

Ein einfacher Syntheseweg für Cyclobutenylidenwolfram-Komplexe—Struktur von Pentacarbonyl(phenylacetylen)wolfram

Helmut Fischer^{*}, Hans-Peter Volkland, Angelika Früh, Rüdiger Stumpf

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560 M727, D-78434 Konstanz, Deutschland

Eingegangen am 20. September 1994

Abstract

A convenient method for the preparation of cyclobutenylidene complexes is presented. Photolysis of $\text{W}(\text{CO})_6$ in CH_2Cl_2 gives $(\text{CO})_5\text{W}[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ (**2**). Substitution of coordinated CH_2Cl_2 in **2** by terminal alkynes, $\text{HC}\equiv\text{CR}$, gives thermolabile alkyne(pentacarbonyl)tungsten complexes $(\text{CO})_5\text{W}[\text{HC}\equiv\text{CR}]$ (**3**) [$\text{R} = \text{Ph}$ (**a**), ^tBu (**b**), *c*-Hex (**c**), COOMe (**d**), $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Me}$ (**e**), $\text{CH}=\text{C}(\text{OMe})\text{H}$ (**f**)]. [2 + 2]-Cycloaddition of the $\text{C}\equiv\text{C}$ bond of *N,N*-diethylaminoprop-1-yne to that of the coordinated terminal alkyne and subsequent tautomerization afford the cyclobutenylidene complexes $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}-\text{CR}=\text{C}(\text{NEt}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}$ (**6**). Analogously, the successive reactions of **2** with 1-ethynylcyclohexene and *N,N*-dimethylaminoprop-1-yne give $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_9)=\text{C}(\text{NMe}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}$ (**7**). In addition to the compounds **6** and **7** the thermolabile complexes **3a** and **3d** could also be isolated. The structure of **3a** has been established by an X-ray structure analysis.

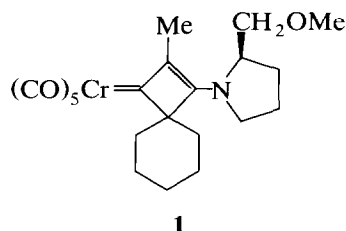
Zusammenfassung

Eine einfache Methode für die Synthese von Cyclobutenyliden-Komplexen wird vorgestellt. Die Photolyse von $\text{W}(\text{CO})_6$ in CH_2Cl_2 liefert $(\text{CO})_5\text{W}[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ (**2**). Durch Substitution des koordinierten CH_2Cl_2 in **2** durch terminale Alkine, $\text{HC}\equiv\text{CR}$, erhält man thermolabile Alkin(pentacarbonyl)wolfram-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{HC}\equiv\text{CR}]$ (**3**) [$\text{R} = \text{Ph}$ (**a**), ^tBu (**b**), *c*-Hex (**c**), COOMe (**d**), $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Me}$ (**e**), $\text{CH}=\text{C}(\text{OMe})\text{H}$ (**f**)], die mit *N,N*-Diethylaminoprop-1-in unter [2 + 2]-Cycloaddition der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Inamins an die des koordinierten terminalen Alkins und anschließende Tautomerisierung zu den Cyclobutenyliden-Komplexen $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}-\text{CR}=\text{C}(\text{NEt}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}$ (**6**) reagieren. Auf analoge Weise erhält man durch sukzessive Umsetzung von **2** mit 1-Ethynylcyclohexen und *N,N*-Dimethylaminoprop-1-in den Komplex $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_9)=\text{C}(\text{NMe}_2)-\text{C}(\text{H})\text{Me}$ (**7**). Zusätzlich zu den Verbindungen **6** und **7** konnten auch die thermolabilen Komplexe **3a** und **3d** isoliert werden. Die Struktur von **3a** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Keywords: Tungsten; Cyclobutenylidene complexes; Synthesis; X-ray structure; Alkyne complexes

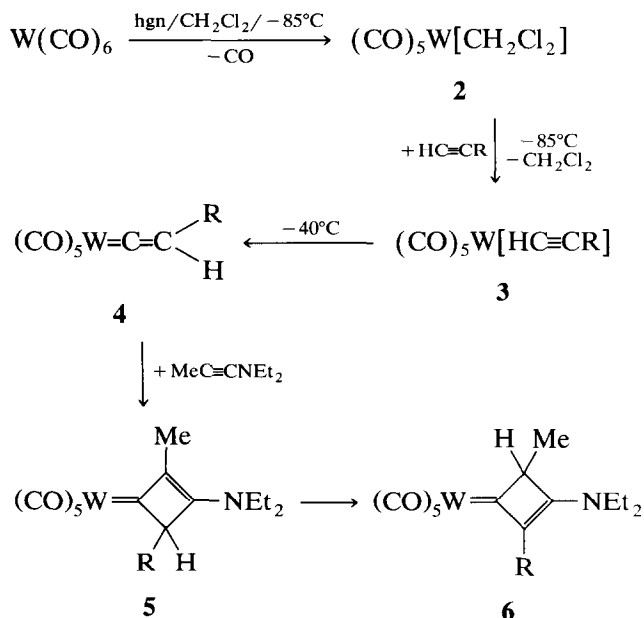
1. Einleitung

3-Aminosubstituierte Cyclobutenyliden(pentacarbonyl)-Komplexe [1] sollten als Donor/Akzeptorsubstituierte π -Systeme nichtlineare optische Eigenschaften aufweisen. Dies konnte am Beispiel von **1** verifiziert werden. Die SHG-Intensität ("second harmonic generation") von **1** ist sieben mal größer als die von Harnstoff [2].



Einfache Herstellungsverfahren für diese Komplexklasse, ausgehend von gut zugänglichen Edukten, sind daher von besonderem Interesse. Wir berichten nun über

^{*} Corresponding author.



3–6: R = Ph (**a**), ^tBu (**b**), c-Hex (**c**), COOMe (**d**), C(=CH₂)Me (**e**), CH=C(OMe)H (**f**)

Schema 1.

(a) eine rationelle, mehrstufige Synthese für 3-Aminocyclobutenyliden-Komplexe,

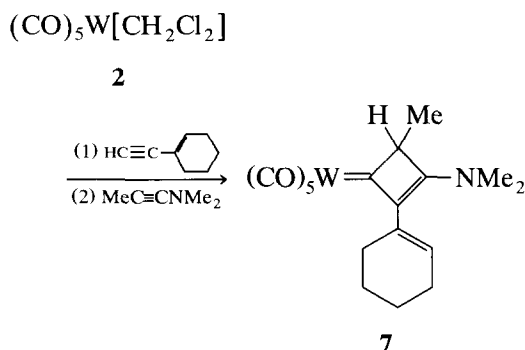
(b) die Charakterisierung einiger, als isolierbare Zwischenstufen auftretende Alkin(pentacarbonyl)wolfram-Komplexe und über

(c) die erste Röntgenstrukturanalyse eines Alkin(pentacarbonyl)wolfram-Komplexes.

2. 3-Aminocyclobutenyliden-Komplexe

3-Aminocyclobutenyliden-Komplexe lassen sich nach der in Schema 1 skizzierten, in einem "Eintopf-Verfahren" durchführbaren Reaktionsfolge auf einfache Weise erhalten. Bei der Photolyse von W(CO)₆ in CH₂Cl₂ bei –85°C entsteht zunächst unter CO-Abspaltung der Dichlormethan-Komplex (CO)₅W[CH₂Cl₂] (**2**). Die Reaktion kann gut anhand des Verschwindens der charakteristischen ν(CO)-Absorption von W(CO)₆ verfolgt werden. Bei –85°C ist **2** in Lösung weitgehend stabil, zersetzt sich jedoch beim Entfernen des Lösungsmittels. In Lösung reagiert **2** bereits bei –85°C rasch mit Alkinen unter Substitution des CH₂Cl₂-Liganden zu Alkin(pentacarbonyl)wolfram-Komplexen (**3**). Erwärmt man diese Lösungen von **3** auf –40°C bis –20°C und versetzt gleichzeitig mit äquimolaren Mengen an *N,N*-Diethylaminoprop-1-in dann entstehen die 3-Aminocyclobutenyliden-Komplexe **6**.

Die Verbindungen **6** fallen hierbei nach Chromatographie in reiner Form mit einer Ausbeute von 21% bis 37% (bezogen auf W(CO)₆, d.h. über fünf

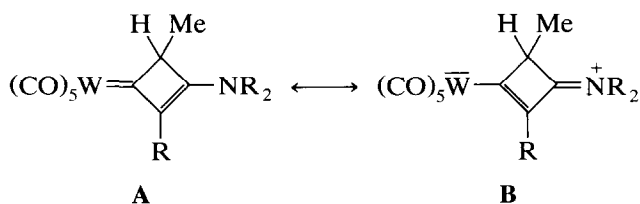


Schema 2.

Synthesestufen) an. Durch Einengen der Lösungen nach der Zugabe der Alkine zu den Lösungen von **2** läßt sich die Ausbeute signifikant steigern. Bezüglich der Alkinsubstituenten ist die Syntheseroute sehr variabel. Außer alkyl- lassen sich auch aryl-, alkenyl- oder carboalkoxy-substituierte terminale Alkine verwenden. Auch das als zweite Alkin-Komponente eingesetzte Inamin (**4** → **5**) kann variiert werden. So erhält man z.B. bei der sukzessiven Umsetzung von W(CO)₆ mit CH₂Cl₂, 1-Ethynylcyclohexen und *N,N*-Dimethylaminoprop-1-in den Cyclobutenyliden-Komplex **7** (Schema 2).

Alle isolierten Cyclobutenyliden-Komplexe zeigen im ¹H-NMR-Spektrum, unabhängig vom Substituenten des verwendeten terminalen Alkins, jeweils ein Dublett zwischen δ = 1.38 und 1.49 und ein Quartett zwischen δ = 3.30 und 3.55. Die Komplexe enthalten somit eine C(H)CH₃-Einheit und liegen folglich in der isomeren Form **6** vor. Die bei der Addition der C≡C-Bindungen des Inamins an die C=C-Bindung des Vinyliden-Komplexes **4** wahrscheinlich primär gebildeten 3-Aminocyclobutenyliden-Komplexe **5** konnten bisher nicht nachgewiesen werden. Sie lagern sich offensichtlich rasch unter Tautomerisierung in die Komplexe **6** um.

Die Resonanz des metallgebundenen Ringkohlenstoffatoms liegt im ¹³C-NMR-Spektrum zwischen δ = 240.7 (**6b**) und 279.3 (**6d**) und damit im für Aminocarbon-Komplexe typischen Bereich [3]. Auch die ν(CO)-Absorptionen sind in ihrer Lage mit denjenigen von Aminocarbon(pentacarbonyl)wolfram-Komplexen [4] vergleichbar. Dies spricht für einen beträchtlichen Anteil der Grenzstruktur **B** (Schema 3). In Übereinstimmung damit sind die beiden Ethylgruppen in **6a–6f**



Schema 3.

Tabelle 1

Langwelligste UV/Vis-Absorption der Komplexe **6a–6f** ($\lambda_{\max}$ in nm) in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

$\lambda_{\max}$ in Komplex	Pentan	MeCOOEt	CH ₂ Cl ₂	EtOH	DMF
6a	434	410	414	412	402
6b	406	390	392	392	382
6c	426	406	406	406	398
6d	434	414	418	416	408
6e	430	408	412	410	400
6f	428	410	412	410	404

und die beiden Methylgruppen am Stickstoff in **7** in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nicht äquivalent.

Die Solvatochromie ist bei den Komplexen **6** und **7**, wie für Verbindungen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften zu erwarten, ausgeprägt (Tabelle 1). Die langwelligste Absorption in Pentan liegt zwischen 406 nm (**6b**) und 434 nm (**6d**). Sie wird beim Wechsel von Pentan zu polaren Lösungsmitteln zunehmend hypsochrom verschoben. Die Absorption liegt z.B. in Dimethylformamid als Solvens bei um 24–32 nm kürzeren Wellenlängen.

3. Alkin(pentacarbonyl)wolfram-Komplexe

Die Intermediate der Synthese von **6** und **7** müssen nicht isoliert werden. Die bei den sukzessiven Umsetzungen resultierenden Lösungen können vielmehr unmittelbar für die nächstfolgende Reaktionsstufe verwendet werden. Der Komplex **2** ist ohnehin nur bei tiefen Temperaturen in CH₂Cl₂ haltbar. Die Verbindungen **4** und **5** konnten bisher nicht nachgewiesen werden. Das Intermediat **3** kann jedoch durch Entfernen des Solvens bei –60°C isoliert und dann nach Chromatographie bei –50°C in reiner Form erhalten werden. Dies läßt sich am Beispiel von **3a** und **3d** zeigen. Beide Komplexe sind thermolabil und zersetzen sich auch in fester Form rasch oberhalb von 0°C. Durch die Komplexbildung erfährt die Resonanz des Methin-Wasserstoffs der Alkine einen starken Tieffeldshift im ¹H-NMR-Spektrum ($\Delta\delta = 3.44$ bei HC≡CPh und 4.64 bei HC≡CCOOMe, jeweils in CD₃COCD₃). Die Resonanzen der beiden Alkin-C-Atome im ¹³C-NMR-Spektrum werden hingegen in unterschiedlichem Maß beeinflusst. Die Signale von HC≡CPh wandern zu hohem Feld ($\Delta\delta = 6.2$ bzw. 15.5, in CD₃COCD₃), die von HC≡CCOOMe dagegen zu tiefem Feld ($\Delta\delta = 8.8$ bzw. 9.6, in CD₃COCD₃). Eine Resonanz bei tiefem Feld ($\delta > 250$), charakteristisch für das C_α-Atom von Vinyliden-Komplexen [5], fehlt im Spektrum von **3a** und von **3d**.

In Lösung dürften **3** und **4** jedoch im Gleichgewicht miteinander vorliegen. In den ¹H-NMR-Spektren beobachtet man allerdings jeweils nur einen Signalsatz.

Die Resonanzen entsprechen weitgehend denjenigen, die für Alkin(pentacarbonyl)wolfram-Komplexe zu erwarten sind. Dieser Befund läßt sich (a) entweder mit einer bezüglich der ¹H-NMR-Zeitskala raschen Gleichgewichtseinstellung und einem nur geringen Anteil des Vinyliden-Komplex-Isomers im Gleichgewicht oder (b) mit einer langsamen Gleichgewichtseinstellung und einer für den spektroskopischen Nachweis zu geringen Konzentration von **4** (weniger als 3%) im Gleichgewicht erklären. Die Beobachtung, daß die ¹H-NMR-Resonanz des Methin-Wasserstoffs und die ¹³C-NMR-Resonanzen der beiden Alkinkohlenstoffatome zwischen –50°C und 0°C nahezu unabhängig von der Temperatur sind, spricht für die zweite Interpretation. In Bezug auf die "chemische Zeitskala" muß die Isomerisierung **3** → **4** aber rasch erfolgen, denn bereits zwei Minuten nach dem Versetzen einer Lösung von **3a** in CD₂Cl₂ bei –20°C mit der äquimolaren Menge an N,N-Diethylaminoprop-1-in läßt sich **3a** ¹H-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisen (Ausbeute an **6a**: ca. 64%). Die Halbwertszeit für die Isomerisierung **3a** → **4a** bei –20°C ist folglich kleiner als 25 s.

4. Struktur von **3a**

Es liegen bisher nur sehr wenige Röntgenstrukturanalysen von einkernigen Wolfram(0)-Alkin-Komplexen vor, (CO)₅W(alkin)-Komplexe wurden bisher noch nicht untersucht. Der Komplex **3a** wurde daher zusätzlich röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Wie Abb. 1 zeigt, liegt die C6–C7-Achse des Alkinliganden nahezu in der aus den Atomen W1, C1,

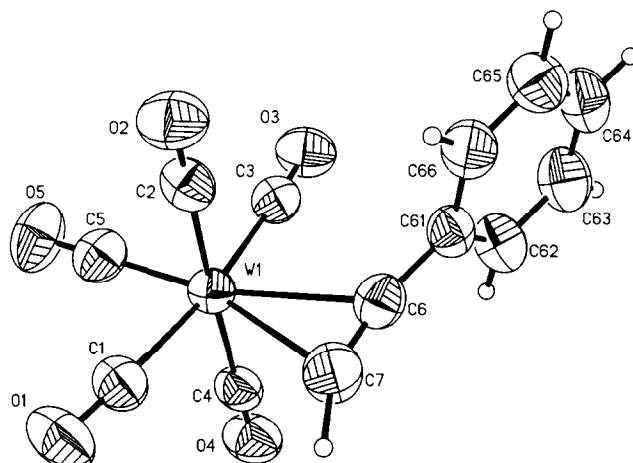


Abb. 1. Struktur des Komplexes **3a** im Kristall. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) (Standardabweichungen in Klammern): W1–C1 2.037 (7), W1–C2 2.041 (8), W1–C3 2.055 (7), W1–C4 2.053 (8), W1–C5 1.969 (10), W1–C6 2.481 (9), W1–C7 2.389 (10), C6–C7 1.239 (12), C6–C61 1.433 (11); C5–W1–C6 165.3(3), C5–W1–C7 165.2(3), C6–W1–C7 29.4(3), W1–C6–C7 71.2(6), W1–C6–C61 124.2(5), C7–C6–C61 164.3(9), W1–C7–C6 79.4(6).

C3 und C5 gebildeten Ebene. Der Diederwinkel C3–W1–C7–C6 beträgt nur 13.3(7)°. Die Ebene des Phenylrings und die aus den *cis*-CO-Liganden und dem Zentralmetall gebildete Ebene sind annähernd parallel zueinander (Diederwinkel C7–C6–C61–C62: 101(3)°).

Das Alkin fungiert im wesentlichen als Donorligand. Die W–CO(*trans*)-Bindung (1.969(10) Å) ist signifikant kürzer als die W–CO(*cis*)-Bindungen (Mittelwert: 2.047 Å). Die C6–C7-Bindung ist mit 1.24(1) Å gegenüber der C≡C-Bindung in nichtkomplexiertem HC≡CPh (1.208 Å, mikrowellenspektroskopisch bestimmt [6]) nur wenig verlängert. Üblicherweise ist der CC-Abstand in Wolfram-Alkin-Komplexen, in denen der Alkinligand als 2π-Donorligand fungiert, geringfügig länger. Der Mittelwert für 23 untersuchte Verbindungen beträgt 1.269 Å [7]. Die beiden W–C(alkin)-Bindungen sind mit 2.389(10) Å und 2.481(9) Å ungewöhnlich lang und wesentlich länger als in vergleichbaren neutralen Wolfram(0)-Alkin-Komplexen wie (CO)[H(Ph)C=Sc]W[H–C≡C–^tBu]₂ (**8**) (2.024(7)–2.053(6) Å) [8] und (dppe)(CO)₂W[MeOOC–C≡C–COOMe]₂ (**9**) (2.150(3)–2.177(3) Å) [9]. Dies spricht für eine nur schwach ausgeprägte (CO)₅W → [C≡C]-Rückbindung in **3a**. In Übereinstimmung damit weicht der Winkel C7–C6–C61 [164.3(9)°] nur wenig von 180° ab (zum Vergleich: 139.8(7)° und 140.7(6)° in **8** und 134.5(3)° bis 138.9(3)° in **9**). Der Unterschied in den W–C(Alkin)Abständen entspricht aufgrund der Monosubstitution des Alkins und der daraus resultierenden unterschiedlichen sterischen Wechselwirkung der beiden Alkinhälften mit dem (CO)₅W-Fragment den Erwartungen. Diese strukturellen Parameter machen die große Thermolabilität der (CO)₅W(Alkin)-Komplexe verständlich.

5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre (N₂ oder Ar) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (Na, CaH₂) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Baker Nr. 70241) mit N₂ gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. But-3-en-1-in, 1-Ethynylcyclohexen, *N,N*-Diethylaminoprop-1-in und *N,N*-Dimethylaminoprop-1-in wurden nach Literaturangaben hergestellt [10]. Alle anderen Chemikalien waren handelsüblich. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Resonanzen sind, wenn nicht anders angegeben, auf TMS bezogen.

5.1. Darstellung von (CO)₅W[CH₂Cl₂]

Ein mit Argon gefluteter Photoreaktor wird mit 0.6 g W(CO)₆ (1.7 mmol) und 250–300 ml CH₂Cl₂ gefüllt. Die auf –85°C gekühlte Reaktionslösung wird 30–35

min bestrahlt. Durch die Lösung wird ein Argonstrom geleitet, um das von W(CO)₆ abgespaltene CO zu entfernen. Die resultierende Lösung von (CO)₅W[CH₂Cl₂] in CH₂Cl₂ [IR (CH₂Cl₂, –43°C): ν(CO) = 2075 vw, 1930 vs, 1880 m cm^{–1}] wird direkt für die nachfolgenden Umsetzungen verwendet.

5.2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Pentacarbonylcyclobutenyliden-Komplexe **6a–6f** und **7**

Zu einer frisch bereiteten Lösung von (CO)₅W[CH₂Cl₂] wird bei –80°C das Alkin in drei- bis vierfachem Überschuß gegeben. Man rührt 10 min bei dieser Temperatur, erwärmt innerhalb von 15 min auf –40°C und rührt anschließend noch etwa 45 min bei –40°C. Danach fügt man eine bezüglich W(CO)₆ äquimolare Menge (0.25 ml) *N,N*-Diethylaminoprop-1-in oder *N,N*-Dimethylaminoprop-1-in zu und erwärmt auf Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvak. entfernt und der Rückstand bei –20°C an Kieselgel chromatographiert. Zunächst werden mit Pentan/CH₂Cl₂ (10:1) W(CO)₆ und die überschüssigen organischen Verbindungen entfernt. Dann wird die farbige, metallorganische Fraktion mit dem bei der jeweiligen Verbindung angegebenen Lösungsmittelgemisch eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels fallen die Komplexe in der Regel analysenrein an. Alle Ausbeuten beziehen sich auf das eingesetzte W(CO)₆.

5.3. Pentacarbonyl[3-diethylamino-4-methyl-2-phenylcyclobuten-1-yliden]wolfram(0) (**6a**)

Chromatographie mit Pentan/CH₂Cl₂ (2:1), oranger Feststoff. Ausb. 290 mg (32%). Schmp. 76°C. IR (Pentan): ν(CO) = 2056 m, 1930 vs, 1927 m, sh cm^{–1}. ¹H-NMR (CDCl₃, –20°C): δ = 1.34, 1.04 (2 t, *J* = 7.2 Hz, 6H, CH₂CH₃), 1.49 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, C(H)CH₃), 3.18–3.46 (m, 4H, NCH₂), 3.53 (q, *J* = 6.8 Hz, 1H, C(H)CH₃), 7.32–7.45 (m, 5H, H_{Aromat}). ¹³C-NMR (CDCl₃, –10°C): δ = 13.0, 13.6 (CH₂CH₃), 18.4 (C(H)CH₃), 42.8, 44.1 (NCH₂), 55.3 (C4), 127.9, 128.2, 129.0 (C_{Aromat}), 135.7 (C_{ipso}), 153.5 (C2), 172.1 (C3), 198.9 (*J*_{WC} = 126 Hz, *cis*-CO), 206.9 (*trans*-CO), 262.3 (C1). UV/Vis (Raumtemperatur): λ (lg ε; Solvens) = 434 (4.558; Pentan), 410 (4.421; MeCOOEt), 414 (4.454; CH₂Cl₂), 412 (4.435; EtOH), 402 (4.344; DMF). MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 537 (55) [M⁺], 509 (44), 451 (92), 423 (53), 395 (100). Analyse Gef.: C, 44.45; H, 3.68; N, 2.58. C₂₀H₁₉NO₅W ber.: C, 44.71; H, 3.57; N, 2.61%. Mol.-Gew. 537.2.

5.4. Pentacarbonyl[2-tert.-butyl-3-diethylamino-4-methylcyclobuten-1-yliden]wolfram(0) (**6b**)

Chromatographie mit Pentan/CH₂Cl₂ (3:1), gelber Feststoff, Ausb. 300 mg (34%). Schmp. 69°C. IR (Pentan): ν(CO) = 2054 m, 1962 w, 1929 s, 1921 vs cm^{–1}. ¹H-NMR (CDCl₃, –10°C): δ = 1.33 (s, 9H, C(CH₃)₃),

1.24–1.39 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.42 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H, C(H)CH_3), 3.30 (q, $J = 6.2$ Hz, 1H, C(H)CH_3), 3.20–3.63 (m, 4H, NCH_2). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , -10°C): $\delta = 12.6$, 13.6 (CH_2CH_3), 20.9 (C(H)CH_3), 30.2 ($\text{C(CH}_3)_3$), 32.1 ($\text{C(CH}_3)_3$), 43.3, 44.0 (NCH_2), 61.3 (C4), 164.7, 166.0 (C2 und C3), 199.6 ($J_{\text{WC}} = 126$ Hz, *cis*-CO), 205.5 ($J_{\text{WC}} = 126$ Hz, *trans*-CO), 240.7 ($J_{\text{WC}} = 84.8$ Hz, C1). UV/Vis (Raumtemperatur): λ (lg ϵ ; Solvens) = 406 (4.269; Pentan), 390 (4.178; MeCOOEt), 392 (4.202; CH_2Cl_2), 392 (4.183; EtOH), 382 (4.150; DMF). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 517 (46) [M^+], 489 (29), 431 (25), 405 (100), 375 (97). Analyse Gef.: C, 41.79; H, 4.54; N, 2.76. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{W}$ ber.: C, 41.80; H, 4.48; N, 2.71%, Mol.-Gew. 517.2.

5.5. Pentacarbonyl[2-cyclohexyl-3-diethylamino-4-methyl-cyclobuten-1-yliden]wolfram (0) (6c)

Chromatographie mit Pentan/ CH_2Cl_2 (3:1), gelbes Öl. Die Kristallisation erfolgt durch Zugabe von 10 ml Pentan. Ausb. 340 mg (37%). Schmp. 103°C (Zers.). IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2054$ m, 1962 w, 1924 vs cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , -10°C): $\delta = 1.30$ –1.39 (m, 9H, C(H)CH_3 und NCH_3), 1.19–1.85 (m, 8H, Cyclohexyl- CH_2), 2.52–2.63 (br, t, 1H, Cyclohexyl-CH), 3.31 (q, $J = 6.6$ Hz, 1H, C(H)Me), 3.28–3.60 (m, 4H, NCH_2). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , -10°C): $\delta = 13.3$, 13.5 (CH_2CH_3), 18.8 [C(H)CH_3], 25.5, 26.6, 31.3, 31.4 (Cyclohexyl- CH_2), 40.2 (Cyclohexyl-CH), 43.5, 43.9 (NCH_2), 55.1 (C4), 157.5 (C2), 172.8 (C3), 199.6 ($J_{\text{WC}} = 126$ Hz, *cis*-CO), 206.7 ($J_{\text{WC}} = 126$ Hz, *trans*-CO), 257.5 ($J_{\text{WC}} = 85.0$ Hz, C1). UV/Vis (Raumtemperatur): λ (lg ϵ ; Solvens) = 426 (4.451; Pentan), 406 (4.364; MeCOOEt), 406 (4.376; CH_2Cl_2), 406 (4.359; EtOH), 398 (4.272; DMF). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 543 (44) [M^+], 515 (28), 485 (20), 455 (38), 399 (100). Analyse Gef.: C, 44.08; H, 4.66; N, 2.59. $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{W}$ ber.: C, 44.22; H, 4.64; N, 2.58%, Mol.-Gew. 543.3.

5.6. Pentacarbonyl[2-carboxymethyl-3-diethylamino-4-methyl-cyclobuten-1-yliden]wolfram (0) (6d)

Chromatographie mit Pentan/ CH_2Cl_2 (1:2), dunkelorange Feststoff. Ausb. 370 mg (37%). Schmp. 132°C . IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2060$ m, 1972 w, 1938 vs, 1930 s cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , -10°C): $\delta = 1.32$ –1.41 (dt, $J = 7.3$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.45 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, C(H)CH_3), 3.49 (q, $J = 7.0$ Hz, 1H, C(H)Me), 3.87 (s, 3H, COOCH_3), 3.38–4.23 (m, 4H, NCH_2). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , -10°C): $\delta = 13.5$, 13.7 (CH_2CH_3), 17.3 (C(H)CH_3), 45.2, 45.8 (NCH_2), 51.0 (OCH_3), 57.5 (C4), 140.8 (COOMe), 162.3 (C2), 173.8 (C3), 198.7 ($J_{\text{WC}} = 128$ Hz, *cis*-CO), 207.7 ($J_{\text{WC}} = 122$ Hz, *trans*-CO), 279.3 ($J_{\text{WC}} = 90.6$ Hz, C1). UV/Vis (Raumtemperatur): λ (lg ϵ ; Solvens) = 434 (4.525; Pentan), 414 (4.465; MeCOOEt), 418 (4.489; CH_2Cl_2), 416 (4.482; EtOH), 408 (4.403; DMF). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 519 (16) [M^+], 491 (14), 463 (21), 435 (81),

407 (33), 379 (22), 351 (100) [$\text{M}^+ - n\text{CO}$] ($n = 1$ –6). Analyse Gef.: C, 37.36; H, 3.53; N, 2.82. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_7\text{W}$ ber.: C, 37.01; H, 3.30; N, 2.70%. Mol.-Gew. 519.2.

5.7. Pentacarbonyl-[3-diethylamino-4-methyl-3-(α -methylvinyl)-cyclobuten-1-yliden]wolfram (0) (6e)

Chromatographie mit Pentan/ CH_2Cl_2 (3:1), gelber Feststoff. Ausb. 220 mg (26%). Schmp. 95°C (Zers.). IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2056$ m, 1965 w, 1929 vs, 1923 s, sh cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , -20°C): $\delta = 1.24$ –1.35 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.39 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, C(H)CH_3), 2.00 (s, 3H, $=\text{C}-\text{CH}_3$), 3.26–3.55 (m, 5H, NCH_2 und C(H)Me), 5.05 (br, s, 1H, *cis*-CH), 5.25 (br, s, 1H, *trans*-CH). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , -20°C): $\delta = 13.3$, 13.6 (CH_2CH_3), 18.4 [C(H)CH_3], 23.7 ($=\text{C}-\text{CH}_3$), 55.3 (C4), 118.1 ($=\text{CH}$), 140.1 ($=\text{CMe}$), 155.1 (C2), 172.1 (C3), 199.3 ($J_{\text{WC}} = 124$ Hz, *cis*-CO), 206.7 (*trans*-CO), 261.7 (C1). UV/Vis (Raumtemperatur): λ (lg ϵ ; Solvens) = 430 (4.560; Pentan), 408 (4.410; MeCOOEt), 412 (4.439; CH_2Cl_2), 410 (4.411; EtOH), 400 (4.320; DMF). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 501 (40) [M^+], 473 (11), 445 (17), 417 (12), 387 (35), 361 (82) [$\text{M}^+ - n\text{CO}$] ($n = 1$ –5), 359 (100). Analyse Gef.: C, 40.63; H, 3.85; N, 2.77. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{W}$ ber.: C, 40.74; H, 3.82; N, 2.79%. Mol.-Gew. 501.2.

5.8. Pentacarbonyl[3-diethylamino-4-methyl-2-(*cis*- β -methoxyvinyl)-cyclobuten-1-yliden]wolfram(0) (6f)

Chromatographie mit Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1), roter Feststoff. Ausb. 180 mg (21%). Schmp. 70°C (Zers.). IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2054$ m, 1962 w, 1930 m, sh, 1923 vs cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , -20°C): $\delta = 1.28$, 1.32 (2t, $J = 7.3$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.40 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, C(H)CH_3), 3.28–3.49 (m, 4H, NCH_2), 3.55 (q, $J = 6.8$ Hz, 1H, C(H)Me), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 5.17 (br, d, $J = 6.7$ Hz, 1H, $=\text{C(OMe)H}$), 6.10 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H, $=\text{CH}$). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , -20°C): $\delta = 13.4$, 13.5 (CH_2CH_3), 18.6 (C(H)CH_3), 42.1, 43.7 (NCH_2), 56.6 (C4), 60.1 ($\text{O}-\text{CH}_3$), 99.6 ($=\text{CH}$), 147.2 (C2), 148.7 ($\text{C}-\text{OMe}$), 171.8 (C3), 199.3 ($J_{\text{WC}} = 126$ Hz, *cis*-CO), 207.2 ($J_{\text{WC}} = 130$ Hz, *trans*-CO), 257.1 ($J_{\text{WC}} = 62.9$ Hz, C1). UV/Vis (Raumtemperatur): λ (lg ϵ ; Solvens) = 428 (4.453; Pentan), 410 (4.342; MeCOOEt), 412 (4.360; CH_2Cl_2), 410 (4.349; EtOH), 404 (4.201; DMF). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 517 (26) [M^+], 489 (4), 461 (13), 433 (12), 405 (24), 377 (100) [$\text{M}^+ - n\text{CO}$] ($n = 1$ –5). Analyse Gef.: C, 39.18; H, 3.73; N, 2.73. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{W}$ ber.: C, 39.48; H, 3.70; N, 2.71%, Mol.-Gew. 517.2.

5.9. Pentacarbonyl-[2-(cyclohex-1-enyl)-3-dimethylamino-4-methyl-cyclobuten-1-yliden]wolfram(0) (7)

Chromatographie mit Pentan/ CH_2Cl_2 (3:1), gelbes, mikrokristallines Pulver. Ausb. 240 mg (28%). Schmp. 101°C . IR (Pentan): $\nu(\text{CO}) = 2054$ m, 1932 s, sh, 1927 s, 1920 m, sh cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , -10°C): $\delta = 1.38$

(d, $J = 6.7$ Hz, 3H, C(H)CH₃), 1.64, 2.10 (m, br, je 4H, Cyclohexenyl-CH₂), 3.09, 3.16 (s, je 3H, NCH₃), 3.36 (q, $J = 6.7$ Hz, 1H, C(H)Me), 5.79 (s, br, 1H, =CH). ¹³C-NMR (CDCl₃, –10°C): $\delta = 18.2$ (CCH₃), 18.2, 21.7, 25.3, 29.8 (Cyclohexenyl-sp³-C), 38.5, 39.3 (NCH₃), 55.0 (C4), 129.7, 132.8 (Cyclohexenyl-sp²-C), 154.9 (C2), 173.7 (C3), 199.3 ($J_{WC} = 126$ Hz, *cis*-CO), 206.9 (*trans*-CO), 261.7 (C1). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 513 (53) [M⁺], 485 (25), 457 (20) [M⁺ – *n*CO] ($n = 1, 2$), 399 (73), 369 (100). Analyse Gef.: C, 42.15; H, 3.92; N, 2.44. C₁₈H₁₉NO₅W ber.: C, 42.13; H, 3.73; N, 2.73%. Mol.-Gew. 513.0.

5.10. Pentacarbonyl(phenylacetylen)wolfram (3a)

Eine Lösung von 700 mg (1.99 mmol) W(CO)₆ in 300 ml CH₂Cl₂ wird in einer Argon-Atmosphäre bei –60°C so lange bestrahlt, bis die Lösung keine ν (CO)-Absorption für W(CO)₆ (in CH₂Cl₂: 1975 cm^{–1}) mehr zeigt (ca. 45 min bis 60 min). Zu der resultierenden Lösung von (CO)₅W[CH₂Cl₂] in CH₂Cl₂ gibt man bei –60°C 0.66 ml (6.0 mmol) Phenylacetylen und erwärmt im Verlauf von ca. 3 h auf –40°C. Anschließend wird das Lösungsmittel bei –50°C i. Vak. entfernt. Der orangegelbe Rückstand wird in 10 ml Pentan/CH₂Cl₂ (10:1) aufgenommen und bei –50°C mit Pentan/CH₂Cl₂ (10:1) an Kieselgel chromatographiert. Man eluiert eine gelbe Zone. Diese enthält den Alkin-Komplex und überschüssiges Phenylacetylen, das durch eine zweite Chromatographie unter identischen Bedingungen abgetrennt wird. Abziehen des Solvens der gelben Fraktion liefert ein gelbes Pulver, das aus 25 ml Pentan umkristallisiert wird. Gelbe Kristalle. Ausb.: 500 mg (59%, bez. auf W(CO)₆). IR (Pentan, –30°C): ν (CO) = 2085 w, 1955 vs, 1934 s cm^{–1}. ¹H-NMR (CD₃COCD₃, –50°C, bezogen auf CHD₂COCD₃): $\delta = 7.37$ (s, 1H, $\equiv$ CH), 7.5 (m, 5H, Ph); (CD₂Cl₂ –50°C): $\delta = 6.29$ (s, 1H, $\equiv$ CH), 7.5 (m, 5H, H_{aromat}). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, –50°C): $\delta = 65.2$ ($\equiv$ CPh), 79.8($\equiv$ CPh), 126.1, 128.8, 129.1, 130.1 (Ph), 196.2 ($J_{WC} = 125.6$ Hz, *cis*-CO), 204.0 ($J_{WC} = 152.6$ Hz, *trans*-CO). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 426 (2) [M⁺], 398 (3), 370 (5), 342 (7), 314 (8), 286 (9) [M⁺ – *n*CO] ($n = 1-5$), 268 (11) [M⁺ – 3 CO-Alkin], 102 (100) [HCCPh]. Analyse Gef.: C, 36.10; H, 1.51. C₁₃H₆O₅W ber.: C, 36.65; H, 1.42%. Mol.-Gew. 426.0.

5.11. Carbomethoxyacetylen(pentacarbonyl)wolfram (3d)

Die Lösung von (CO)₅W[CH₂Cl₂] in CH₂Cl₂ wird bei –60°C mit 0.59 ml (5.7 mmol) Acetylen-carbonsäuremethylester versetzt und innerhalb von 4 h bis 5 h auf –40°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird bei –60°C i. Vak. entfernt, der dunkelrote Rückstand in 15 ml Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) gelöst und bei –45°C mit Pen-

tan/CH₂Cl₂ (1:10) an Kieselgel chromatographiert. Man eluiert eine orangegelbe Zone. Diese wird unter den gleichen Bedingungen noch einmal chromatographiert. Umkristallisation aus 10 ml Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) gibt 720 mg 3d (63%). Gelborange Kristalle. IR (Pentan, –35°C): ν (CO) = 2100 m, 2028 sh, 1996 s, 1968 vs cm^{–1}. ¹H-NMR (CD₃COCD₃, –50°C, bezogen auf CHD₂COCD₃): $\delta = 3.91$ (s, 3H, Me), 8.71 (s, 1H, $\equiv$ CH); (CD₂Cl₂ –50°C): $\delta = 3.94$ (s, 3H, Me), 7.81 (s, 1H, $\equiv$ CH). ¹³C-NMR (CD₃COCD₃, –50°C): $\delta = 54.0$ (q, $^1J = 149.0$ Hz, Me), 81.3 (d, $^1J = 33.8$ Hz, $\equiv$ CCOOMe), 85.4 (d, $^1J = 244.9$ Hz, $\equiv$ CH), 161.9 (d, $^3J = 4.0$ Hz, C=O), 194.5 ($J_{WC} = 123.4$ Hz, *cis*-CO), 207.1 (*trans*-CO). MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 408 (5) [M⁺], 380 (17), 352 (22), 324 (25), 296 (62), 268 (98) [M⁺ – *n*CO] ($n = 1-5$), 240 (100) [W(CO)₂⁺], 184 (77) [W⁺]. Analyse Gef.: C, 25.56; H, 1.23 C₉H₄O₇W ber.: C, 26.50; H, 0.99%. Mol.-Gew. 408.0.

5.12. Röntgenstrukturanalyse von 3a

5.12.1. Kristalldaten

C₁₃H₆O₅W, Molmasse 426.0, Kristallgröße 0.5 × 0.5 × 0.5 mm³ [aus Pentan erhalten], monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, $a = 9.649(4)$ Å, $b = 6.898(3)$ Å, $c = 20.210(10)$ Å, $\beta = 102.23(3)^\circ$, $V = 1314.8(10)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 2.152$ g cm^{–3}, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 8.985$ mm^{–1}, $F(000) = 792$, Temperatur = –28°C, Wyckoff-Scan, 2θ -Bereich: 4.0° bis 54.0°, Geschwindigkeit: variabel, 2.0° bis 29.3° min^{–1} in ω , 3294 gesammelte Reflexe, 2863 unabhängige Reflexe, 2421 Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$;

Tabelle 2

Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter (Å³) für 3a; $U_{\text{eq}} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
W(1)	0.1603(1)	0.1614(1)	0.1434(1)	0.046(1)
C(1)	–0.0152(8)	0.2884(12)	0.0859(4)	0.057(2)
O(1)	–0.1168(7)	0.3576(9)	0.0564(4)	0.079(2)
C(2)	0.0804(7)	–0.1015(11)	0.1079(4)	0.051(2)
O(2)	0.0345(7)	–0.2444(10)	0.871(3)	0.073(2)
C(3)	0.3194(7)	0.0272(11)	0.2118(3)	0.052(2)
O(3)	0.4033(6)	–0.0473(9)	0.2511(3)	0.070(2)
C(4)	0.2475(8)	0.4259(12)	0.1750(4)	0.054(2)
O(4)	0.2940(6)	0.5709(9)	0.1919(3)	0.075(2)
C(5)	0.0544(9)	0.1596(12)	0.2167(4)	0.063(3)
O(5)	–0.0083(8)	0.1589(11)	0.2593(3)	0.086(3)
C(6)	0.3358(8)	0.1097(12)	0.0715(4)	0.056(2)
C(7)	0.2434(10)	0.2232(16)	0.0422(4)	0.074(3)
C(61)	0.4534(7)	–0.0212(11)	0.0877(3)	0.051(2)
C(62)	0.5841(9)	0.0413(15)	0.1241(4)	0.070(3)
C(63)	0.6967(9)	–0.0873(17)	0.1386(5)	0.074(3)
C(64)	0.6792(10)	–0.2771(16)	0.1178(5)	0.072(3)
C(65)	0.5492(10)	–0.3366(14)	0.0822(5)	0.073(3)
C(66)	0.4368(9)	–0.2124(14)	0.0662(4)	0.065(3)

halbempirische Absorptionskorrektur, basierend auf 10 Reflexen, 172 verfeinerte Parameter, $R = 0.037$, $R_w = 0.045$, $\Delta\rho_{\text{fin}} = 1.56 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Ein Einkristall von **3a** wurde bei -20°C in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten mit einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Struktur wurde unter Verwendung des Programmpakets SHELXTL PLUS mit Patterson-Methoden gelöst. Das Alkin-H-Atom wurde gefunden. Die Lagen der restlichen H-Atome wurden nach idealer Geometrie berechnet und ihre Ortskoordinaten zusammen mit denen der dazugehörenden C-Atome als "riding model" verfeinert. Alle anderen Atomlagen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Koordinaten der Nicht-H-Atome sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Vollständige Listen der Atomkoordinaten und thermischen Parameter wurden hinterlegt [11].

Dank

Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur und Bemerkungen

- [1] H. Fischer, O. Podschadly, A. Früh, C. Troll, R. Stumpf und A. Schlageter, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 2667.
- [2] H. Fischer und O. Podschadly, unveröffentlichte Untersuchungen.
- [3] Vergl. z.B. (a) C.G. Kreiter und V. Formáček, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 155; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, **11** (1972) 142; (b) E.O. Fischer, K.R. Schmid, W. Kalbfus und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 3893; (c) F.H. Köhler, H.J. Kalder und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **113** (1976) 11.
- [4] Vergl. z.B. E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **16** (1969) 275.
- [5] M.I. Bruce, *Chem. Rev.*, **91** (1991) 197.
- [6] A.P. Cox, I.C. Ewart und W.M. Stigliani, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **71** (1975) 504.
- [7] A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson und R. Taylor, in H.-B. Bürgi und J. Dunitz (eds.), *Structure Correlation*, Vol. 2, VCH, Weinheim, 1994, S. 751.
- [8] H. Fischer, U. Gerbing, G. Müller und H.G. Alt, *Chem. Ber.*, **120** (1987) 1905.
- [9] K.R. Birdwhistell, T.L. Tonker und J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 1401.
- [10] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58660, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.