex-4-en)wolfram (IIIb)

Analog 1. werden 170 mg (0.38 mmol) Ib in 3 ml Methylenchlorid bei -20°C mit 0.50 ml (4.4 mmol) II umgesetzt. Reaktionsdauer: ca. 8 min. Die Reinigung erfolgt wie bei 1. Hellgrüne Nadeln. Ausb. 180 mg (89% bez. auf Ib). Schmp.: 83°C . IR (Hexan) $\nu(\text{CO})$: 2074w, 1982vw, 1943vs, 1937vs, 1929s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , -10°C , 90 MHz): 1.73 (s, CH_3 an C(4)), 1.81 (s, CH_3 an C(5)), 2.58 (m, H_a und H_e an C(3)), 3.47 (d, 2J 16.1 Hz, H_a an C(6)), 3.97 (d, 2J 16.1 Hz, H_e an C(6)), 4.16 (dd, 3J 9.0 und 6.3 Hz, H an C(2)), 7.40 (m, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , -10°C , 90 MHz): 200.2 (*trans*-CO), 197.0 ($J(\text{WC})$ 128 Hz, *cis*-CO), 140.3, 129.7, 128.7, 128.5 (Ph), 129.2 (C(5)), 123.5 (C(4)), 52.7 (C(2)), 45.2 (C(6)), 40.5 (C(3)), 19.7 (CH_3 an C(5)), 19.0 (CH_3 an C(4)). MS: 528 $[M]^+$ (6%) und Peaks für $[M - n\text{CO}]^+$ ($n = 1-5$), 204 $[\text{SC}(\text{H})\text{Ph}(\text{CH}_2)_2(\text{CMe})_2]^+$ (54%) und 122 $[\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]^+$ (100%). Analyse: Gef.: C, 40.47; H, 3.29; O, 15.09; S, 6.29; W, 34.60; Mol.-Gew. 528 (MS, ^{184}W). $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{SW}$ ber.: C, 40.93; H, 3.05; O, 15.14; S, 6.07; W, 34.81%; Mol.-Gew. 528.2.

3. Pentacarbonyl(2-phenyl-4,5-dimethyl-1-selenacyclohex-4-en)wolfram (IIIc)

Entsprechend 1. werden 210 mg (0.43 mmol) Ic in 2 ml Dichlormethan bei -78°C mit 3.3 ml (29.2 mmol) II umgesetzt. Die Reaktion erfolgt augenblicklich, die Aufarbeitung wie bei 1. Gelbes Pulver. Ausb. 130 mg (53% bez. auf Ic). Schmp. 72°C . IR $\nu(\text{CO})$ (Hexan): 2072w, 1979vw, 1942vs, 1936vs, 1932s,sh cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -80°C , 400 MHz): 1.73 (s, CH_3 an C(4)), 1.84 (s, CH_3 an C(5)), 2.44 (dd, 2J 17.2, 3J 4.0 Hz, H_e an C(3)), 2.65 (dd, 2J 17.2, 3J 11.7 Hz, H_a an C(3)), 3.54 (d, 2J 14.6 Hz, H_a an C(6)), 3.64 (d, 2J 14.6 Hz, H_e an C(6)), 4.07 (dd, 3J 11.7 und 4.0 Hz, H an C(2)), 7.33 (m, Ph). MS: 576 $[M]^+$ (7%) und Peaks für $[M - n\text{CO}]^+$ ($n = 1-5$), 252 $[\text{SeC}(\text{H})\text{Ph}(\text{CH}_2)_2(\text{CMe})_2]^+$ (18%) und 170 $[\text{Se}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]^+$ (49%). Analyse: Gef.: C, 37.66; H, 2.82; O, 13.70; W, 31.87; Mol.-Gew. 576 (MS, ^{184}W und ^{80}Se). $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{SeW}$ ber.: C, 37.59; H, 2.80; O, 13.91; W, 31.97%; Mol.-Gew. 575.1.

4. Pentacarbonyl(2,2-diphenyl-4,5-dimethyl-1-selenacyclohex-4-en)wolfram (IIIId)

84.2 mg (0.19 mmol) Id werden bei Raumtemperatur in 1.4 ml (12.2 mmol) II gelöst. Nach ca. 15 h ist die ursprünglich rotviolette Lösung orangerot. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand in ca. 1 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 4 ml Pentan versetzt. Es fallen gelbbraune Flocken aus. Die Lösung wird dekantiert, das Solvens im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Gelbe Blättchen. Ausb. 75 mg (60% bez. auf Id). Schmp. 145°C . IR $\nu(\text{CO})$ (Hexan): 2071m, 1982vw, 1940vs, 1929s cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3Cl_2 , -40°C , 400 MHz): 1.72 (s, CH_3 an C(4)), 1.88 (s, CH_3 an C(5)), 2.78 (d, 2J 15.2 Hz, H_a an C(6)), 2.85 (d, 2J 18.9 Hz, H_c an C(3)), 3.03 (d, 2J 15.2 Hz, H_c an C(6)), 3.23 (d, 2J 18.9 Hz, H_a an C(3)). 7.1–7.5 (m, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , Raumtemp., 90 MHz): 199.6 (*trans*-CO), 197.3 (*cis*-CO), 129.4, 128.3, 127.8 (Ph und C(5)), 122.5 (C(4)), 55.6 (C(2)), 43.0 (C(6)), 32.6 (C(3)), 20.5 (CH_3 an C(5)), 20.1 (CH_3 an C(4)). Analyse: Gef.: C, 44.30, H, 3.18; O, 12.13; Mol.-Gew. 652 (MS, ^{184}W und ^{80}Se). $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{SeW}$ ber.: C, 44.27; H, 3.10; O, 12.28%; Mol.-Gew. 651.2.

5. *Pentacarbonyl(2-phenyl-4-methyl-1-thiacyclohex-4-en)chrom* (Va)

Eine Lösung von 180 mg (0.57 mmol) Ia in 3 ml Dichlormethan wird bei -50°C mit 0.6 ml (6.0 mmol) Isopren (IV) versetzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und gerührt. Innerhalb von ca. 25 min verändert sich die Farbe von Dunkelblau nach Orange. Anschliessend wird bei -25°C an Kieselgel chromatographiert. Die gelbe Zone wird mit Pentan/ CH_2Cl_2 (zunächst 5/1 dann 3/1) eluiert, das Solvens im Hochvakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Gelbe Prismen. Ausb. 140 mg (65% bez. auf Ia). Schmp.: 87°C . IR (Hexan) $\nu(\text{CO})$: 2067w, 1986vw, 1944vs, 1930s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , -30°C , 270 MHz): 1.75 (s, CH_3 an C(4)), 2.56 (m, H_a und H_c an C(3)), 3.50 (dd, 2J 16.6, 3J 5.6 Hz, H_c an C(6)), 3.74 (d, 2J 16.6 Hz, H_a an C(6)), 4.03 (m, H an C(2)), 5.73 (m, H an C(5)), 7.4 (m, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , Raumtemp., 270 MHz): 222.1 (*trans*-CO), 215.3 (*cis*-CO), 140.8, 130.0, 129.5, 129.1 (Ph), 137.2 (C(5)), 118.0 (C(4)), 51.2 (C(2)), 39.6 (C(6)), 39.0 (C(3)), 24.1 (CH_3 an C(4)). MS: 382 [M] $^+$ (12%) und Peaks für [$M - n\text{CO}$] $^+$ ($n = 1-5$), [$\text{SC}(\text{H})\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{CHCMe}$] $^+$ (59%) und [$\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$] $^+$ (100%). Analyse: Gef.: C, 53.28; H, 3.73; Cr, 13.52; O, 20.74; S, 8.01; Mol.-Gew. 382 (MS). $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{CrO}_5\text{S}$ ber.: C, 53.40; H, 3.69; Cr, 13.60; O, 20.92; S, 8.39%; Mol.-Gew. 382.4.

Das Isomer Va-2 (CH_3 an C(5); δ 1.83) wurden wegen des geringen Anteils im Reaktionsgemisch nicht isoliert.

6. *Reaktion von Ia mit trans-Penta-1,3-dien* (VI)

Eine Lösung von 1.63 g (5.18 mmol) Ia in 8 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur mit 1.55 ml (15.4 mmol) VI versetzt, 90 min gerührt und anschliessend bei -25°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1) über Kieselgel chromatographiert. Die gelbe Zone wird eluiert. Sie enthält VIIa-1 und VIIa-2 als Isomerengemisch. Nach Entfernen des Solvens wird der gelbe Rückstand in Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) gelöst. Durch fraktionierte Kristallisation lässt sich das im Isomerengemisch überwiegende Isomer *Pentacarbonyl(cis-2-*eq*-phenyl-6-*ax*-methyl-thiacyclohex-4-en)chrom* (*cis*-VIIa-1) in Form gelber Prismen erhalten, es enthält jedoch noch geringe Mengen der übrigen Isomere. Ausb. 910 mg (46% bez. auf Ia). Schmp.: 93°C .

IR (Hexan): $\nu(\text{CO})$ 2068w, 1986vw, 1956m,sh, 1943vs, 1929s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , -30°C , 270 MHz): 1.50 (d, 3J 7.0 Hz, CH_3 an C(6)), 2.59 (m, H_a und H_c an C(3)), 3.98 (m, H an C(6)), 4.18 (dd, 3J 9.5 und 5.5 Hz, H an C(2)), 5.84 (m, H an C(4)), 5.94 (m, H an C(5)), 7.4 (m, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3 , Raumtemp., 270 MHz): 222.0 (*trans*-CO), 215.4 (*cis*-CO), 140.7, 129.9, 129.5 (Ph), 129.8 (C(5)), 127.7 (C(4)), 51.8 (C(2)), 47.2 (C(6)), 35.6 (C(3)), 20.7 (CH_3). MS: 382 [M] $^+$ (14%) und Peaks für [$M - n\text{CO}$] $^+$ ($n = 1-5$), 190 [$\text{SC}(\text{H})\text{PhCH}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{C}(\text{H})\text{Me}$] $^+$ (83%) und 122 [$\text{SC}(\text{H})\text{Ph}$] $^+$ (100%). Analyse: Gef.: C, 53.27; H, 3.64; Cr,

13.46; O, 21.37; Mol.-Gew. 382 (MS). $C_{17}H_{14}CrO_5S$ ber.: C, 53.40; H, 3.69; Cr, 13.60; O, 20.92%; Mol.-Gew. 382.4.

Durch mehrmalige Säulenchromatographie der öligen Mutterlauge mit Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) lassen sich die übrigen Isomere von VIIa gegenüber *cis*-VIIa-1 zwar anreichern, nicht jedoch vollständig auftrennen. Man erhält ein im wesentlichen aus sechs Isomeren bestehendes gelbes, kristallines Pulver [1H -NMR (CD_3COCD_3 , $-30^\circ C$, 270 MHz): $\delta(CH_3)$ 0.86, 0.91, 1.10, 1.40, 1.50 (*cis*-VIIa) und 1.64 (jeweils d, 3J 6.3–6.8 Hz)].

7. Reaktion von Ib mit *trans*-Penta-1,3-dien (VI)

Wie bei 6. werden 736 mg (1.65 mmol) Ib in 3 ml Dichlormethan mit 0.4 ml (4.0 mmol) VI bei Raumtemperatur umgesetzt. Reaktionsdauer: ca. 17 min. Chromatographie mit Pentan/ CH_2Cl_2 (4/1). Durch fraktionierte Kristallisation erhält man gelbe Prismen von Pentacarbonyl(*cis*-2-*eq*-phenyl-6-*ax*-methyl-thiacyclohex-4-en)wolfram (*cis*-VIIb-1), das jedoch noch ca. 5% der übrigen Isomeren enthält. Ausb. 310 mg (36% bez. auf Ib). Schmp.: $104^\circ C$. IR (Hexan): $\nu(CO)$ 2076w, 1982vw, 1941vw, 1939s,sh, 1929s cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3COCD_3 , $-30^\circ C$, 270 MHz): δ 1.54 (d, 3J 7.3 Hz, CH_3 an C(6)), 2.65 (m, H_a und H_e an C(3)), 4.15 (m, H an C(6)), 4.37 (dd, 3J 9.9 und 5.1 Hz, H an C(2)), 5.84 (dd, 3J 11.0 und 1.8 Hz, H an C(5)), 6.00 (m, H an C(4)), 7.4 (m, Ph). ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3 , Raumtemp., 270 MHz): 200.1 (*trans*-CO), 197.5 ($J(WC)$ 129 Hz, *cis*-CO), 140.8, 131.0, 129.6, 129.3 (Ph), 129.7 (C(5)), 127.9 (C(4)), 53.8 (C(2)), 49.2 (C(6)), 35.2 (C(3)), 20.8 (CH_3). MS: 514 [M] $^+$ (27%) und Peaks für [$M - nCO$] $^+$ ($n = 1-5$), [$SC(H)PhC_2H_2C(H)Me$] $^+$ (86%) und [$SC(H)Ph$] $^+$ (100%). Analyse: Gef.: C, 39.85; H, 2.90; O, 15.59; S, 6.05; W, 35.68; Mol.-Gew. 514 (MS, ^{184}W). $C_{17}H_{14}O_5SW$ ber.: C, 39.71; H, 2.74; O, 15.56; S, 6.23; W, 35.75%; Mol.-Gew. 514.2.

Durch mehrmalige Chromatographie konnten die übrigen Isomere gegenüber *cis*-VIIb-1 anreichern, nicht jedoch aufgetrennt werden. Das resultierende Öl enthält laut 1H -NMR-Spektrum sechs Isomere von VIIb [1H -NMR (CD_3COCD_3 , Raumtemp., 270 MHz): δ 0.92, 1.21, 0.96, 1.43, 1.54 (*cis*-VIIb-1) und 1.66 (jeweils d, 3J 6.8–7.3 Hz)].

8. Abspaltung von VIII aus IIIa

Ein Gemisch aus 148 mg (0.37 mmol) IIIa und 622 mg $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ wird bei Raumtemperatur in Aceton gelöst. Es erfolgt augenblicklich Gasentwicklung, und die Reaktionslösung verfärbt sich von Gelb nach Dunkelgrün. Nach 5 min. wird das Solvens im Wasserstrahlvakuum entfernt und der zurückbleibende dunkelgrüne ölige Rückstand $4 \times$ mit je 5 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Filterflocken gefrittet. Nach Entfernen des Solvens im Wasserstrahlvakuum wird das zurückbleibende gelbgrüne Öl 3 mal mit je 10 ml Pentan extrahiert und der Extrakt gefrittet. Die weitere Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel bei $-25^\circ C$ zunächst mit Pentan/Dichlormethan (Verhältnis von 10/1 bis 3/1 ansteigend) und dann mit CH_2Cl_2 . Bei Raumtemperatur farbloses Öl. Ausb. 26 mg (34% bez. auf IIIa). Die Identifizierung von 2-Phenyl-4,5-dimethyl-1-thiacyclohex-4-en (VIII) erfolgt durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit für VIII publizierten Daten und durch das Massenspektrum.

9. Röntgenstrukturanalyse von III_d

Kristalldaten: C₂₄H₂₀O₅SeW, $M_r = 651.2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$. $Z = 4$, a 13.455(3), b 14.852(3), c 13.296(3) Å, β 118.84(1)°, V 2327 Å³ (Raumtemp.), $D_{\text{ber.}}$ 1.87 g cm⁻³, μ 69.7 (Mo- K_α), $T \approx 24^\circ\text{C}$.

Von einem geeigneten Kristall von III_d (aus Pentan kristallisiert) wurden auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo- K_α (λ 0.71069 Å)) im ω -scan ($\Delta\omega = 1^\circ$, scan rate 0.9–29.3°/min) im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ 3651 Reflexe gemessen. Nach empirischer Absorptionskorrektur und Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 2857 symmetrieunabhängige Strukturaktoren [$F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$] erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode. Die H-Atome wurden zum Teil gefunden, zum Teil berechnet. Die anisotrope Verfeinerung von 280 Parametern mit 2822 Strukturaktoren grösser $3.92\sigma(F_0)$ bei konstant gehaltenen Wasserstofflagen führte zu $R = 0.042$ und $R_w = 0.041$ [18*].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen sowie Herrn Dr. R. Benn, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim/Ruhr, für einige ¹H-NMR-Spektren.

Literatur

- 1 Vergleiche z.B. (a) K.A. Jensen und A. Kjaer in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), *The chemistry of organic selenium and tellurium compounds*, Wiley, Chichester, 1986, S. 1; (b) P.D. Magnus in D.N. Jones (Hrsg.), *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1979, S. 489; (c) H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki und E. Weissflog, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 187.
- 2 R. Okazaki, A. Ishii, N. Fukuda, H. Oyama und N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 1187.
- 3 (a) R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5604; (b) H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B.* 40 (1985) 954.
- 4 (a) C.E.L. Headford und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) C53; (b) L. Hofmann und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) C41; (c) H. Werner, L. Hofmann, J. Wolf und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) C55.
- 5 H. Fischer, S. Zeuner und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 726.
- 6 H. Fischer und S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B.* 38 (1983) 1365.
- 7 H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 65.
- 8 E.W. Abel, M. Booth, K.G. Orrell und G.M. Pring, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1944.
- 9 E.W. Abel, P.K. Mittal, K.G. Orrell und V. Šik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1569.
- 10 J.H. Eekhof, H. Hogeveen, R.M. Kellogg und E. Klei, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 183.
- 11 Vergleiche E.W. Abel, S.K. Bhargava und K.G. Orrell, *Progr. Inorg. Chem.*, 32 (1984) 1 und dort zitierte Literatur.
- 12 H. Fischer, J. Hofmann, U. Gerbing und A. Tiriliomis, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 13 (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, J. Riede, J. Hofmann und P. Burger, *Chem. Ber.*, im Druck.

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

- 14 H. Fischer, U. Gerbing, G. Müller und H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1905.
- 15 E. Vedejs, D.A. Perry, K.N. Houk und N. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6999.
- 16 E. Vedejs, T.H. Eberlein, D.J. Mazur, C.K. McClure, D.A. Perry, R. Ruggeri, E. Schwartz, J.S. Stults, D.L. Varie, R.G. Wilde und S. Wittenberger, *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 1556.
- 17 J.E. Baldwin und R.C.G. Lopez, *Tetrahedron*, 39 (1983) 1487.
- 18 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53312, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.