

α -Addition von Aminen, Iminen und Hydrazinen an Allenyliden-Komplexe — Bildung von Carben-, Azetidinylden- und Nitril-Komplexen

Helmut Fischer, Gerhard Roth, David Reindl und Carsten Troll

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-78434 Konstanz 1 (Deutschland)

Abstract

Diarylallenylidene(pentacarbonyl)-chromium and -tungsten complexes, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ ($\text{M} = \text{W}$ (**1**), Cr (**2**)), react with amines, imines and hydrazines by addition of the nitrogen nucleophile to the C_α allenylidene atom. With NEt_3 the adduct formation is reversible. With secondary and primary amines, imines and hydrazines, the initially formed *N*-ylide complexes react readily further to give carbene, azetidinylidene and nitrile complexes, respectively. For example the reaction of (a) **1** and **2** with HNEt_2 or H_2NPh gives alkenyl(amino)carbene complexes, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}[\text{C}(\text{H})=\text{CR}_2]\text{NR}'_2$ (**3–5**); (b) of **1** and **2** with $\text{HN}=\text{CR}'_2$ gives alkenyl(alkylideneamino)carbene complexes, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}[\text{C}(\text{H})=\text{CR}_2][\text{N}=\text{CR}'_2]$ (**6, 7**); (c) of **1** with $(^i\text{Pr})\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ the azetidinylidene complex **9**; (d) of **1** with 1,2-disubstituted hydrazines such as $\text{H}(\text{Me})\text{NN}(\text{R})\text{H}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) alkenyl(hydrazino)carbene complexes, $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}[\text{C}(\text{H})=\text{CR}_2][\text{N}(\text{Me})\text{N}(\text{R})\text{H}]$ (**11**) and (e) of **1** with $\text{H}_2\text{NNR}^1\text{R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Ph}$) alkenyl(amino)carbene complexes (**13**) and/or acrylnitrile complexes, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{N} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{CR}_2]$ (**12**). The structures of representative examples of **6**, **11** and **12** were established by X-ray analyses.

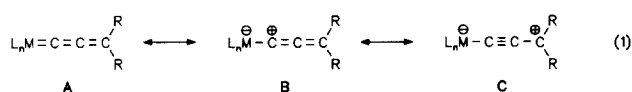
Zusammenfassung

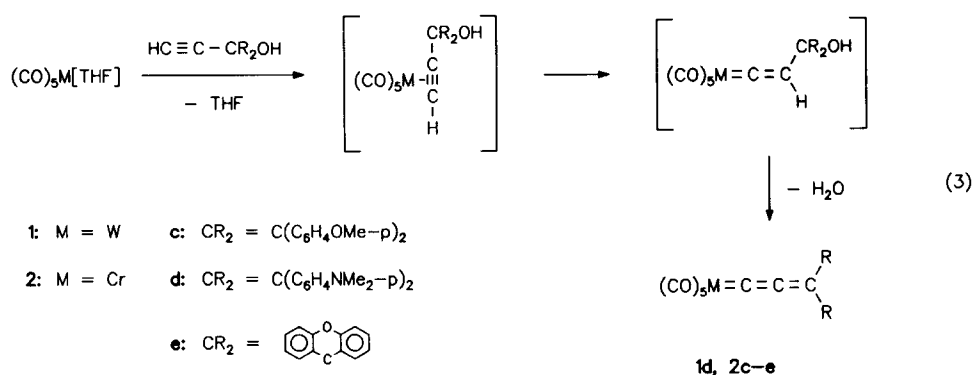
Diarylallenyliden(pentacarbonyl)chrom- und -wolfram-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ ($\text{M} = \text{W}$ (**1**), Cr (**2**)), reagieren mit Aminen, Iminen und Hydrazinen unter Addition des Stickstoffnucleophils an das C_α -Allenylidenatom. Die Adduktbildung ist mit NEt_3 reversibel. Mit sekundären und primären Aminen, Iminen und Hydrazinen reagieren die zunächst gebildeten *N*-Ylidkomplexe rasch weiter zu Carben-, Azetidinylden- bzw. Nitril-Komplexen. So erhält man z. B. bei der Reaktion von (a) **1** und **2** mit HNEt_2 oder H_2NPh Alkenyl(amino)carben-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}[\text{C}(\text{H})=\text{CR}_2]\text{NR}'_2$ (**3–5**); (b) von **1** und **2** mit $\text{HN}=\text{CR}'_2$ Alkenyl(alkylidenamino)carben-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}[\text{C}(\text{H})=\text{CR}_2][\text{N}=\text{CR}'_2]$ (**6, 7**); (c) von **1** mit $(^i\text{Pr})\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$ den Azetidinylden-Komplex **9**; (d) von **1** mit 1,2-disubstituierten Hydrazinen wie $\text{H}(\text{Me})\text{NN}(\text{R})\text{H}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) Alkenyl(hydrazino)carben-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}[\text{C}(\text{H})=\text{CR}_2][\text{N}(\text{Me})\text{N}(\text{R})\text{H}]$ (**11**); und (e) von **1** mit $\text{H}_2\text{NNR}^1\text{R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Ph}$) Alkenyl(amino)carben-Komplexe (**13**) und/oder Acrylnitril-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{N} \equiv \text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{CR}_2]$ (**12**). Die Strukturen repräsentativer Beispiele von **6**, **11** und **12** wurden durch Röntgenstrukturanalysen gesichert.

1. Einleitung

Allenyliden-Komplexe sind seit 1976 bekannt [1,2]. Inzwischen wurde eine Reihe weiterer Synthesen ausgearbeitet, so dass nun Allenyliden-Komplexe der Metalle Chrom, Wolfram, Mangan, Titan, Eisen und

Ruthenium gut zugänglich sind [3]. Entsprechend den mesomeren Grenzstrukturen **B** und **C** (Gl. (1)) weisen Allenyliden-Komplexe prinzipiell zwei elektrophile Zentren auf, C_α und C_γ .





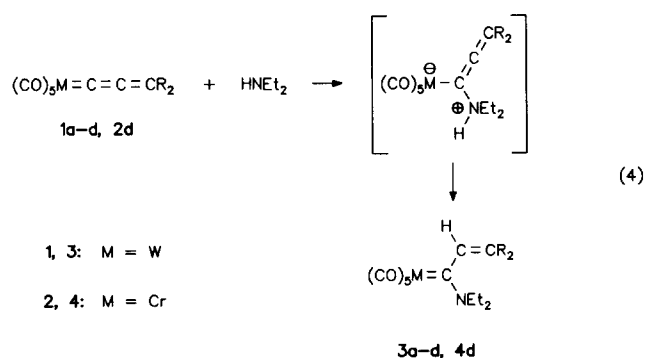
3. Reaktionen der Diarylallenylden-Komplexe mit Stickstoffnukleophilen

3.1. Reaktionen mit Aminen

Mit Triethylamin im Überschuss reagiert der Chrom-Komplex **2d** unter Addition von NEt₃. Die Adduktbildung ist reversibel. Bei einem NEt₃/**2d**-Verhältnis von 1/1 liegt das Gleichgewicht noch weitgehend auf der Eduktseite, beim Verhältnis von 10/1 lässt sich nur noch das gelbe Addukt nachweisen (IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 2038w, 1928vs cm⁻¹). Beim Einengen der Lösung und damit Entfernen des Amins wird der blaue Komplex **2d** rückgebildet. Aufgrund der vorliegenden spektroskopischen Daten kann nicht entschieden werden, ob sich NEt₃ an das C_α- oder an das C_γ-Atom addiert. Die Befunde mit sekundären Aminen (siehe unten) sprechen jedoch für eine α-Addition.

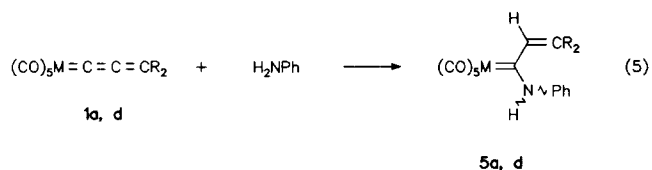
Mit Diethylamin reagieren die Komplexe **1a-d** und **2d** bereits bei -70°C in CH₂Cl₂ innerhalb von Sekunden zu den Alkenyl(amino)carben-Komplexen **3a-d** und **4d** (Gl. (4)).

Diese sind, wie vergleichbare, auf anderem Weg dargestellte Vertreter dieses Carbenkomplextyps [13], thermisch stabil und zeigen analoge spektroskopische Eigenschaften. Die Reaktionen dürften durch einen unter Ylid-Bildung verlaufenden Angriff von HNEt₂ am C_α-Atom der Allenylden-Komplexe eingeleitet



werden. Die nachfolgende Tautomerisierung ergibt dann die Produktkomplexe **3a-d** und **4d**. Im Fall eines γ-Angriffs sollten Vinyliden-Komplexe entstehen. Die Umlagerung muss rasch erfolgen, die Ylid-Komplexe konnten bisher nicht nachgewiesen werden.

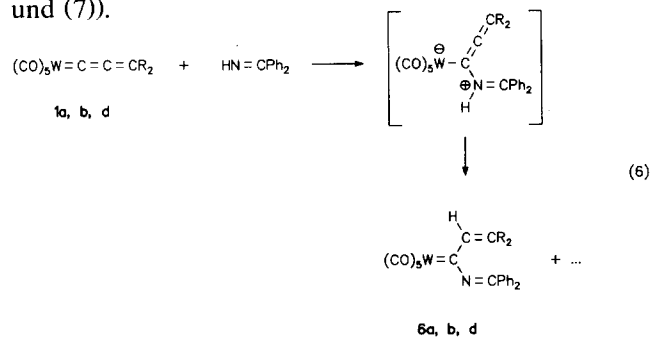
Ähnlich wie Diethylamin reagieren auch primäre Amine wie Anilin mit den Allenylden-Komplexen **1** zu Alkenyl(amino)carben-Komplexen (**5a, 5d**; Gl. (5)). Die Umsetzung verläuft wegen der geringeren Nucleophilie von Anilin allerdings langsamer.

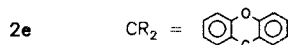
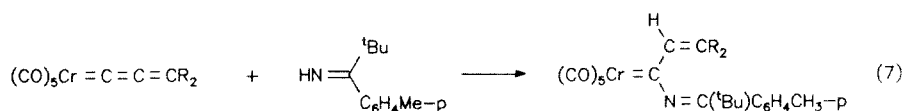


Aus den ¹H-NMR-Spektren von **5d** folgt, dass eines der beiden möglichen Konformationsisomeren bezüglich der partiellen C(Carben)=N-Doppelbindung (*E* bzw. *Z*) bevorzugt gebildet wird. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen für andere Aminocarben-Komplexe [14] ist davon auszugehen, dass **5a** und **5d** vorwiegend in der sterisch günstigeren *E*-Konformation vorliegen.

3.2. Reaktionen mit Iminen

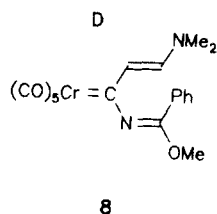
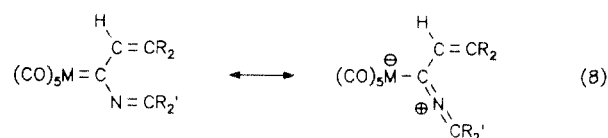
Die Reaktionen von **1a, 1b** und **1d** mit HN=CPh₂ bei -25°C bzw. **2e** mit HN=C(^tBu)-*p*-Tolyl bei Raumtemperatur verlaufen analog und führen zu Alkenyl(alkylidenamino)carben-Komplexen (Gln. (6) und (7)).





7e

Dieser Carbenkomplextyp war bisher bezüglich der Substituenten nur eingeschränkt zugänglich. Als Nebenprodukt entsteht jeweils durch Substitution des Allenylidenliganden der entsprechende Pentacarbonyl(imin)-Komplex. Ähnlich wie bei den Reaktionen von **1** bzw. **2** mit primären oder sekundären Aminen dürfte zunächst ein bisher nicht nachgewiesener Ylid-Komplex gebildet werden, der dann rasch zu **6** bzw. **7** tautomerisiert. In ihren spektroskopischen Eigenschaften sind **6a**, **6b**, **6d** und **7e** denen der kürzlich auf anderem Weg dargestellten ersten Vertreter der Alkenyl(alkylidenamino)carben-Komplexen [15] ähnlich. **6d** wurde zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert (Tab. 1, 2 und 3; Abb. 1).



E

TABELLE 1. Ausgewählte Abstände (Å) in $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{N}=\text{CPh}_2)-[\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-p})_2]$ (**6d**), $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}[\text{N}(\text{Me})\text{N}(\text{Me})\text{H}][\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-p})_2]$ (**E-11dα**) und $(\text{CO})_5\text{WN}=\text{CC}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-p})_2$ (**12d**) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnummerierung siehe Abbn. 1–3)

	6d	E-11dα	12d
W(1)–C(1)	2.033(5)	2.026(8)	2.06(1)
W(1)–C(2)	2.044(5)	2.053(7)	2.06(1)
W(1)–C(3)	2.049(5)	2.053(7)	2.03(1)
W(1)–C(4)	2.002(5)	2.031(7)	2.04(1)
W(1)–C(5)	2.004(4)	2.004(7)	1.96(1)
W(1)–C(6)	2.251(3)	2.260(6)	
W(1)–N(1)			2.18(1)
C(6)–C(7)	1.471(5)	1.480(8)	1.42(1)
C(6)–N(1)/[N(3)]	1.281(4)	1.316(8)	
C(7)–C(8)	1.376(5)	1.354(8)	1.34(1)
N(1)–C(9)	1.273(4)		
N(3)–N(4)		1.429(7)	
N(3)–C(25)		1.485(8)	
N(4)–C(26)		1.431(10)	
N(1)–C(6)			1.14(1)

Anders als der Alkenyl(alkylidenamino)carben-Komplex **8** [15] weist **6d** beträchtlichen Azoniaallenyl-Charakter (E, Gl. (8)) auf.

Der C(6)–N(1)–C(9)-Winkel ist mit 154.1(4)° (137.8(3)° in **8**) stark aufgeweitet, und die beiden C–N-Abstände (C(6)–N(1) 1.281(4), N(1)–C(9) 1.273(4) Å) sind nahezu gleich lang (in **8**: C(6)–N(1) 1.348(3), N(1)–C(9) 1.263(3) Å). Der Diederwinkel M–C(6)–N(1)–C(9) in **6d** (78.1°) ist allerdings vergleichbar dem

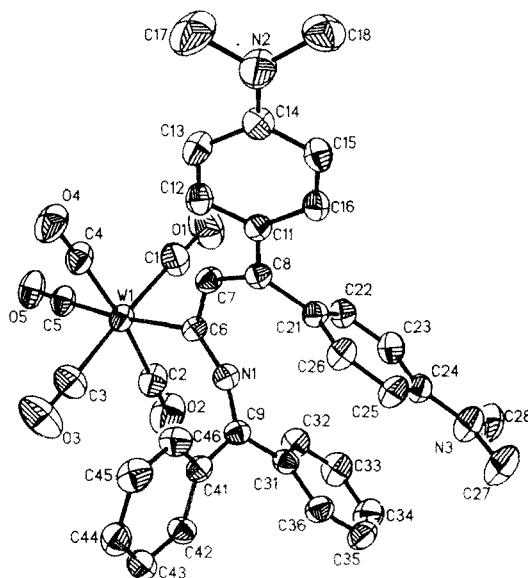


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von Komplex **6d** im Kristall (ohne H-Atome, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen).

TABELLE 2. Ausgewählte Winkel (°) in **6d**, **E-11dα** und **12d** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnummerierung siehe Abbn. 1–3)

	6d	E-11dα	12d
C(5)–W(1)–C(1)	90.7(2)	94.1(3)	88.0(4)
C(5)–W(1)–C(2)	89.1(2)	86.5(3)	90.4(4)
C(5)–W(1)–C(3)	95.7(2)	92.7(3)	89.8(4)
C(5)–W(1)–C(4)	87.1(2)	82.7(3)	87.8(4)
W(1)–C(6)–C(7)	120.8(2)	116.4(4)	
C(6)–C(7)–C(8)	128.7(3)	129.1(6)	123.3(9)
W(1)–C(6)–N(1)/[N(3)]	119.4(2)	128.0(4)	
C(6)–N(1)–C(9)	154.1(4)		
C(6)–N(3)–C(25)		124.7(5)	
C(6)–N(3)–N(4)		124.0(5)	
N(3)–N(4)–C(26)		113.8(5)	
W(1)–N(1)–C(6)			176.2(8)
N(1)–C(6)–C(7)			178.1(11)

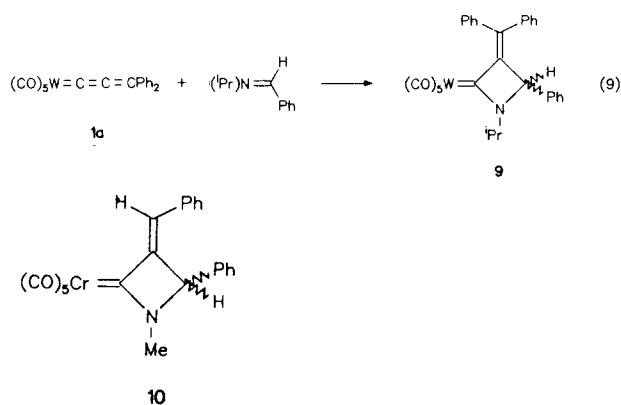
TABELLE 3. Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter (\AA^2) für **6d**; $U_{\text{eq}} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

Atom	x	y	z	U_{eq}
W(1)	0.2439(1)	0.0429(1)	0.1909(1)	0.034(1)
C(1)	0.1331(5)	0.0932(4)	0.0999(3)	0.056(2)
O(1)	0.0729(5)	0.1264(5)	0.0499(3)	0.096(2)
C(2)	0.4083(5)	-0.0017(4)	0.1234(3)	0.053(2)
O(2)	0.4993(5)	-0.0334(4)	0.0866(3)	0.089(2)
C(3)	0.3611(5)	0.0148(4)	0.2878(3)	0.053(2)
O(3)	0.4222(5)	0.0012(4)	0.3436(2)	0.088(2)
C(4)	0.0867(5)	0.0700(4)	0.2616(3)	0.047(1)
O(4)	-0.0017(4)	0.0795(3)	0.3037(3)	0.073(1)
C(5)	0.1638(4)	-0.1457(4)	0.1533(2)	0.042(1)
O(5)	0.1125(4)	-0.2526(3)	0.1308(2)	0.058(1)
C(6)	0.3128(3)	0.2607(3)	0.2255(2)	0.032(1)
N(1)	0.4386(3)	0.3003(3)	0.2170(2)	0.034(1)
C(9)	0.5690(3)	0.3208(3)	0.2370(2)	0.032(1)
C(7)	0.2145(4)	0.3577(3)	0.2562(2)	0.036(1)
C(8)	0.2351(3)	0.4937(3)	0.2742(2)	0.031(1)
C(11)	0.1370(3)	0.5720(3)	0.3228(2)	0.032(1)
C(12)	0.0505(4)	0.5197(3)	0.3721(2)	0.037(1)
C(13)	-0.0427(4)	0.5929(4)	0.4165(2)	0.041(1)
C(14)	-0.0549(4)	0.7257(4)	0.4139(2)	0.039(1)
C(15)	0.0329(4)	0.7800(3)	0.3651(2)	0.040(1)
C(16)	0.1258(4)	0.7051(3)	0.3214(2)	0.036(1)
N(2)	-0.1470(4)	0.8001(4)	0.4591(3)	0.058(1)
C(17)	-0.2406(6)	0.7394(6)	0.5040(4)	0.084(2)
C(18)	-0.1762(5)	0.9288(5)	0.4465(3)	0.060(2)
C(21)	0.3487(3)	0.5621(3)	0.2414(2)	0.032(1)
C(22)	0.3619(4)	0.5340(3)	0.1592(2)	0.037(1)
C(23)	0.4673(4)	0.5946(4)	0.1269(2)	0.040(1)
C(24)	0.5688(4)	0.6877(4)	0.1750(2)	0.039(1)
C(25)	0.5548(4)	0.7171(4)	0.2575(2)	0.044(1)
C(26)	0.4463(4)	0.6571(4)	0.2893(2)	0.039(1)
N(3)	0.6762(4)	0.7461(4)	0.1433(2)	0.056(1)
C(27)	0.7736(5)	0.8472(6)	0.1929(3)	0.074(2)
C(28)	0.6959(6)	0.7088(5)	0.0597(3)	0.063(2)
C(31)	0.6670(3)	0.3467(3)	0.1781(2)	0.033(1)
C(32)	0.6392(4)	0.2862(4)	0.0974(2)	0.043(1)
C(33)	0.7295(5)	0.3085(5)	0.0424(3)	0.054(2)
C(34)	0.8511(5)	0.3928(5)	0.0674(3)	0.056(2)
C(35)	0.8779(4)	0.4549(5)	0.1467(3)	0.053(2)
C(36)	0.7870(4)	0.4325(4)	0.2025(2)	0.041(1)
C(41)	0.6207(3)	0.3157(3)	0.3190(2)	0.033(1)
C(42)	0.7454(4)	0.2607(4)	0.3322(2)	0.038(1)
C(43)	0.7887(4)	0.2502(4)	0.4079(2)	0.044(1)
C(44)	0.7096(4)	0.2935(4)	0.4716(2)	0.045(1)
C(45)	0.5873(4)	0.3503(4)	0.4590(2)	0.048(1)
C(46)	0.5427(4)	0.3608(4)	0.3837(2)	0.043(1)

in **8** (81.5°). Ähnliche Winkel werden auch bei anderen Alkyldenaminocarben-Komplexen [16] gefunden. Diese nahezu orthogonale Anordnung von Alkyldenamino- und Carbenebene ermöglicht die Wechselwirkung des freien Elektronenpaars des Alkyldenamino-Stickstoffs mit dem p-Orbital des Carbenkohlenstoffs. Die Abweichung vom idealen 90° -Diederwinkel dürfte sterisch bedingt sein. In Übereinstimmung mit einem beträchtlichen Anteil der Grenz-

struktur **E** an der Gesamtstruktur ist die W(1)–C(6)-Bindung ($2.251(3) \text{\AA}$) ungewöhnlich lang, und die Resonanz des Carbenkohlenstoffs ist mit $\delta = 191.4$ im Vergleich zu anderen Carbenkomplexen sehr stark hochfeldverschoben.

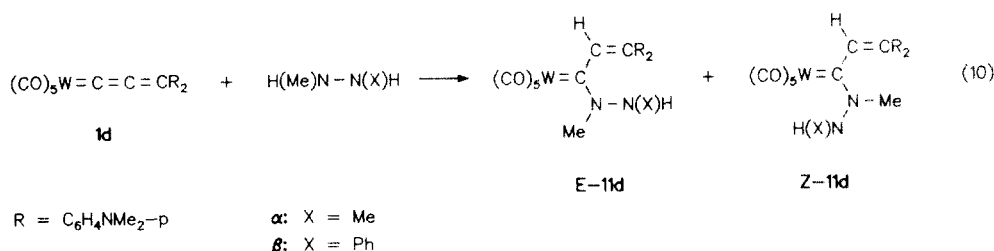
Der letzte Schritt der Reaktion von **1** mit $\text{HN}=\text{CPh}_2$ —die Umlagerung des postulierten Ylid-Komplexes zu **6**—kann durch Substitution des N-gebundenen Wasserstoffs durch eine Alkylgruppe blockiert werden. Dann erfolgt formale (2 + 2)-Cycloaddition der $\text{N}=\text{C}$ an die $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ -Bindung: **1a** reagiert mit Benzylidenisopropylamin, ${}^i\text{PrN}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}$, im Überschuss langsam zum Azetidinylden-Komplex **9** (Gl. (9)). Die spektroskopischen Daten von **9** sind vergleichbar denen der röntgenstrukturanalytisch gesicherten Verbindung **10** [17].



Damit können alternative Formulierungen für **9** wie z. B. als Alkenyl(alkyldenamino)carben-Komplex (vergleichbar **6**) oder als Vinyliden-Komplex ausgeschlossen werden. **9** dürfte über die primäre Addition des Imins über den Stickstoff an das C_α -Atom von **1a** und nachfolgende Cyclisierung des resultierenden Ylid-Komplexes gebildet werden. Dieser Ablauf entspricht dem der Reaktion von Benzyliden(methyl)amin mit dem kationischen Vinyliden-Komplex $\{\text{Cp}[\text{P}(\text{OMe})_3](\text{CO})\text{Fe}=\text{C}=\text{CMe}_2\}^+$ [18], bei der sich das Primäraddukt isolieren und anschliessend in den Azetidinylden-Komplex überführen lässt. Im Gegensatz hierzu konnte der Ylid-Komplex bei der Umsetzung von Gl. (9) bisher weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden.

3.3. Reaktionen mit Hydrazinen

Der Produkttyp der Reaktionen der Allenyliden-Komplexe **1** mit Hydrazinen hängt vom Substitutionsmuster der Hydrazine ab. 1,2-Disubstituierte Hydrazine wie $\text{H}(\text{Me})\text{NN}(\text{Me})\text{H}$ und $\text{H}(\text{Me})\text{NN}(\text{Ph})\text{H}$ werden im allgemeinen langsam an **1** unter Bildung von Alkenyl(hydrazino)carben-Komplexen addiert. Hydrazin, mono- und 1,1-disubstituierte Hydrazine liefern hingegen hauptsächlich Acrylnitril-Komplexe. Zum Teil



entstehen als Nebenprodukte Alkenyl(amino)carben-Komplexe.

Die Reaktion von **1d** mit 1,2-Dimethylhydrazin (Gl. (10)) verläuft deutlich langsamer als die mit Diethylamin (vgl. Gl. (4)). Dies ist wegen der geringeren Nucleophilie des Hydrazins zu erwarten. Es entsteht ein ca. 1/1-Gemisch zweier isomerer Alkenyl(hydrazino)carben-Komplexe. Die beiden Isomere unterscheiden sich aufgrund der ¹H-NMR-Spektren ($\delta(\text{N}_\alpha(\text{CH}_3)) = 3.10$ bzw. 3.78) durch die *E*- und *Z*-Stellung der beiden Substituenten am Carbenkohlenstoffgebundenen Stickstoff (Me und N(Me)H) bezüglich der partiellen C(Carben) = N-Doppelbindung (Gl. (10): **E-11d α** und **Z-11d α**).

Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen ca. 8 mal langsamer als mit H(Me)NN(Me)H reagiert **1d** mit H(Me)NN(Ph)H. Unter den Produkten lassen sich nur zwei der vier möglichen isomeren Alkenyl(hydrazino)carben-Komplexe nachweisen. Das Auftreten der N(Hydrazino)-CH₃-Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum als Singulett und der Vergleich der Lage mit den entsprechenden Signalen von **11d α** sprechen für die in Gl. (10) für **11d β** formulierte Struktur (Me mit dem N _{α} -Atom verknüpft) und gegen das alternative Isomer (CO)₅W=C[C(H)=CR₂][N(Ph)N(Me)H]. Die Reaktion von **1d** mit H(Me)NN(Ph)H ist somit chemospezifisch: Das Hydrazin wird ausschliesslich über die nucleophilere der beiden H(R)N-Gruppen addiert.

Die *E/Z*-Isomerengemische können säulenchromatographisch aufgetrennt werden. Beim Erwärmen bis 70°C erfolgt keine Isomerisierung. Die bei Raumtemperatur stabilen Verbindungen **11d α** und **11d β** sind die ersten Vertreter der Klasse der Pentacarbonyl(hydrazinocarben)-Komplexe. Diese waren bisher nicht zugänglich. Frühere Versuche, (CO)₅Cr=C(Me)OMe durch Hydrazinolyse (OR/N₂R₃-Austausch analog zur Aminolyse) in Hydrazinocarben-Komplexe zu überführen, schlugen fehl [19]. Es wurden vielmehr als Folge einer Umlagerung und unter N-N-Bindungsbruch Nitril-Komplexe erhalten (siehe unten). Hydrazinocarben-Komplexe des Palladiums, [Cl₂(^tBuNC)Pd=C[N(^tBu)H][NHN(X)Y] mit (a) X = Ph, Y = H und (b) X, Y = C(H)Ph, sind allerdings bekannt [20].

An **E-11d α** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Tab. 1, 2 und 4; Abb. 2). Das Pentacar-

bonylwolfram-Fragment von **E-11d α** entspricht dem von **6d**, die Abstände sind fast identisch. Auch der W(1)-C(6)-Abstand ist mit 2.260(6) Å sehr lang. Die Atome C(6) und N(3) sind trigonal-planar koordiniert (Winkelsumme an C(6) 359.3°, an N(3) 359.6°). Die Carbenebene [C(6)/W(1)/C(7)/N(3)] und die N(3)-Ebene [N(3)/C(6)/N(4)/C(25)] sind nahezu koplanar (Diederwinkel N(4)-N(3)-C(6)-C(7) - 8.2°). Dadurch

TABELLE 4. Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter (Å²) für **E-11d α** : $U_{\text{eq}} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

Atom	x	y	z	U_{eq}
W(1)	0.4617(1)	0.2312(1)	0.0618(1)	0.032(1)
C(1)	0.3593(6)	0.2539(7)	0.1202(3)	0.047(2)
O(1)	0.3039(6)	0.2678(6)	0.1549(3)	0.079(3)
C(2)	0.5142(6)	0.0473(7)	0.0918(3)	0.039(2)
O(2)	0.5373(5)	-0.0601(5)	0.1050(2)	0.058(2)
C(3)	0.5797(6)	0.2203(6)	0.0083(3)	0.041(2)
O(3)	0.6467(5)	0.2149(6)	-0.0208(2)	0.063(2)
C(4)	0.3917(5)	0.3923(7)	0.0217(3)	0.040(2)
O(4)	0.3459(5)	0.4744(5)	-0.0033(2)	0.064(2)
C(5)	0.3466(6)	0.1297(7)	0.0144(3)	0.048(2)
O(5)	0.2792(5)	0.0742(6)	-0.0129(2)	0.073(2)
C(6)	0.5942(5)	0.3461(6)	0.1137(2)	0.032(2)
C(7)	0.7038(5)	0.2774(6)	0.1267(2)	0.033(2)
C(8)	0.7324(5)	0.1823(6)	0.1638(2)	0.030(2)
C(9)	0.6565(5)	0.1433(6)	0.2035(2)	0.031(2)
C(10)	0.6526(5)	0.0073(6)	0.2197(2)	0.033(2)
C(11)	0.5823(5)	-0.0336(6)	0.2572(2)	0.031(2)
C(12)	0.5139(5)	0.0590(6)	0.2812(2)	0.033(2)
C(13)	0.5200(5)	0.1943(6)	0.2655(2)	0.038(2)
C(14)	0.5883(5)	0.2332(6)	0.2277(2)	0.037(2)
N(1)	0.4463(5)	0.0170(5)	0.3194(2)	0.046(2)
C(15)	0.4573(7)	-0.1160(7)	0.3413(3)	0.058(3)
C(16)	0.3815(7)	0.1151(8)	0.3450(3)	0.063(3)
C(17)	0.8438(5)	0.1142(6)	0.1648(2)	0.031(2)
C(18)	0.8892(6)	0.0750(6)	0.1191(3)	0.041(2)
C(19)	0.9974(5)	0.0221(6)	0.1200(3)	0.040(2)
C(20)	1.0658(5)	0.0064(6)	0.1678(3)	0.037(2)
C(21)	1.0192(5)	0.0423(6)	0.2136(2)	0.033(2)
C(22)	0.9118(5)	0.0935(6)	0.2126(2)	0.032(2)
N(2)	1.1744(4)	-0.0490(6)	0.1689(2)	0.043(2)
C(23)	1.2501(6)	-0.0417(8)	0.2159(3)	0.062(3)
C(24)	1.2242(6)	-0.0726(8)	0.1200(3)	0.056(3)
N(3)	0.5921(4)	0.4733(5)	0.1280(2)	0.036(2)
C(25)	0.4917(6)	0.5622(7)	0.1196(3)	0.050(2)
N(4)	0.6819(5)	0.5386(5)	0.1599(2)	0.045(2)
C(26)	0.7366(7)	0.6422(8)	0.1328(3)	0.067(3)

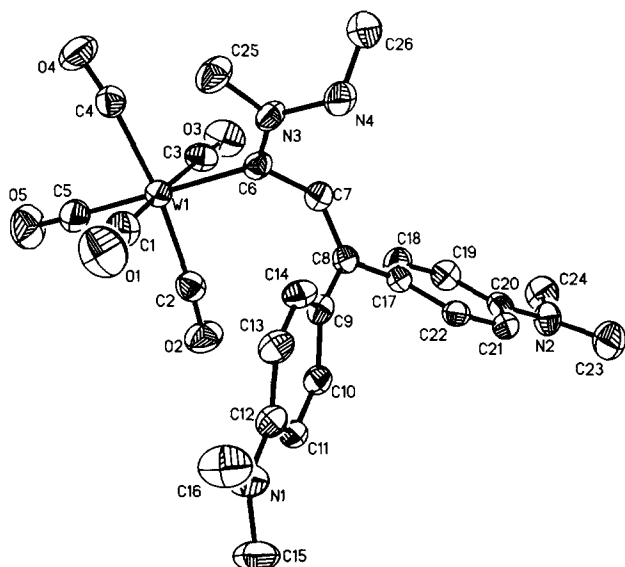
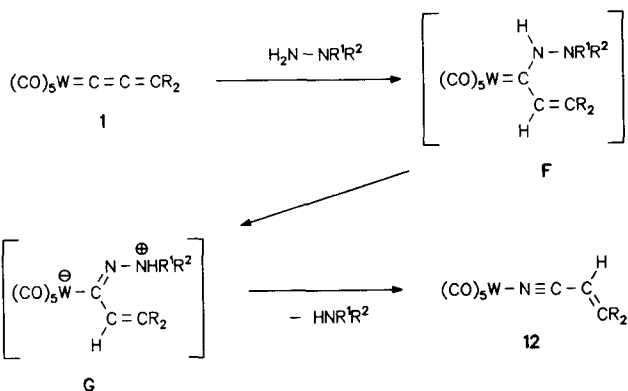


Abb. 2. ORTEP-Darstellung von Komplex **E-11d α** im Kristall (ohne H-Atome, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen).

ist eine gute Überlappung des freien Elektronenpaares an N(3) mit dem p-Orbital des Carbenkohlenstoffs gewährleistet. In Übereinstimmung damit ist der C(6)–N(3)-Abstand kurz. Der daraus ableitbare starke Doppelbindungscharakter an der C(6)–N(3)-Bindung erklärt den experimentellen Befund, dass die *E*- und *Z*-Isomere von **11d** thermisch nicht ineinander überführt werden können. Die beiden N–CH₃-Bindungen liegen nicht in einer Ebene, die Vektoren N(3)–C(25) und N(4)–C(26) sind vielmehr stark gegeneinander verdreht (Diederwinkel C(25)–N(3)–N(4)–C(26) = 73.6°). Dadurch wird eine ekliptische Stellung zwischen den Elektronenpaaren am sp²-hybridisierten N(3)- und am sp³-hybridisierten N(4)-Atom vermieden. Zweifellos aus sterischen Gründen sind sowohl die Carben- und die Alkenylebene (Diederwinkel N(3)–C(6)–C(7)–C(8) 108.7°) als auch die Alkenylebene und die beiden Arylebenen stark gegeneinander verdreht. Diese Anordnung verhindert im wesentlichen eine denkbare mesomere Wechselwirkung der *para*-Aminogruppen mit dem Carbenzentrum. Die Abstände C(6)–C(7) und C(7)–C(8) entsprechen somit auch den Erwartungswerten für sp²–sp²-Einfach- bzw. sp²–sp²-Doppelbindungen.

Im Gegensatz zu den Reaktionen von **1d** mit 1,2-disubstituierten Hydrazinen werden bei den Umsetzun-



Schema 1.

gen von **1a**, **1c** und **1d** mit Hydrazin, Phenylhydrazin bzw. 1,1-Dimethylhydrazin keine isolierbaren Hydrazinocarben-Komplexe erhalten. Es entstehen vielmehr die Acrylnitril-Komplexe **12a**, **12c** bzw. **12d** und zusätzlich—mit 1,1-Dimethylhydrazin als Substrat—Alkenyl(dimethylamino)carben-Komplexe (**13a**, **d**) (Gl. (11)). **12a** und **13a** bzw. **12d** und **13d** werden dabei in annähernd äquimolaren Mengen gebildet. Bei der Umsetzung von **1b** mit Benzophenonhydrazon tritt ausser dem Acrylnitril-Komplex **12b** die Verbindung (CO)₅W[N(H)=CPh₂] als Nebenprodukt auf.

Die Bildung der Produkte **12** und **13** lässt sich durch die in Schema 1 skizzierte Reaktionsfolge verstehen. Zunächst wird durch nukleophile Addition des Hydrazins (über das nicht-substituierte N-Atom) am C_α-Atom von **1** und nachfolgende Tautomerisierung ein Alkenyl(hydrazino)carben-Komplex gebildet. Dieser ist aufgrund der acidifizierenden Wirkung des (CO)₅M-Fragments nicht stabil (α -CH-Bindungen in Alkylcarben-Komplexen sind acid; z. B. ist der pK_a-Wert von (CO)₅Cr=C(Me)OMe vergleichbar mit dem von *p*-Cyanophenol (in Wasser: pK_a = 8 [21])). **F** dürfte daher rasch in einer metallorganischen Variante der Beckmann-Umlagerung zu **12** und HNR¹R² weiterreagieren (Schema 1). Durch entweder intramolekulare Isomerisierung oder α -N-Deprotonierung/ β -N-Protonierung entsteht die dipolare Verbindung **G**, die sich dann unter HNR¹R²-Eliminierung und 1,2-Wanderung des (CO)₅M-Fragments zu **12** stabilisiert. Über eine ähnliche Folge wurde bereits früher die Bildung von Nitril-Komplexen bei der Reaktion von Hydrazinen mit Carben- [19] bzw. Vinyliden-Komplexen [22] erklärt.

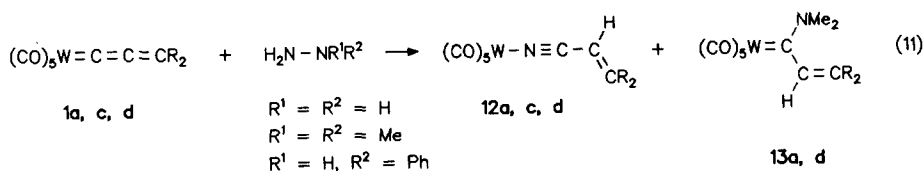


TABELLE 5. Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter (\AA^2) für **12d**: $U_{\text{eq}} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

Atom	x	y	z	U_{eq}
W(1)	0.3529(1)	0.4233(1)	0.0310(1)	0.032(1)
C(1)	0.4363(5)	0.3230(16)	0.0265(3)	0.045(4)
O(1)	0.4831(3)	0.2741(14)	0.0251(2)	0.067(3)
C(2)	0.3822(4)	0.6934(15)	0.0145(3)	0.033(3)
O(2)	0.3977(3)	0.8450(11)	0.0072(2)	0.055(3)
C(3)	0.2731(5)	0.5395(14)	0.0367(3)	0.043(4)
O(3)	0.2292(3)	0.6101(11)	0.0419(3)	0.063(3)
C(4)	0.3237(5)	0.1594(16)	0.0493(3)	0.042(3)
O(4)	0.3075(4)	0.0185(11)	0.0627(2)	0.058(3)
C(5)	0.3744(5)	0.4809(14)	0.0885(3)	0.048(4)
O(5)	0.3857(4)	0.5113(12)	0.1233(2)	0.068(3)
N(1)	0.3323(3)	0.3469(12)	-0.0329(2)	0.040(3)
C(6)	0.3242(4)	0.3123(14)	-0.0669(3)	0.038(3)
C(7)	0.3143(4)	0.2627(15)	-0.1089(3)	0.039(3)
C(8)	0.3415(4)	0.3500(14)	-0.1388(3)	0.036(3)
C(11)	0.3777(4)	0.5257(13)	-0.1324(3)	0.034(3)
C(12)	0.4286(5)	0.5464(17)	-0.1518(3)	0.055(4)
C(13)	0.4658(5)	0.7039(18)	-0.1442(3)	0.059(4)
C(14)	0.4545(5)	0.8445(16)	-0.1161(3)	0.044(3)
C(15)	0.4024(5)	0.8250(15)	-0.0966(3)	0.044(4)
C(16)	0.3650(4)	0.6689(14)	-0.1043(3)	0.038(3)
N(2)	0.4903(5)	1.0024(14)	-0.1090(3)	0.063(4)
C(18)	0.4776(5)	1.1445(16)	-0.0778(4)	0.070(5)
C(17)	0.5443(6)	1.0144(22)	-0.1268(5)	0.093(7)
C(21)	0.3349(4)	0.2667(14)	-0.1808(3)	0.034(3)
C(22)	0.3334(5)	0.0670(17)	-0.1871(3)	0.049(4)
C(23)	0.3274(5)	-0.0130(14)	-0.2254(3)	0.046(4)
C(24)	0.3203(4)	0.1034(15)	-0.2606(3)	0.043(3)
C(25)	0.3214(5)	0.3055(14)	-0.2544(3)	0.050(4)
C(26)	0.3292(5)	0.3807(14)	-0.2155(3)	0.047(4)
N(3)	0.3145(5)	0.0282(13)	-0.2991(3)	0.057(4)
C(27)	0.3202(6)	-0.1801(17)	-0.3052(3)	0.063(5)
C(28)	0.3013(6)	0.1468(19)	-0.3353(3)	0.078(6)

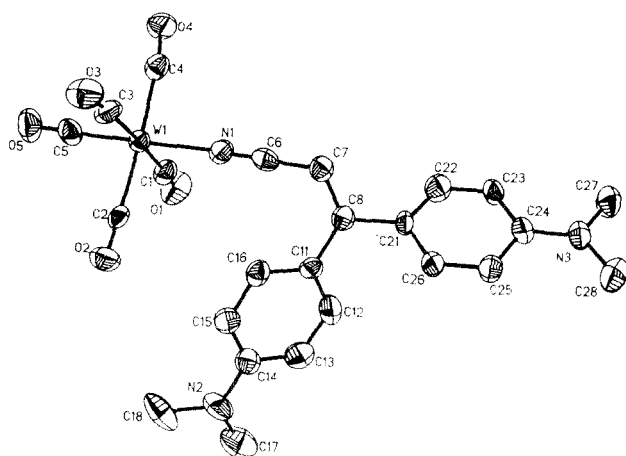


Abb. 3. ORTEP-Darstellung von Komplex **12d** im Kristall (ohne H-Atome, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen).

Während die erste Reaktion ($\mathbf{I} + \text{H}_2\text{NNR}^1\text{R}^2 \rightarrow \mathbf{F}$) nur langsam abläuft, sind die weiteren Schritte $\mathbf{F} \rightarrow \mathbf{G} \rightarrow \mathbf{12} + \text{HNR}^1\text{R}^2$ schnell. Weder **F**, noch **G** lassen sich nachweisen. Bei genügend grosser Nucleophilie des freigesetzten Amins (z. B. HNMe_2) vermag dieses als Konkurrenzsubstrat zu fungieren und sich an **1** unter Bildung von Alkenyl(amino)carben-Komplexen (**13**) anzulagern.

Im Fall von 1,1-Dimethylhydrazin wäre zwar zu erwarten, dass das substituierte Stickstoffatom des Hydrazins am Allenyliden-Komplex angreift, diese Addition ist jedoch reversibel (vgl. die Reaktion von **2d** mit NEt_3 (3.1)). Die Addition über die NH_2 -Gruppe ist zwar aufgrund der geringeren Nucleophilie weniger begünstigt, ist jedoch im Sinne von Gl. 11 produktiv und führt irreversibel zu den Produkten **12** und HNMe_2 .

Von **12d** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Tab. 1, 2 und 5; Abb. 3). Das nahezu lineare W(1)–N(1)–C(6)-Fragment belegt die bei Nitril-Komplexen bevorzugte end-on-Koordination. Die beobachteten Bindungslängen entsprechen weitgehend denen für freies Acrylnitril [23]. Auffallend ist der starke *trans*-Effekt. Die W–CO_{*trans*}-Bindung (1.96(1) Å) ist signifikant kürzer als das Mittel der W–CO_{*cis*}-Bindungen (2.05 Å).

4. Fazit

Alle Produkte der Reaktionen von Allenyliden(pentacarbonyl)-Komplexen mit *N*-Nucleophilen lassen sich über einen einleitenden Angriff am C _{α} -Atom der Komplexe erklären. Hinweise für eine γ -Addition gibt es nicht. Diese Befunde stehen im Einklang mit dem von Berke *et al.* [4] vorgeschlagenen Reaktivitätsmodell.

Präparativ von Bedeutung sind vor allem die zu sonst nur schwer oder nicht zugänglichen Produkten führenden Umsetzungen mit Iminen und Hydrazinen. Dabei zeigt sich, dass Pentacarbonyl(hydrazinocarbonyl)-Komplexe offensichtlich nur dann stabil und isolierbar sind, wenn Folgereaktionen durch Substitution des N _{α} -Wasserstoffs blockiert werden. Alternativ dürfte sich eine Stabilisierung auch durch die Verwendung elektronenreicher, stark rückbindender L _{n} M-Fragmente erreichen lassen. Fraglich ist jedoch, ob dann die entsprechenden Allenyliden-Komplexe noch Hydrazine zu Hydrazinocarbonyl-Komplexen addieren (vgl. hierzu auch [4]).

5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in N₂-Atmosphäre durchgeführt. Die

verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na, CaH₂) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Baker Nr. 70241) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysereine Substanzen und sind nicht optimiert. Die eingesetzten Propargylalkohole [24], Benzophenonimin [25], ¹Butyl-*p*-tolylmethylenamin [26], Benzylidenisopropylamin [27] und 1-Methyl-2-phenylhydrazin [28] wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. Alle anderen Chemikalien waren handelsüblich (Fluka, Merck). Die NMR-Resonanzen sind auf TMS (¹H-NMR) oder das verwendete Lösungsmittel (¹³C-NMR) bezogen.

5.1. Darstellung von (CO)₅W[THF] und (CO)₅Cr[THF]

Eine Lösung von 20 mmol (7.04 g) W(CO)₆ in 320 ml THF bzw. von 20 mmol (4.40 g) Cr(CO)₆ in 250 ml THF wird jeweils in einer N₂-gefluteten Falling-Film-Apparatur (Normag-Photoreaktor A9356) unter N₂-Durchfluss bei 10°C bestrahlt (Hg-Hochdrucklampe, 150 W). Nach ca. 2 h [W(CO)₆] bis 4 h [Cr(CO)₆] ist aufgrund des IR-Spektrums das M(CO)₆ fast quantitativ umgesetzt. Die gelb-orange gefärbten Lösungen von (CO)₅W[THF] und (CO)₅Cr[THF] sind bei -30°C mehrere Wochen unverändert haltbar. (CO)₅W[THF]: IR (THF): ν(CO) 2074vw, 1929vs, 1891w cm⁻¹. (CO)₅Cr[THF]: IR (THF): ν(CO) 2072vw, 1938vs, 1886m cm⁻¹.

5.2. Darstellung der Diaryllallenyliden(pentacarbonyl)-wolfram- und -chrom-Komplexe **1a–d** und **2c–e**

5.2.1. Allgemeine Vorschrift für die Synthese von **1a–d**

Eine Lösung von 5 mmol des jeweiligen Propargylalkohols (**1a**: 1.04 g 1,1-Diphenylprop-2-in-1-ol, **1b**: 1.18 g 1,1-Bis(*p*-tolyl)prop-2-in-1-ol, **1c**: 1.34 g 1,1-Bis(*p*-methoxyphenyl)prop-2-in-1-ol, **1d**: 1.47 g 1,1-Bis(*p*-dimethylaminophenyl)prop-2-in-1-ol) in 25 ml Et₂O wird bei -75°C mit 10 mmol (6.25 ml einer 1.6 M Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemp. fallen die Dilithiumpropargylalkoholate in Form eines weissen Niederschlags aus. Zur jeweiligen Suspension werden bei Raumtemp. 5 mmol (80 ml einer 6.25 · 10⁻² M Lösung in THF) (CO)₅W[THF] gegeben und 3 h gerührt. Die rotbraunen Lösungen werden im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand bei -75°C in 25 ml auf -90°C vorgekühltem CH₂Cl₂ aufgenommen. Nach Zugabe von 2.6 ml Phosgenlösung (1.93 M in Toluol, 5 mmol) lässt man das Reaktionsgemisch unter Farbumschlag nach blau (**1a**, **1b**, **1d**) bzw. blaugrün (**1c**) auf -20°C erwärmen. Die Produkte werden in unterschiedlicher Weise aufgearbeitet:

Pentacarbonyl(diphenylallenyliden)wolfram (1a). **1a** wird

nicht isoliert sondern direkt umgesetzt. Die Identifizierung erfolgt IR-spektroskopisch (*n*-Pentan): ν(CO) 2070w, 1991m, 1977vs cm⁻¹; ν(CCC) 1920m cm⁻¹.

[Bis(p-tolyl)allenyliden](pentacarbonyl)wolfram (1b). **1b** wird nicht isoliert und direkt umgesetzt. Die Identifizierung erfolgt IR-spektroskopisch (*n*-Pentan): ν(CO) 2075w, 1961m, 1935vs cm⁻¹; ν(CCC) 1913m cm⁻¹.

[Bis(p-methoxyphenyl)allenyliden](pentacarbonyl)wolfram (1c). **1c** kann durch Chromatographie an Al₂O₃ (Akt.-Stufe 3–4) bei -50°C gereinigt werden: Elution zunächst mit Pentan, anschliessend mit Pentan/Et₂O (aufsteigend polar bis 3/1). Nach einem schwach gelben Vorlauf wird **1c** als türkis-farbene Zone abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein schwarzes Pulver zurück. Ausb. 0.31 g (11% bez. auf W(CO)₆). IR (Et₂O): ν(CO) 2072w, 1966m, 1952vs cm⁻¹; ν(CCC) 1926m cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, -10°C): δ = 3.93 (s, 6H, OCH₃); 6.93–7.96 (m, 8H, Aromaten), ¹³C-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 273.4 (C_α); 195.3 (*cis*-CO; *trans*-CO: n. gef.); 157.8 (C_γ); 137.8 (C_β); 163.4; 134.0; 130.5; 114.8 (Aromaten); 55.4 (OCH₃). UV-VIS (CH₂Cl₂, Raumtemp.): λ_{max} (log ε) = 426 nm (4.07), 660 (4.08). Aufgrund der Zersetzlichkeit von **1c** bei Raumtemp. konnte bislang keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

[Bis(p-dimethylaminophenyl)allenyliden](pentacarbonyl)wolfram (1d). Chromatographie zuerst mit Et₂O, dann mit Et₂O/THF-Gemischen und schliesslich mit reinem THF an Kieselgel bei -20°C. **1d** wird nach einem braunen Vorlauf als intensiv blaue Zone eluiert und aus 30 ml Pentan/CH₂Cl₂ (1/5) kristallisiert. Goldglänzendes, schwarzes Pulver. Ausb. 1.38 g (46% bez. auf W(CO)₆). Zers. ab 150°C. IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 2070w, 1959s, 1930vs cm⁻¹; ν(CCC) 1907ssh cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 3.14 (s, 12H, N(CH₃)₂); 6.67–7.93 (m, 8H, Aromaten). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, Raumtemp.): δ = 259.2 (C_α); 197.7 (*cis*-CO, J(WC) 102 Hz; *trans*-CO: n. gef.); 161.0 (C_γ); 147.9 (C_β); 154.7; 136.9; 131.1; 112.2 (Aromaten); 40.6 (N(CH₃)₂). UV-VIS (CH₂Cl₂, Raumtemp.): λ_{max} (log ε) = 402 nm (3.85), 572 (4.86), 658 (4.77). Analyse: Gef.: C, 48.00; H, 3.43; N, 4.67; Mol.-Gew. 600 (EI-MS, ¹⁸⁴W). C₂₄H₂₀N₂O₅W ber.: C, 48.02; H, 3.36; N, 4.67%; Mol.-Gew. 600.3.

5.2.2. Darstellung von **1d** und **2c–e**

Eine aus 5 mmol M(CO)₆ dargestellte Lösung von (CO)₅M[THF] in THF wird bei Raumtemp. mit 5 mmol des entsprechenden Propargylalkoholes (**1d**: 1.47 g 1,1-Bis(*p*-dimethylaminophenyl)prop-2-in-1-ol, **2c**: 1.14 g 9-Ethynyl-9-hydroxyxanthen, **2d**: 1.34 g 1,1-Bis(*p*-methoxyphenyl)prop-2-in-1-ol, **2e**: 1.47 g 1,1-Bis(*p*-dimethylaminophenyl)prop-2-in-1-ol) versetzt und 1 h gerührt. Die blaue Lösung wird im Vakuum

zur Trockne gebracht und der Rückstand in 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand bei -20°C an Kieselgel chromatographiert.

[Bis(p-dimethylaminophenyl)allynyliden](pentacarbonyl)wolfram (1d). Chromatographie zuerst mit Et_2O , dann mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ -Gemischen und schliesslich mit reinem THF. Die blauschwarze Zone enthält **1d**. Nach Umkristallisieren aus 20 ml Pentan/ CH_2Cl_2 (1/4) erhält man ein golden glänzendes, schwarzes Pulver. Ausb. 2.1 g (70% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). Zers. ab 150°C . Spektroskopische Daten siehe bei 5.2.1.: **1d**.

[Bis(p-methoxyphenyl)allynyliden](pentacarbonyl)chrom (2c). Nach Chromatographie mit Et_2O und Kristallisation aus 5 ml Pentan/ CH_2Cl_2 (2/1) wird **2c** in Form von schwarzen Kristallen erhalten. Ausb. 0.22 g (26% bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$). Zers. ab 150°C . IR (Et_2O): $\nu(\text{CO})$ 2063m, 1971m, 1960m, 1934vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 3.91$ (s, 6H, OCH_3); 6.95–7.86 (m, 8H, Aromaten). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 313.9$ (C_α); 235.3 (*trans*-CO); 215.8 (*cis*-CO); 163.4 (C_γ); 135.5 (C_β); 157.0; 134.5; 114.2 (Aromaten); 55.7 (OCH_3). UV-VIS (CH_2Cl_2 , Raumtemp.): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 680 nm (5.33), 422 (5.21). Analyse: Gef.: C, 59.32; H, 3.32; Mol.-Gew. 442 (EI-MS). $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{CrO}_7$ ber.: C, 59.73; H, 3.19%; Mol.-Gew. 442.3.

[Bis(p-dimethylaminophenyl)allynyliden](pentacarbonyl)chrom (2d). Es wird solange mit Et_2O eluiert, bis alle braun gefärbten Verunreinigungen abgetrennt sind. Danach wird mit THF chromatographiert. Nach Einengen der tiefblauen Produktfraktion zur Trockne verbleibt **2d** in Form eines schwarzen Pulvers. Ausb. 1.80 g (77% bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$). Zers. ab 148°C . IR (Et_2O): $\nu(\text{CO})$ 2063w, 1961m, 1944vs, 1920vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 0°C): $\delta = 3.24$ (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 6.89–7.87 (m, 8H, Aromaten). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 0°C): $\delta = 261.0$ (C_α); 229.8 (*trans*-CO); 217.4 (*cis*-CO); 153.5 (C_γ); 136.3 (C_β); 155.2; 130.2; 126.9; 111.3 (Aromaten); 40.3 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$). UV-VIS (CH_2Cl_2 , Raumtemp.): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 686 nm (4.56), 560 (4.73), 410 (3.87). Analyse: Gef.: C, 61.72; H, 4.28; N, 5.85; $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{CrN}_2\text{O}_5$ ber.: C, 61.54; H, 4.30; N, 5.98%; Mol.-Gew. 468.4.

Pentacarbonyl[3,3-o'-diphenyletherdiylallynyliden]-chrom (2e). Nach Chromatographie mit Et_2O und Umkristallisieren aus 25 ml CH_2Cl_2 erhält man **2e** in Form von goldglänzenden, schwarzen Nadeln. Ausb. 1.38 g (70% bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$). Schmp. 145°C . IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2063m, 1958msh, 1938vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 0°C): $\delta = 7.45$ – 8.33 (m). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 10°C): $\delta = 290.6$ (C_α); 232.6 (*trans*-CO); 216.2 (*cis*-CO); 169.3 (C_γ); 135.1 (C_β); 154.2; 139.2; 129.7; 126.2; 125.8; 118.3 (Aromaten). UV-VIS (CH_2Cl_2 , Raumtemp.): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 732 nm (4.51). Analyse:

Gef.: C, 60.76; H, 2.06; Mol.-Gew. 396 (FAB-MS, NBOH). $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{CrO}_6$ ber.: C, 60.62; H, 2.03%; Mol.-Gew. 396.3.

5.3. Reaktionen von **1a–d** und **2d** mit Diethylamin

5.3.1. Umsetzungen von **1a–c**

Zu den aus 5 mmol $\text{W}(\text{CO})_6$ nach 5.2.1. dargestellten Lösungen von **1a**, **1b** und **1c** in 25 ml CH_2Cl_2 werden bei -70°C unter Rühren 0.53 ml (5 mmol) HNEt_2 zugesetzt. Bei der Zugabe schlägt die Farbe nach braun um. Das jeweilige Reaktionsgemisch wird auf Raumtemp. erwärmt, im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand an Kieselgel bei -20°C chromatographiert.

Pentacarbonyl[(1-diethylamino-3,3-diphenyl)prop-2-enyliden]wolfram (3a). **3a** wird zuerst mit Pentan, danach mit Pentan/ CH_2Cl_2 (aufsteigend polar bis 8/2) eluiert. Nach wenig violetter Vorlauf kann **3a** als grünlich-gelbe Zone abgetrennt und im Vakuum zur Trockne gebracht werden. Umkristallisation aus 30 ml Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) liefert **3a** in Form von gelben Kristallen. Ausb. 0.97 g (33% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). Schmp. 110 – 111°C . IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2061w, 1967vw, 1934vs, 1928vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 1.15$ (t, 7.2 Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1.28 (t, 7.2 Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 3.29 (dq, 13.3, 7.2 Hz, 1H, CH_2); 3.99 (m, 2H, CH_2); 4.38 (dq, 13.3, 7.2 Hz, 1H, CH_2); 6.82 (s, 1H, =CH); 7.10–7.45 (m, 10H, Aromaten). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 249.8$ (Carben-C); 203.0 (*trans*-CO); 198.2 (*cis*-CO); 137.6 (=CH); 129.7 (=CPh₂); 142.0; 138.4; 129.9; 128.6; 128.4; 128.1; 128.0; 127.7 (Aromaten); 56.7 (CH_2); 47.5 (CH_2); 13.2 (CH_3); 12.9 (CH_3). Analyse: Gef.: C, 49.82; H, 4.02; N, 2.46; Mol.-Gew. 587 (EI-MS, ^{184}W). $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{W} \cdot 1/6\text{C}_6\text{H}_{12}$ ber.: C, 49.76; H, 3.87; N, 2.34%; Mol.-Gew. 587.3 + 12.03. (**3a** konnte bislang nicht vollständig lösungsmittelfrei erhalten werden.)

Pentacarbonyl[(1-diethylamino-3,3-bis-p-tolyl)prop-2-enyliden]wolfram (3b). **3b** wird zuerst mit Pentan, danach mit Pentan/ CH_2Cl_2 (aufsteigend polar bis 8/2) eluiert. Nach wenig violetter Vorlauf kann **3b** als gelbe Zone abgetrennt und zur Trockne gebracht werden. Umkristallisation aus 30 ml Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) liefert **3b** als gelbe Kristalle. Ausb. 1.14 g (37% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). Schmp. 106 – 108°C . IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2060w, 1967vw, 1932vs, 1928vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 1.13$ (t, 7.3 Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1.29 (t, 7.3 Hz, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 2.34 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$); 2.38 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$); 3.27 (dq, 13.4, 7.3 Hz, 1H, CH_2); 3.97 (m, 2H, CH_2); 4.35 (dq, 13.4, 7.3 Hz, 1H, CH_2); 6.73 (s, 1H, =CH); 6.99–7.25 (m, 8H, Aromaten). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 249.9$ (Carben-C);

203.1 (*trans*-CO); 198.2 (*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 128 Hz); 136.9 (=CH); 135.6 (=C(Aryl)₂); 139.3; 137.9; 137.5; 129.8; 129.0; 128.7; 128.5 (Aromaten); 56.6 (CH₂); 47.4 (CH₂); 21.1 (C₆H₄-CH₃); 13.2 (CH₂-CH₃); 12.9 (CH₂-CH₃). Analyse: Gef.: C, 50.79; H, 4.12; N, 2.26; Mol.-Gew. 615 (EI-MS, ¹⁸⁴W). C₂₆H₂₅NO₅W ber.: C, 50.75; H, 4.10; N, 2.28%; Mol.-Gew. 615.3.

Pentacarbonyl[(1-diethylamino-3,3-bis-p-methoxyphenyl)prop-2-enyliden]wolfram (3c). **3c** wird zuerst mit Pentan, danach mit Pentan/CH₂Cl₂ (aufsteigend polar bis 3/7) eluiert. Nach wenig gelblichem Vorlauf kann **3c** als intensiv gelbe Zone abgetrennt und zur Trockne gebracht werden. Umkristallisation aus 30 ml Pentan/CH₂Cl₂ (3/2) liefert **3c** als gelbe Kristalle. Ausb. 1.58 g (49% bez. auf W(CO)₆). Schmp. 101–102°C. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2061\text{w}, 1967\text{vw}, 1933\text{vs}, 1926\text{vs cm}^{-1}$. ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): $\delta = 1.14$ (t, 7.3 Hz, 3H, CH₂-CH₃); 1.31 (t, 7.3 Hz, 3H, CH₂-CH₃); 3.24 (dq, 13.4, 7.3 Hz, 1H, CH₂); 3.80 (s, 3H, OCH₃); 3.83 (s, 3H, OCH₃); 3.97 (m, 2H, CH₂); 4.35 (dq, 13.4, 7.3 Hz, 1H, CH₂); 6.67 (s, 1H, =CH); 6.79–7.25 (m, 8H, Aromaten). ¹³C-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): $\delta = 249.8$ (Carben-C); 203.1 (*trans*-CO); 198.2 (*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 128 Hz); 136.1 (=CH); 134.7 (=C(Aryl)₂); 159.4; 159.3; 131.2; 131.1; 129.8; 129.5; 113.7; 113.5 (Aromaten); 56.6 (CH₂); 55.3 (OCH₃); 47.3 (CH₂); 13.2 (CH₂-CH₃); 13.0 (CH₂-CH₃). Analyse: Gef.: C, 48.14; H, 3.88; N, 2.09. C₂₆H₂₅NO₇W ber.: C, 48.24; H, 3.89; N, 2.16%; Mol.-Gew. 647.4.

5.3.2. Reaktionen von **1d** und **2d**

Pentacarbonyl[(1-diethylamino-3,3-bis-p-dimethylaminophenyl)prop-2-enyliden]wolfram (3d). 180 mg (0.3 mmol) **1d** werden in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei Raumtemp. mit 0.03 ml (0.3 mmol) HNEt₂ versetzt. 2 s nach der Zugabe ist das Reaktionsgemisch braun. Die Lösung wird zur Trockne gebracht und der Rückstand an Kieselgel bei –20°C chromatographiert. Es wird zuerst mit Pentan, danach mit Et₂O/Pentan/CH₂Cl₂ (aufsteigend polar bis 1/3/6) eluiert. **3d** kann als gelbe Zone abgetrennt und zur Trockne gebracht werden. Umkristallisation aus 15 ml Pentan/CH₂Cl₂ (2/1) liefert **3d** in Form eines gelben Pulvers. Ausb. 90 mg (45% bez. auf W(CO)₆). Zers. ab 120°C. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2060w, 1966w, 1930m, 1922vs cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): $\delta = 1.12$ (t, 7.2 Hz, 3H, CH₂-CH₃); 1.31 (t, 7.2 Hz, 3H, CH₂-CH₃); 2.95 (s, 6H, N(CH₃)₂); 2.99 (s, 6H, N(CH₃)₂); 3.21 (dq, 13.5, 7.1 Hz, 1H, CH₂); 3.96 (m, 2H, CH₂); 4.35 (dq, 13.3, 7.1 Hz, 1H, CH₂); 6.58 (s, 1H, =CH); 6.58–7.26 (m, 8H, Aromaten). ¹³C-NMR (CDCl₃, –10°C): $\delta = 249.1$ (Carben-C); 203.7 (*trans*-CO); 198.3 (*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 128 Hz); 134.2 (=CH); 149.8; 131.1; 130.3; 129.7; 126.6;

111.7; 111.3 [Aromaten + =C(Aryl)₂]; 56.5 (CH₂); 46.8 (CH₂); 40.5 (N(CH₃)₂); 40.4 (N(CH₃)₂); 13.3 (CH₂-CH₃); 13.1 (CH₂-CH₃). Analyse: Gef.: C, 49.67; H, 4.63; N, 6.08. C₂₈H₃₁N₃O₅W ber.: C, 49.94; H, 4.64; N, 6.24%; Mol.-Gew. 673.4.

Pentacarbonyl[(1-diethylamino-3,3-bis-p-dimethylaminophenyl)prop-2-enyliden]chrom (4d). Zu einer Lösung von 0.50 g (1.1 mmol) **2d** in 20 ml CH₂Cl₂ tropft man bei Raumtemp. bis zur Gelbfärbung (0.1 ml (1.4 mmol)) Diethylamin. Nach chromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches an Kieselgel bei –20°C mit Pentan/Et₂O (1/1) lässt sich **4d** als gelbes Pulver isolieren. Ausb. 0.52 g (88% bez. auf **2d**). Schmp. 140°C (Zers.). IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2050w, 1968w, 1926vs, 1910msh cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, –10°C): $\delta = 1.08$ (t, 7.1 Hz, 3H, CH₂-CH₃); 1.30 (t, 7.2 Hz, 3H, CH₂-CH₃); 2.93 (s, 6H, N(CH₃)₂); 2.94 (m, 1H, CH₂); 2.96 (s, 6H, N(CH₃)₂); 3.13 (m, 1H, CH₂); 3.99 (m, 1H, CH₂); 4.40 (m, 1H, CH₂); 6.67 (s, 1H, =CH); 6.56–7.24 (m, 8H, Aromaten). ¹³C-NMR (CDCl₃, –10°C): $\delta = 267.1$ (Carben-C); 223.8 (*trans*-CO); 217.3 (*cis*-CO); 149.8; 149.7; 130.8; 129.6; 128.9; 126.9; 111.8; 111.3 (Aromaten); 133.5 (=CH); 130.6 [=C(Aryl)₂]; 54.5 (CH₂); 48.0 (CH₂); 13.4 (CH₂-CH₃); 13.3 (CH₂-CH₃). Analyse: Gef.: C, 62.02; H, 5.84; N, 7.69. C₂₈H₃₁CrN₃O₅ ber.: C, 62.10; H, 5.77; N, 7.76%; Mol.-Gew. 541.5.

5.4. Reaktionen von **1a** und **1d** mit Anilin

Pentacarbonyl[(1-phenylamino-3,3-diphenyl)prop-2-enyliden]wolfram (5a). Eine Lösung von nach 5.2.1 aus 5 mmol W(CO)₆ dargestelltem **1a** in 20 ml CH₂Cl₂ wird bei –20°C mit 0.46 ml (5 mmol) Anilin versetzt und unter Rühren innerhalb einer Stunde auf Raumtemp. erwärmt. Die braune Lösung wird danach im Vakuum zur Trockne eingengt und an Kieselgel bei –20°C chromatographiert. **5a** wird zuerst mit Pentan, danach mit Pentan/CH₂Cl₂ (aufsteigend polar bis 7/3) eluiert. Nach einem violetten und einem gelben Vorlauf, der im IR-Spektrum keine CO-Schwingungen zeigt, kann **5a** als orange Zone abgetrennt und zur Trockne gebracht werden. Umkristallisation aus 15 ml Pentan/CH₂Cl₂ (9/1) liefert **5a** in Form von orangen Kristallen. Ausb. 270 mg (9% bez. auf W(CO)₆). Schmp. 103–105°C. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2062w, 1973vw, 1942vs, 1933vs cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): $\delta = 6.75$ –7.33 (m, 16H, Ph + =CH); 9.88 (s br., 1H, NH). ¹³C-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): $\delta = 258.8$ (Carben-C); 203.1 (*trans*-CO); 198.2 (*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 127 Hz); 141.5; 140.1; 138.3 (Ph); 136.3 (=CH); 135.0 (=CPh₂); 129.7; 129.1; 128.5; 128.4; 128.2; 128.1; 127.6; 122.9 (Ph). Analyse: Gef.: C, 51.21; H, 2.86; N, 2.36. C₂₆H₁₇NO₅W ber.: C, 51.42; H, 2.82; N, 2.31%; Mol.-Gew. 607.3.

E-/Z-Pentacarbonyl[(1-phenylamino-3,3-bis-p-dimethyl-

aminophenyl)prop-2-enyliden/wolfram (5d). Eine Lösung von 180 mg (0.30 mmol) **1d** in 15 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemp. mit 0.30 ml (0.33 mmol) Anilin versetzt und 48 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei Raumtemp. an Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan/ Et_2O (1/1) wird **5d** als orange Zone eluiert. Durch Umkristallisation aus 10 ml Pentan/ CH_2Cl_2 (8/2) erhält man **5d** in Form von orangen Kristallen. **5d** stellt ein *E*-/*Z*-Isomerenmisch dar, das bislang chromatographisch nicht aufgetrennt werden konnte. Ausb. 50 mg (23% bez. auf **1d**). Schmp. 121–122°C (Zers.). IR (Et_2O): $\nu(\text{CO})$ 1933vs, 1915msh, 2059w, 1966vw cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 2.97$; 2.99; 3.01 (3 \times s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 6.53–7.38 (m, 14H, Aromaten + =CH); 9.68 (s br., 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 254.4$ (Carben-C); 204.1 (*trans*-CO); 198.4 (*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 127 Hz); 150.8; 150.3; 142.7; 140.8; 140.6; 139.2; 137.8; 132.6; 131.8; 131.7; 130.2; 130.0; 129.7; 129.2; 128.9; 128.7; 126.6; 125.6; 122.8; 112.1; 111.7; 111.6 [Aromaten + =CH + =C(Aryl) $_2$]; 40.4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 40.3 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 40.2 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Analyse: Gef.: C, 49.96; H, 3.71; N, 5.91. $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5\text{W} \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ber.: C, 49.78; H, 3.84; N, 5.71%; Mol.-Gew. 693.4 + 42.4. (**5d** konnte bislang nicht vollständig lösungsmittelfrei erhalten werden.)

5.5. Reaktionen von **1a**, **1b** und **1d** mit Benzophenonimin und von **2e** mit $\text{HN}=\text{C}(\text{t-Bu})\text{-}p\text{-Tolyl}$

Die Lösungen von nach 5.2.1. aus 5 mmol $\text{W}(\text{CO})_6$ dargestelltem **1a**, **1b** und **1d** in 50 ml CH_2Cl_2 werden bei -25°C (**1a** und **1b**) bzw. bei Raumtemp. (**1d**) mit jeweils 0.84 ml (5 mmol) Benzophenonimin versetzt. Die Reaktionsgemische werden unter Rühren innerhalb von 2 h auf Raumtemp. erwärmt (**1a** und **1b**) bzw. bei Raumtemp. 12 h gerührt (**1d**). Die braunen Lösungen werden anschliessend zur Trockne gebracht und bei -20°C an Kieselgel chromatographiert.

Pentacarbonyl[(1-diphenylmethylidenamino-3,3-diphenyl)prop-2-enyliden]wolfram (6a) und Benzophenonimin(pentacarbonyl)wolfram. Es wird zunächst mit Pentan, danach mit Pentan/ CH_2Cl_2 (aufsteigend polar bis 8/2) eluiert. Nach einem gelb-braunen Vorlauf, der im IR-Spektrum nur die CO-Schwingung von $\text{W}(\text{CO})_6$ zeigt, kann **6a** als orange-rote Zone abgetrennt werden. Nachfolgend tritt eine gelbe Fraktion auf, die den Benzophenonimin(pentacarbonyl)wolfram-Komplex liefert (Ausb. 180 mg (7% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). Schmp. 92–93°C. Die spektroskopische Charakterisierung erfolgt durch Vergleich mit den Literaturdaten [29]). **6a** wird aus 20 ml Pentan/ CH_2Cl_2 (9/1) in Form von hellroten Kristallen erhalten. Ausb. 590 mg (17% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). Schmp. 157–159°C. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2060w, 1936ssh, 1929vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ,

Raumtemp.): $\delta = 6.76$ –7.55 (m). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 203.2$ (*trans*-CO); 198.5 (*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 128 Hz); 190.1 (Carben-C); 144.9 (N=C); 140.6; 137.8; 130.9; 130.0; 129.7; 129.1; 128.7; 128.6; 128.5; 128.3; 128.2; 127.4 (Aromaten + =CH); 124.9 [=C(Aryl) $_2$]. Analyse: Gef.: C, 57.06; H, 3.04; N, 2.02; Mol.-Gew. 695 (EI-MS, ^{181}W). $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{W}$ ber.: C, 57.00; H, 3.04; N, 2.01%; Mol.-Gew. 695.4.

*Pentacarbonyl[(1-diphenylmethylidenamino-3,3-bis-*p*-tolyl)prop-2-enyliden]wolfram (6b)*. Es wird zunächst mit Pentan, danach mit Pentan/ CH_2Cl_2 (aufsteigend polar bis 8/2) eluiert. Nach einem violetten Vorlauf (laut IR-Spektrum $\text{W}(\text{CO})_6$) kann **6b** als orange-rote Zone abgetrennt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **6b** aus 20 ml Pentan/ CH_2Cl_2 (9/1) in Form von hellroten Kristallen erhalten. Ausb. 735 mg (21% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). Schmp. 116–118°C. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2059w, 1934ssh, 1928vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 1.99$ (s, 3H, CH_3); 2.35 (s, 3H, CH_3); 6.64–7.48 (m, 19H, Aromaten + =CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 203.4$ (*trans*-CO); 198.7 (*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 127 Hz); 189.8 (Carben-C); 146.5 (N=C); 139.5; 138.0; 137.4; 135.0; 130.8; 130.4; 129.7; 129.2; 129.1; 128.6; 128.4; 128.2; 127.7 (Aromaten + =CH); 124.6 [=C(Aryl) $_2$]; 21.3 (CH_3); 21.2 (CH_3). Analyse: Gef.: C, 58.23; H, 3.54; N, 2.20. $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{W}$ ber.: C, 58.11; H, 3.48; N, 1.94%; Mol.-Gew. 723.4.

*Pentacarbonyl[(1-diphenylmethylidenamino-3,3-bis-*p*-dimethylaminophenyl)prop-2-enyliden]wolfram (6d) und Benzophenonimin(pentacarbonyl)wolfram*. Es wird zunächst mit Pentan, danach mit Pentan/ CH_2Cl_2 (aufsteigend polar bis 2/1) eluiert. Nach einer gelben Fraktion, die den Benzophenonimin(pentacarbonyl)wolfram-Komplex [29] (Ausb. 105 mg (4% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$), Schmp. 92–93°C) liefert, kann **6d** als rote Zone abgetrennt werden. **6d** wird aus 10 ml Pentan/ CH_2Cl_2 (7/1) in Form von schwarzroten Kristallen erhalten. Ausb. 425 mg (11% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). Schmp. 143–144°C. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2057w, 1967vw, 1932m, 1922vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 2.68$ (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2.99 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 6.02–6.90 (m, 6H, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NMe}_2$); 7.01 (s, 1H, =CH); 7.23–7.44 (m, 12H, Aromaten). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 203.9$ (*trans*-CO); 199.2 (*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 128 Hz); 191.4 (Carben-C); 149.5 (N=C); 124.2 [=C(Aryl) $_2$]; 151.9; 151.4; 131.9; 130.5; 130.0; 129.9; 129.8; 128.7; 128.3; 125.9; 122.9; 111.6; 111.2 (Aromaten + =CH); 40.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 39.8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$). UV-VIS (CH_2Cl_2 , Raumtemp.): λ_{max} (log ϵ) = 420 nm (4.45). Analyse: Gef.: C, 56.94; H, 4.05; N, 5.48. $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_5\text{W}$ ber.: C, 56.86; H, 4.00; N, 5.38%; Mol.-Gew. 781.5.

*Pentacarbonyl[1-(*t*-butyl-*p*-tolylmethylidenamino)(3,3-*o*'-diphenyletherdiyl)prop-2-enyliden]chrom (7e) und*

Pentacarbonyl[*n*-butyl-*p*-tolylmethylenamin]chrom. Zu einer Lösung von 0.9 g (2.0 mmol) **2e** in CH₂Cl₂ wird 1 ml (6 mmol) ¹Butyl(*p*-tolyl)methylenamin gegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. zeigt das IR-Spektrum der Lösung keine Eduktbanden mehr. Chromatographie mit Pentan/CH₂Cl₂ (1/1) an Kieselgel bei -20°C liefert nach zweimaliger Kristallisation aus 45 ml Pentan/Et₂O (3/1) **7e** in Form gelber, filziger Nadeln. Ausb. 0.53 g (46% bez. auf **2e**). Schmp. 126°C. IR (n-Pentan): ν(CO) 2054w, 1970vw, 1935v, 1922m cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 1.23 (s, 9H, C(CH₃)₃); 2.41 (s, 3H, C₆H₄CH₃); 6.64 (s, 1H, =CH); 6.27–7.70 (m, 12H, Aromaten). ¹³C-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 223.0 (*trans*-CO); 217.3 (*cis*-CO); 199.5 (Carben-C); 139.8 (N=C); 152.0; 151.7; 131.8; 129.3; 129.1; 127.8; 127.5; 126.7; 124.0; 123.5; 122.9; 122.8; 122.1; 121.0; 119.4; 116.9; 116.3 (Aromaten und =C); 37.8 (C(Me)₃); 28.1 [C(CH₃)₃]; 21.3 (C₆H₄CH₃). Analyse: Gef.: C, 66.82; H, 4.50; N, 2.64. C₃₂H₂₅CrNO₆ ber.: C, 67.25; H, 4.41; N, 2.45%; Mol.-Gew. 571.5.

5.6. [(1-Isopropyl-3-diphenylmethyliden-2-phenyl)-azetidinylden]pentacarbonylwolfram (**9**)

Eine Lösung von nach 5.2.1. aus 5 mmol W(CO)₆ dargestelltem **1a** in 20 ml CH₂Cl₂ wird bei -25°C mit 5 ml (30 mmol) Benzylidenisopropylamin versetzt und 45 h bei -30°C gerührt. Die braune Lösung wird zur Trockne gebracht und bei -20°C an Kieselgel chromatographiert. **9** wird mit Pentan/CH₂Cl₂-Gemischen (aufsteigend polar bis 7/3) eluiert. Nach einem violetten Vorlauf (das IR-Spektrum zeigt nur W(CO)₆) wird eine lange, grünlich durchsetzte gelbe Zone abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand bei -20°C an Kieselgel mit Pentan/CH₂Cl₂ (8/2) chromatographiert. Die gelbe Produktfraktion wird zur Trockne gebracht, in 30 ml Pentan/CH₂Cl₂ (8/2) aufgenommen, mit 20 ml Pentan überschichtet und bei -30°C kristallisiert. **9** wird in Form gelber Kristalle erhalten. Ausb. 320 mg (10% bez. auf W(CO)₆). Zers. ab 135°C. IR (n-Pentan): ν(CO) 2061w, 1970vw, 1927vs cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 0.99 (d, 6.8 Hz, 3H, CH₃); 1.40 (d, 6.6 Hz, 3H, CH₃); 4.71 (sept, 6.7 Hz, 1H, CH(CH₃)₂); 6.02 (s, 1H, Ring-CH); 6.85–7.48 (m, 15H, Ph). ¹³C-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 248.5 (Carben-C); 202.0 (*trans*-CO); 197.8 (*cis*-CO, *J*(WC) 126 Hz); 145.3; 143.7; 139.4; 137.3; 134.2; 131.5; 129.5; 129.1; 128.8; 128.4; 128.3; 128.2; 127.7; 127.4 (Ph + =C); 76.3 (sp³-Ring-C); 55.2 [CH(CH₃)₂]; 22.7 (CH₃); 20.5 (CH₃). Analyse: Gef.: C, 54.45; H, 3.52; N, 2.30; Mol.-Gew. 661 (EI-MS, ¹⁸⁴W). C₃₀H₂₃NO₅W ber.: C, 54.48; H, 3.51; N, 2.12%; Mol.-Gew. 661.3.

5.7. Reaktion von **1d** mit *N,N'*-Dimethylhydrazin

Eine Lösung von 10 mmol (CO)₅W[THF] in 160 ml THF wird bei Raumtemp. mit 2.95 g (10 mmol) 1,1-Bis(*p*-dimethylaminophenyl)prop-2-in-1-ol versetzt und 30 min gerührt. Die blaue Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand in 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Nach 30 min wird bei -10°C unter Rühren ein Gemisch aus 1.33 g (10 mmol) *N,N'*-Dimethylhydrazin-Dihydrochlorid und 1.12 g (20 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml H₂O zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann in Vakuum zur Trockne gebracht. Der braune Rückstand wird bei -20°C an Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan/CH₂Cl₂/Et₂O-Gemischen (aufsteigend polar bis 6/2/2) wird nach einem gelben Vorlauf [W(CO)₆] eine schlecht laufende, orange-gelbe Zone eluiert. Die lange Produktfraktion wird zweimal geschnitten.

Die erste Teilfraktion liefert nach Umkristallisation aus 30 ml Pentan/CH₂Cl₂ (8/2) **Z-11dα** in hellroten Nadeln. Der schlechter laufende Komplex **E-11dα** kristallisiert aus 30 ml Pentan/CH₂Cl₂ (8/2) nach Entfernen des Lösungsmittels aus dem dritten Teil der Produktfraktion in Form von orangen Rauten. Der kleinere, mittlere Teil der Produktzone stellt ein Gemisch von **E-11dα** und **Z-11dα** (7/5) dar.

Pentacarbonyl[(*E*-1-*N,N'*-dimethylhydrazino-3,3-bis-*p*-dimethylaminophenyl)prop-2-enyliden]wolfram (E-11dα**).** Ausb. 1.36 g (21% bez. auf W(CO)₆). Zers. ab 100°C. IR (Et₂O): ν(CO) 2060w, 1968vw, 1925vs cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 2.50 (d, 6.2 Hz, 3H, NHCH₃); 2.97 (s, 6H, N(CH₃)₂); 2.98 (s, 6H, N(CH₃)₂); 3.78 (s, 3H, N_αCH₃); 6.26 (q, 6.2 Hz, 1H, NH); 6.45 (s, 1H, =CH); 6.60–7.24 (m, 8H, Aromaten). ¹³C-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 231.9 (Carben-C); 203.3 (*trans*-CO); 198.4 (*cis*-CO, *J*(WC) 127.4 Hz); 135.5 [=C(Aryl)₂]; 129.7 (=CH); 150.4; 150.3; 130.9; 129.9; 129.0; 125.7; 111.9; 111.6 (Aromaten); 48.2 (N_αCH₃); 40.4 (N(CH₃)₂); 40.1 (N(CH₃)₂); 36.1 (NHCH₃). Analyse: Gef.: C, 48.59; H, 4.86; N, 8.10; Mol.-Gew. 660 (EI-MS, ¹⁸⁴W). C₂₆H₂₈N₄O₅W · 1/3 C₅H₁₂ ber.: C, 48.55; H, 4.71; N, 8.19%; Mol.-Gew. 660.4 + 24.1 (**E-11dα** konnte bislang nicht vollständig lösungsmittelfrei erhalten werden.)

Pentacarbonyl[(*Z*-1-*N,N'*-dimethylhydrazino-3,3-bis-*p*-dimethylaminophenyl)prop-2-enyliden]wolfram (Z-11dα**).** Ausb. 1.23 g (19% bez. auf W(CO)₆). Schmp. 86–87°C (Zers.). IR (Et₂O): ν(CO) 2061w, 1971vw, 1925vs cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 2.68 (d, 6.3 Hz, 3H, NHCH₃); 2.96 (s, 6H, N(CH₃)₂); 2.98 (s, 6H, N(CH₃)₂); 3.10 (s, 3H, N_αCH₃); 6.15 (q, 6.3 Hz, 1H, NH); 6.57 (s, 1H, =CH); 6.60–7.24 (m, 8H, Aromaten). ¹³C-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 227.6

(Carben-C); 202.5 (*trans*-CO); 197.5 (*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 128 Hz); 150.3; 150.1 (Aromaten); 136.3 [=C(Aryl)₂]; 131.8 (=CH); 130.8; 130.0; 129.8; 126.9; 111.8; 111.6 (Aromaten); 40.4 (N(CH₃)₂); 40.3 (N(CH₃)₂); 39.5 (N_αCH₃); 35.8 (NHCH₃). Analyse: Gef.: C, 47.39; H, 4.34; N, 8.45; Mol.-Gew. 660 (EI-MS, ¹⁸⁴W). C₂₆H₂₈N₄O₅W ber.: C, 47.29; H, 4.27; N, 8.48%; Mol.-Gew. 660.4.

5.8. Reaktion von **1d** mit 1-Methyl-2-phenylhydrazin

Eine Lösung von 5 mmol (CO)₅W[THF] in 80 ml THF wird bei Raumtemp. mit 1.47 g (5 mmol), 1,1-Bis(*p*-dimethylaminophenyl)prop-2-in-1-ol versetzt und 30 min gerührt. Die blaue Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand in 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Nach 30 min werden bei 0°C 0.6 g (5 mmol) MeNH-HNPh zugegeben und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum zur Trockne gebracht und bei -20°C an Kieselgel chromatographiert. Die Reaktionsprodukte werden mit Pentan/CH₂Cl₂/Et₂O-Gemischen (aufsteigend polar bis 7/2/1) eluiert. Es kann zunächst eine orange Zone von **E-11dβ** abgetrennt werden. Nachfolgend läuft das gelb-orangefarbene **Z-11dβ**. **E-11dβ** kristallisiert aus 20 ml Pentan/CH₂Cl₂ (9/1) in orangefarbenen Kristallen. **Z-11dβ** kristallisiert aus 25 ml Pentan/CH₂Cl₂ (9/1) in gelborangen Kristallen.

Pentacarbonyl[(E-1-N_α-methyl-N_β-phenylhydrazino-3,3-bis-p-dimethylaminophenyl)prop-2-enyliden]wolfram (E-11dβ). Ausb. 0.94 g (26% bez. auf W(CO)₆). Zers. ab 110°C. IR (Et₂O): ν(CO) 2060w, 1970vw, 1929v, 1914msh cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 2.93 (s, 6H, N(CH₃)₂); 3.05 (s, 6H, N(CH₃)₂); 3.93 (d, 0.9 Hz, 3H, N_αCH₃); 6.18 (s, 1H, NH); 6.35 (s, 1H, =CH); 6.36–7.29 (m, 13H, Aromaten). ¹³C-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 247.7 (Carben-C); 203.9 (*trans*-CO); 198.4 (*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 127 Hz); 134.3 [=C(Aryl)₂]; 132.9 (=CH); 150.7; 150.2, 144.8; 130.3; 130.2; 129.7; 129.4; 126.2; 121.5; 112.8; 112.1; 111.5 (Aromaten); 52.8 (N_αCH₃); 40.3 (N(CH₃)₂); 40.2 (N(CH₃)₂). Analyse: Gef.: C, 51.27; H, 4.17; N, 7.60. C₃₁H₃₀N₄O₅W ber.: C, 51.54; H, 4.19; N, 7.76%; Mol.-Gew. 722.4.

Pentacarbonyl[(Z-1-N_α-methyl-N_β-phenylhydrazino-3,3-bis-p-dimethylaminophenyl)prop-2-enyliden]wolfram (Z-11dβ). Ausb. 1.01 g (28% bez. auf W(CO)₆). Zers. ab 110°C. IR (Et₂O): ν(CO) 2058w, 1968vw, 1925vs, 1909msh cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 2.98 (s, 6H, N(CH₃)₂); 3.02 (s, 6H, N(CH₃)₂); 3.27 (s, 3H, N_αCH₃); 6.56–6.75 (m, 6H, Aromaten); 6.79 (s, 1H, =CH); 6.98–7.25 (m, 7H, Aromaten); 7.14 (s, 1H, NH). ¹³C-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 245.7 (Carben-C); 203.3 (*trans*-CO); 197.8 (*cis*-CO, $J(\text{WC})$

127 Hz); 136.1 [=C(Aryl)₂]; 132.2 (=CH); 150.4; 150.1; 142.9; 130.8; 129.7; 129.6; 129.4; 127.2; 123.3; 116.4; 112.0; 111.8 (Aromaten); 43.1 (N_αCH₃); 40.4 (N(CH₃)₂); 40.3 (N(CH₃)₂). Analyse: Gef.: C, 51.27; H, 4.07; N, 7.59. C₃₁H₃₀N₄O₅W ber.: C, 51.54; H, 4.19; N, 7.76%; Mol.-Gew. 722.4.

5.9. Reaktionen von **1c** und **1d** mit Hydrazin und Phenylhydrazin [(2,2-Bis-*p*-methoxyphenyl)acrylnitril](pentacarbonyl)wolfram (**12c**). Eine nach 5.2.1. aus 5 mmol W(CO)₆ dargestellte Lösung von **1c** in 20 ml CH₂Cl₂ wird bei -25°C mit 0.47 ml Hydrazinhydrat (64%ige Lösung; 6 mmol) versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel entfernt und der grüne Rückstand bei -20°C an Kieselgel chromatographiert. **12c** wird zuerst mit Pentan, danach mit Pentan/CH₂Cl₂ (aufsteigend polar bis 4/6) als vorauslaufende, gelbe Zone eluiert. Umkristallisation aus 25 ml Pentan/CH₂Cl₂ (9/1) liefert **12c** als gelbe Nadeln. Ausb. 410 mg (14% bez. auf W(CO)₆). Schmp. 128–129°C (Zers.). IR (n-Pentan): ν(CO) 2072w, 1943vs, 1922m cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 3.85 (s, 3H, OCH₃); 3.87 (s, 3H, OCH₃); 5.61 (s, 1H, =CH); 6.85–7.38 (m, 8H, Aromaten). ¹³C-NMR (CDCl₃, Raumtemp.): δ = 200.4 (*trans*-CO); 196.2 (*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 130 Hz); 166.7 [=C(Aryl)₂]; 162.3; 161.7; 131.2; 130.6; 130.5; 129.0; 114.2 (Aromaten); 125.0 (N≡C); 88.9 (=CH); 55.5 (OCH₃); 55.4 (OCH₃). Analyse: Gef.: C, 44.76; H, 2.62; N, 2.42. C₂₂H₁₅NO₃W ber.: C, 44.84; H, 2.57; N, 2.38%; Mol.-Gew. 589.2.

[(2,2-Bis-*p*-dimethylaminophenyl)acrylnitril](pentacarbonyl)wolfram (**12d**).

Aus Hydrazin: 180 mg (0.3 mmol) **1d** werden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei Raumtemp. mit 0.03 ml Hydrazinhydrat (64%ige Lösung; 0.4 mmol) versetzt. Nach 15 min wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand bei Raumtemp. an Kieselgel chromatographiert. **12d** läuft bei der Elution mit Pentan/CH₂Cl₂ (4/3) als gelbe Zone voraus und kristallisiert nach Entfernung des Lösungsmittels aus 10 ml Pentan/CH₂Cl₂ (8/2) in Form von gelben Nadeln. Ausb. 80 mg (43% bez. auf **1d**). Schmp. 144–147°C (Zers.).

Aus Phenylhydrazin: 1.04 g (1.73 mmol) **1d** werden in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst und bei Raumtemp. mit 0.30 ml (3 mmol) Phenylhydrazin versetzt. Nach 8 h Rühren wird die grüne Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand bei -20°C an Kieselgel chromatographiert. **12d** läuft bei der Elution mit Pentan/Et₂O-Gemischen (aufsteigend polar bis 1/1) als gelbe Zone voraus. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert **12d** aus 20 ml Pentan/CH₂Cl₂ (8/2) in Form von gelben Nadeln. Ausb. 395 mg (37% bez. auf

1d. Schmp. 145–149°C (Zers.). IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2072w, 1941vs, 1939vssh, 1918s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 3.04$ (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 5.37 (s, 1H, =CH); 6.62–7.35 (m, 8H, Aromaten). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 200.8$ (*trans*-CO); 196.5 (*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 130 Hz); 167.4 [=C(Aryl) $_2$]; 152.2; 152.0; 131.2; 130.6; 126.8; 125.7; 111.4 (Aromaten); 124.1 ($\text{N}\equiv\text{C}$); 83.7 (=CH); 40.1 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 40.0 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Analyse: Gef.: C, 46.89; H, 3.43; N, 6.83; Mol.-Gew. 615 (FAB-MS (NBOH), ^{184}W). $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5\text{W}$ ber.: C, 46.85; H, 3.44; N, 6.83%; Mol.-Gew. 615.3.

5.10. Reaktion von 1a und 1d mit *N,N*-Dimethylhydrazin Pentacarbonyl[(1-dimethylamino-3,3-diphenyl)prop-2-enyliden]wolfram (13a) und Pentacarbonyl[(2,2-diphenyl)acrylnitril]wolfram (12a). Eine Lösung von nach 5.2.1. aus 5 mmol $\text{W}(\text{CO})_6$ dargestelltem **1a** in 25 ml CH_2Cl_2 wird bei -45°C mit 0.38 ml (5 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin versetzt. Man lässt die Lösung über Nacht bei -30°C stehen und erwärmt dann auf Raumtemp. Das braune Reaktionsgemisch wird im Vakuum zur Trockne gebracht und bei -20°C an Kieselgel chromatographiert. Es wird zuerst mit Pentan, dann mit Pentan/ CH_2Cl_2 /Et $_2\text{O}$ (aufsteigend polar bis 8/1/1/) eluiert. Nach einem gelb-braunen Vorlauf [$\text{W}(\text{CO})_6$] kann eine gelbe Zone, die **12a** enthält, abgetrennt werden. Nachfolgend läuft **13a** als weitere gelbe Fraktion. Beide Fraktionen werden im Vakuum zur Trockne gebracht. **12a** kristallisiert aus 10 ml Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) in gelben Nadeln. Umkristallisation aus 10 ml Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) liefert **13a** als gelbe Kristalle.

12a: Ausb. 80 mg (3% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). Schmp. 84–86°C. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2072w, 1945vs, 1925m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 5.83$ (s, 1H, =CH); 7.31–7.60 (m, 10H, Ph). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 200.2$ (*trans*-CO); 196.1 (*cis*-CO); 167.4 (=CPh $_2$); 137.9; 136.6; 131.3; 130.9; 129.3; 128.9; 128.7 (Ph); 123.9 ($\text{N}\equiv\text{C}$); 92.7 (=CH). Analyse: Gef.: C, 45.44; H, 2.16; N, 2.80. $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{W}$ ber.: C, 45.39; H, 2.10; N, 2.65%; Mol.-Gew. 529.1.

13a: Ausb. 70 mg (2.5% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). Schmp. 130–131°C. Analyse: Gef.: C, 47.24; H, 3.07; N, 2.68; Mol.-Gew. 559 (EI-MS, ^{184}W). $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{W}$ ber.: C, 47.25; H, 3.06; N, 2.50%; Mol.-Gew. 559.2. Alle spektroskopischen Daten von **13a** stimmen mit den Literaturwerten überein [30].

Pentacarbonyl[(1-dimethylamino-3,3-bis-*p*-dimethylaminophenyl)prop-2-enyliden]wolfram (13d) und Pentacarbonyl[(2,2-bis-*p*-dimethylaminophenyl)acrylnitril]wolfram (12d). 300 mg (0.5 mmol) **1d** werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemp. mit 0.08 ml (1 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin versetzt. Es wird 1.5 h gerührt und danach das Lösungsmittel entfernt. Der braune

Rückstand wird bei -20°C an Kieselgel chromatographiert. Es wird zuerst mit Pentan, danach mit Pentan/ CH_2Cl_2 /Et $_2\text{O}$ (aufsteigend polar bis 6/2/2) eluiert. Die gelbe Zone mit **12d** läuft voraus. Nachfolgend kann die gelbe **13d**-Fraktion abgetrennt werden. **13d** wird aus 15 ml Pentan/ CH_2Cl_2 (8/2) in Form von gelben Kristallen erhalten. **12d** wird analog zu 5.9: **12d** aufgearbeitet und zeigt die identischen spektroskopischen und analytischen Daten. Ausb. 50 mg (16% bez. auf **1d**).

13d: Ausb. 65 mg (20% bez. auf **1d**). Zers. ab 145°C . IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2060w, 1967vw, 1931s, 1923vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 2.94$ (s, 3H, $\text{C}_\alpha\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2.97 (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2.98 (s, 6H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.61 (d, 0.8 Hz, 3H, $\text{C}_\alpha\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 6.68 (s, 1H, =CH); 6.59–7.25 (m, 8H, Aromaten). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 248.7$ (Carben-C); 203.9 (*trans*-CO); 198.7 (*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 127 Hz); 150.2; 149.8 (Aromaten); 134.4 (=CH); 133.8 [=C(Aryl) $_2$]; 130.7; 130.2; 129.8; 127.4; 111.9; 111.6 (Aromaten); 52.7 ($\text{C}_\alpha\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 44.2 ($\text{C}_\alpha\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 40.4 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2$); 40.3 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Analyse: Gef.: C, 48.14; H, 4.20; N, 6.60; Mol.-Gew. 645 (EI-MS, ^{184}W). $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_5\text{W}$ ber.: C, 48.38; H, 4.22; N, 6.50%; Mol.-Gew. 645.3.

5.11. Reaktion von 1b mit Benzophenonhydrazon zu Pentacarbonyl[(2,2-bis-*p*-tolyl)acrylnitril]wolfram (12b) und Benzophenonimin(pentacarbonyl)wolfram

Eine Lösung von nach 5.2.1 aus 5 mmol $\text{W}(\text{CO})_6$ dargestelltem **1b** in 25 ml CH_2Cl_2 wird bei -40°C mit 1.18 g (6 mmol) Benzophenonhydrazon versetzt. Nach wenigen Sekunden färbt sich die Lösung braun. Das IR-Spektrum des Reaktionsgemisches ändert sich auch durch 16 h Stehen bei -30°C nicht mehr. Daher wird nach Erwärmen auf Raumtemp. das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand bei -20°C an Kieselgel chromatographiert. Es wird zuerst mit Pentan, danach mit Pentan/ CH_2Cl_2 (aufsteigend polar bis 8/2) eluiert. Nach einem violetten Vorlauf [$\text{W}(\text{CO})_6$] kann die gelbe Zone von **12b** abgetrennt werden. Anschliessend eluiert man eine orangegelbe Fraktion, die Benzophenonimin(pentacarbonyl)wolfram liefert (Ausb. 195 mg (8% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$)). Schmp. 91–92°C. Charakterisierung durch spektroskopischen Vergleich mit Literaturdaten [29]). **12b** kristallisiert aus 10 ml Pentan/ CH_2Cl_2 (8/2) in Form von gelben Nadeln. Ausb. 335 mg (12% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). Schmp. 103–105°C (Zers.). IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2072w, 1944vs, 1923m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 2.40$ (s, 3H, CH_3); 2.44 (s, 3H, CH_3); 5.74 (s, 1H, =CH); 7.16–7.36 (m, 8H, Aromaten). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemp.): $\delta = 200.4$ (*trans*-CO); 196.2 (*cis*-CO, $J(\text{WC})$ 130 Hz); 167.6 [=C(Aryl) $_2$]; 142.0; 141.4; 135.2; 133.9; 129.6; 129.5;

TABELLE 6. Kristallstrukturdaten für **6d**, **E-11d α** und **12d**

	6d	E-11dα	12d
Summenformel	C ₃₇ H ₃₁ N ₃ O ₅ W	C ₂₆ H ₂₈ N ₄ O ₅ W · 0.5C ₃ H ₁₂	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₅ W · 0.5CH ₂ Cl ₂
Molmasse	781.5	696.5	657.7
Kristallgröße (0.1 mm)	3 × 3 × 3	3 × 3 × 3	1 × 1 × 2
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	9.649(3)	11.900(3)	23.024(6)
<i>b</i> (Å)	10.424(3)	9.934(3)	6.885(2)
<i>c</i> (Å)	17.262(6)	25.437(8)	32.818(9)
α (°)	103.12(3)	90	90
β (°)	93.55(3)	95.80(2)	94.26(2)
γ (°)	94.23(3)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	1680.8(10)	2991.7(16)	5188(2)
<i>Z</i>	2	4	8
<i>d</i> _{ber} (g/cm ³)	1.544	1.533	1.682
μ (Mo K α) (mm ⁻¹)	3.553	3.983	4.689
F(000) (e)	776	1364	2560
<i>T</i> (K)	243	243	243
$\Delta\omega$ (°)	0.7	0.6	0.8
unabh. Reflexe	6579	6519	5671
Reflexe mit <i>I</i> > 3 σ	6053	5086	3817
LS-Parameter	415	334	306
<i>R</i>	0.0280	0.0432	0.0527
<i>R</i> _w	0.0364	0.0481	0.0504
Restelektronendichte (e/Å ³)	1.16	1.68	1.46

129.3; 128.7 (Aromaten); 124.4 (N≡C); 91.1 (=CH); 21.4 (CH₃). Analyse: Gef.: C, 47.53; H, 2.77; N, 2.45. C₂₂H₁₅NO₅W ber.: C, 47.42; H, 2.71; N, 2.51%; Mol.-Gew. 557.2.

5.12. Röntgenstrukturanalysen von **6d**, **E-11d α** und **12d** (vgl. Tab. 1, 2, 3, 4, 5 und 6) [31*]

Die Einkristalle von **6d** (aus Pentan/CH₂Cl₂ (7/1)), **E-11d α** (aus Pentan/CH₂Cl₂ (8/2)) und **12d** (aus Pentan/CH₂Cl₂ (8/2)) wurden bei Raumtemperatur in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Die Datensammlung erfolgte in der Wyckoff-Messtechnik (Scanbreite: 4.0° < 2 θ < 54.0°; Scangeschwindigkeit; variabel, 2.0°/min bis 29.3°/min) mit einem Siemens R3m/V-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung, λ = 0.71073 Å). Es wurde jeweils eine 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. Die Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie berechnet und als "Rigid Group" verfeinert.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunkt-

programm "Metallzentrierte Substrattransformationen") für die Förderung dieser Untersuchung, sowie Herrn B. Weibert für die Sammlung der Datensätze bei den Röntgenstrukturanalysen.

Literatur und Bemerkungen

- 1 E.O. Fischer, H.J. Kalder, A. Frank, F.H. Köhler und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 683; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 623.
- 2 H. Berke, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 684; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 624.
- 3 Übersicht: (a) M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 59; (b) M.I. Bruce, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 197.
- 4 H. Berke, G. Huttner und J. v. Seyerl, *Z. Naturforsch., Teil B*, 36 (1981) 1277.
- 5 (a) H. Le Bozec, K. Ouzzine und P.H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 219; (b) H. Le Bozec, D. Pilette und P. Dixneuf, *New J. Chem.*, 14 (1990) 793.
- 6 H. Berke, G. Huttner und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 193.
- 7 N. Pirio, D. Touchard, L. Toupet und P.H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 980.
- 8 H. Berke, P. Härter, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, 36 (1981) 929.
- 9 V.N. Kalinin, V.V. Derunov, M.A. Lusenkova, P.V. Petrovsky und N.E. Kolobova, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 303.
- 10 N.E. Kolobova, L.L. Ivanov, O.S. Zhvanko, O.M. Khitrova, A.S. Batsanov und Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 271.
- 11 Berke *et al.* erwähnen in [4], dass HNMe₂ ähnlich wie

- [NMe₂]⁻/H⁺ mit (η⁵-C₅H₄Me)(CO)₂Mn=C=C=CPh₂ zu einem Aminocarbenkomplex reagiert.
- 12 J.P. Selegue, *Organometallics*, 1 (1982) 217.
 - 13 K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 78.
 - 14 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) 275.
 - 15 A. Wienand, H.-U. Reissig, H. Fischer und J. Hofmann, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1589.
 - 16 z. B. (a) H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3412; (b) H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 201; (c) F. Seitz, H. Fischer und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 87; (d) D.C. Yang, V. Dragisich, W.D. Wulff und J.C. Huffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 307; (e) R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger und P. Betz, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 357.
 - 17 A.G.M. Barrett, C.P. Brock und M.A. Sturgess, *Organometallics*, 4 (1985) 1903.
 - 18 A.G.M. Barrett, J. Mortier, M. Sabat und M.A. Sturgess, *Organometallics*, 7 (1988) 2553.
 - 19 E.O. Fischer und R. Aumann, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 963.
 - 20 Y. Ito, T. Hirao und T. Saegusa, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 121.
 - 21 C.P. Casey und R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1230.
 - 22 A.G.M. Barrett, N.E. Carpenter und M. Sabat, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) C8.
 - 23 C.C. Costain und B.P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 777.
 - 24 M.M. Midland, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 2250.
 - 25 P.L. Pickard und T.L. Tolbert, *Org. Synth., Coll. Vol.*, 5 (1973) 520.
 - 26 P.L. Pickard und D.J. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 876.
 - 27 H. Zaunschirm, *Liebigs Ann. Chem.*, 245 (1888) 279.
 - 28 C.H. Schmidt, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 986.
 - 29 H. Fischer und S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 201.
 - 30 D.W. Macomber und P. Madhukar, *Organometallics*, 8 (1989) 1275.
 - 31 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56846, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.