

## ALKENYL-METALLKOMPLEXE

### III \*. *cis/trans*- UND *E/Z*-ISOMERIE BEI ALKENYL-KOMPLEXEN DES CHROMS, MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS [2]

GEORG GRÖTSCH und WOLFGANG MALISCH\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg  
 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 24. Juni 1983)

#### Summary

The reaction of the alkylmetal complexes  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MR}$  ( $\text{R} = \text{Me, Et}$ ;  $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) (**1a–1d**) with  $\text{Me}_3\text{P}$  yields the acetyl complexes  $\text{trans-Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{MC}(\text{O})\text{R}$  (**2a–2d**), which are alkylated by  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  to give the carbene complexes  $[\text{trans-Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{R}]\text{SO}_3\text{F}$  (**3a–3d**). These are rapidly converted by  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHR}'$  ( $\text{R}' = \text{H, SiMe}_3$ ) into the alkenyl complexes  $\text{cis/trans-Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{MC}(\text{OMe})=\text{CHR}$  ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ) (**4a–4d**). When  $\text{R} = \text{Me}$  the compounds show *cis/trans* isomerism with respect to the ligands at the basis of the tetragonal monopyramidal complexes, as well as *E/Z*-isomerization around the carbon-carbon double bond. The four stereoisomers *cis-(E)*, *cis-(Z)*, *trans-(E)*, *trans-(Z)* are structurally characterized by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. On thermal treatment preferred formation of *cis-(E)* is observed in the case of  $\text{R} = \text{Me}$  and  $\text{M} = \text{W}$ .

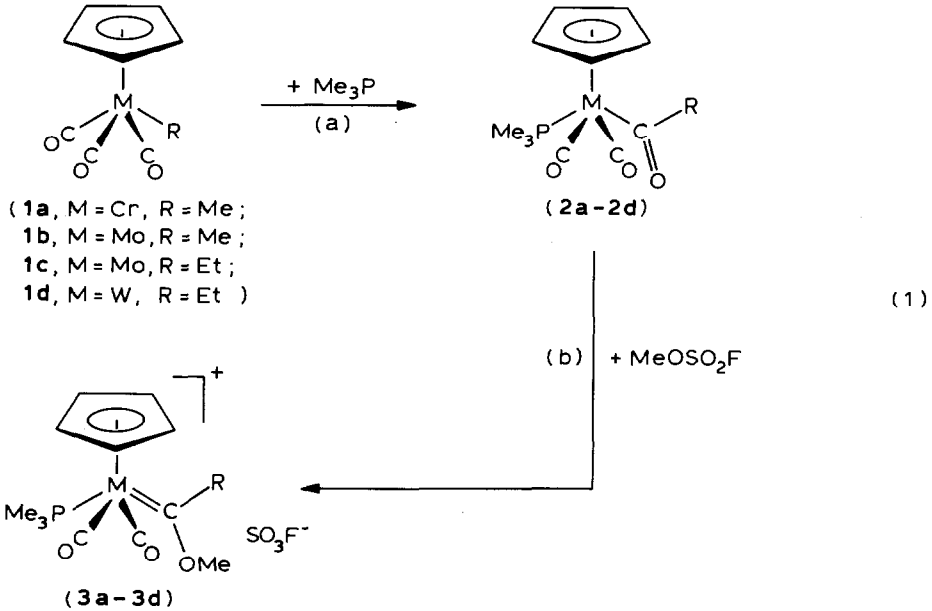
Alkenyl-Eisenkomplexe  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{FeC}(\text{OMe})=\text{C}(\text{R})\text{R}'$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{H, Me}$ ;  $\text{R} = \text{H, R}' = \text{Me}$ ) sind aus den entsprechenden Carbenkomplexen durch Deprotonierung des  $\beta$ -Kohlenstoffs mit der starken Base Trimethyl(methylen)phosphoran zugänglich [3]. Es erfolgt kein nucleophiler Angriff des Ylids am Carbonyl- oder Carbenkohlenstoff [4], ausserdem wird im Falle des Vertreters mit methylsubstituiertem  $\beta$ -Kohlenstoff stereospezifische Bildung des *Z*-Isomeren beobachtet [3].

Wir haben jetzt die Deprotonierungsreaktion mit Yliden zur Gewinnung von tetragonal monopyramidal konfigurierten Alkenylkomplexen des Typs  $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{MC}(\text{OMe})=\text{CHR}$  ( $\text{R} = \text{H, Me}$ ;  $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) ausgenutzt, wobei uns vor allem die Frage der *E/Z*-Isomerie des Kohlenstoff-Liganden interessierte. Weitere

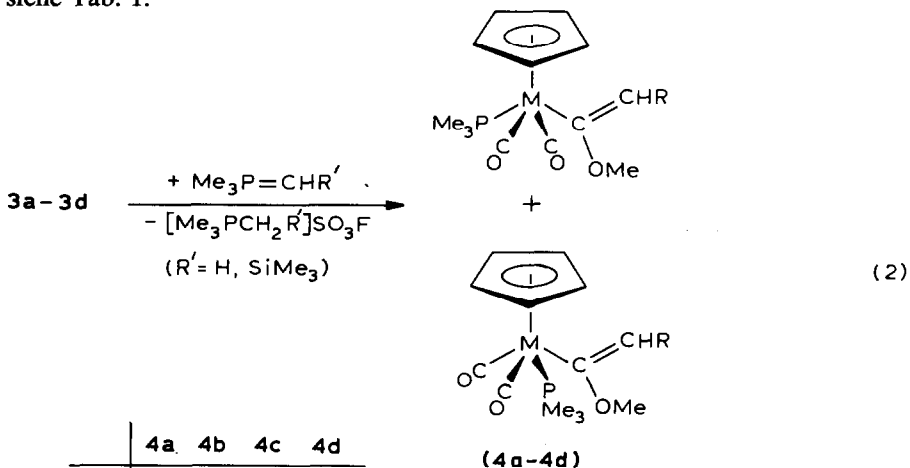
\* II. Mitteilung s. Ref. 1. Diese Ergebnisse wurden auf dem 29. IUPAC-Congress (Köln 1983) vorgestellt. Abstracts of Papers, p. 80.

Stereoisomere sind für diese Komplexe aufgrund der Möglichkeit zur *cis/trans*-Anordnung der Liganden an der tetragonalen Basis zu erwarten [5].

Die Synthese der gewünschten Vinylkomplexe geht von den Alkyl-Metallverbindungen **1a–1d** aus, die mit Trimethylphosphan in bekannter Weise gemäss Gl. 1a die *trans*-Acetylkomplexe **2a–2d** liefern [6]. **2a–2d** sind mit  $\text{MeOSO}_2\text{F}$  in Benzol problemlos am Sauerstoff zu kationischen Carbenkomplexen alkylierbar [7], die in Form der  $\text{SO}_3\text{F}$ -Salze **3a–3d** isoliert werden.



**3a–3d**, die ausschliesslich als *trans*-Isomere anfallen, stellen gelbe, kristalline, in Acetonitril und Nitromethan gut lösliche Feststoffe dar, die mit Ausnahme von **3a** kurzzeitig an der Luft stabil sind. **3a** zersetzt sich selbst unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ab  $-10^\circ\text{C}$  innerhalb von 48 Stunden. Spektroskopische Daten der Komplexe **3a–3d** siehe Tab. 1.



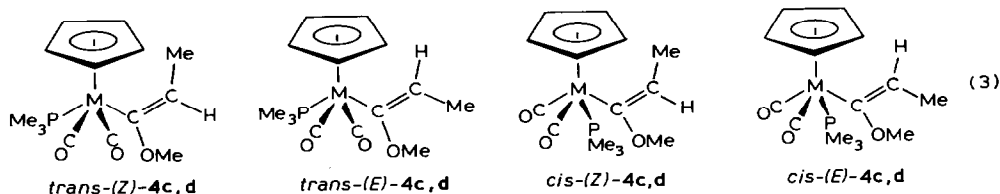
|   | 4a | 4b | 4c | 4d |
|---|----|----|----|----|
| M | Cr | Mo | Mo | W  |
| R | H  | H  | Me | Me |

**3a–3d** reagieren als Suspension in Pentan oder Ether bei  $-50$  bis  $-30^\circ\text{C}$  mit dem Ylid  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  bzw.  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$  nahezu quantitativ zu den gelb bis orangefarbenen Alkenyl-Metallverbindungen **4a–4d**. Als weiteres, durch einfaches Filtrieren abtrennbares Produkt, entsteht das Phosphoniumsalz  $[\text{Me}_3\text{PCH}_2\text{R}^+][\text{SO}_3\text{F}^-]$  ( $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}_3\text{Si}$ ).

Analog zu (2) deprotoniert  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  den Carbenkomplex  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}]\text{SO}_3\text{F}$  (5) zur Alkenylverbindung  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WC}(\text{OMe})=\text{CH}_2$  (6). **4a–4d** werden in (2) als Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomer isoliert, wobei auffällt, dass deren Verhältnis (ermittelt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) von der eingesetzten Base abhängt:

|              | 4a                                | 4b | 4c | 4d                                |    |                                       |   |
|--------------|-----------------------------------|----|----|-----------------------------------|----|---------------------------------------|---|
|              |                                   |    |    | E                                 | Z  | E                                     | Z |
| <i>cis</i>   | 37                                | 36 | 44 | 32                                | 13 | 47                                    | 5 |
| <i>trans</i> | 63                                | 64 | 56 | 41                                | 14 | 41                                    | 7 |
| Base         | $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ |    |    | $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ |    | $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$ |   |

Da die *trans*-Carbenkomplexe **3a–3d** bei Raumtemperatur weder im festen Zustand noch in Lösung in die *cis*-Form isomerisieren und auch für die Alkenylkomplexe eine *trans-cis*-Isomerisierung durch "inverse" Pseudorotation energetisch relativ anspruchsvoll sein dürfte [5], muss für diesen Vorgang eine Zwischenstufe verantwortlich sein. Als solches käme zum Beispiel das Metallcarben-Ylidaddukt  $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{MC}(\text{OMe})(\text{Et})\text{CH}_2^+\text{PMe}_3][\text{SO}_3\text{F}^-]$  in Frage [8]. Wahrscheinlich erfolgt aus diesem heraus auch die Deprotonierung zum Alkenylkomplex durch weiteres Ylid, wobei das chirale  $\alpha$ -Kohlenstoffatom für die zur Bildung des *E*- und *Z*-Isomeren der  $\eta^1$ -(1-Methoxy)-1-propenyl-Komplexe **4c**, **4d** (s. Gl. 3) notwendige, stereochemische Differenzierung sorgen könnte.



Die Strukturzuordnung in (3) erfolgte unter der inzwischen hinreichend abgesicherten Annahme [3], dass der Betrag von  $^4J(\text{HCCMP})$ ,  $^5J(\text{HCCCMP})$  und  $^3J(\text{CCMP})$  bei einer *trans*-Stellung des Protons bzw. der Methylgruppe zum Übergangsmetallrest grösser ist als bei einer *cis*-Stellung (vgl. Tab. 2 und 3). Damit ermittelt sich für die Deprotonierung von **3d** mit  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  das *cis*-(*E* + *Z*)/*trans*-(*E* + *Z*)-Verhältnis von **4d** zu 45/55, das sich bei Verwendung von  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$  als Base nach 52/48 verändert. Beim Einsatz des Ylids mit der sterisch anspruchsvolleren Carbanionfunktion reduzieren sich *cis*-(*Z*) und *trans*-(*Z*) gleichmässig zugunsten von *cis*-(*E*). Aus Modellbetrachtungen hierzu geht hervor, dass in der *Z*-Form die in  $\beta$ -Stellung fixierte Methylgruppe dem Phosphanliganden sehr nahe kommt und zwar sowohl bei *cis*-, als auch bei *trans*-konfiguriertem Metallatom.

TABELLE 1  
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER CARBENKOMPLEXE 3a-3d

|           | <sup>1</sup> H-NMR <sup>a</sup>  |                                | <sup>13</sup> C-NMR <sup>c</sup>   |  | <sup>31</sup> P-NMR <sup>a</sup><br>δ( <sup>31</sup> P)<br>( <sup>3</sup> J( <sup>31</sup> P <sup>183</sup> W)) | <sup>19</sup> F-NMR <sup>a</sup> | IR <sup>b</sup>  |                     |
|-----------|--|--------------------------------|--|--|---|----------------------------------|--|---------------------|
|           | δ(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )<br>(d,5H)<br>( <sup>3</sup> J(HCMP)) | δ(OCH <sub>3</sub> )<br>(s,3H) | δ(CH <sub>2</sub> R) <sup>c</sup><br>(d,3H bzw. q, 2H)<br>( <sup>3</sup> / <sup>4</sup> J) | δ(CH <sub>3</sub> P)<br>(d,9H)<br>( <sup>2</sup> J(HCP)) |   |                                  | δ(CH <sub>3</sub> )<br>(t,3H)<br>( <sup>3</sup> J(HCCH)) | ν(CO <sub>2</sub> ) |
| <b>3a</b> | 5.23<br>(2.0)  | 4.43                           | 3.10<br>(1.2)  | 1.82<br>(10.1)   | -   | 37.38                            | 1975(m)  | 1899(vs)            |
| <b>3b</b> | 5.58<br>(1.4)  | 4.32                           | 3.06<br>(0.3)  | 1.75<br>(9.3)  | -   | 37.26                            | 1983(s)  | 1901(vs)            |
| <b>3c</b> | 5.53<br>(1.5)  | 4.35                           | 3.15<br>(7.2)  | 1.59<br>(10.3)   | 1.01<br>(7.2)   | 37.83                            | 1979(m)  | 1900(vs)            |
| <b>3d</b> | 5.84<br>(1.4)  | 4.28                           | 3.29<br>(7.1)  | 1.78<br>(9.9)  | 1.10<br>(7.1)   | 37.73                            | 1960(m)<br>1972(m)                                       | 1882(s)<br>1889(vs) |

<sup>a</sup> In CD<sub>3</sub>CN. <sup>b</sup> In CH<sub>3</sub>CN. <sup>c</sup> <sup>4</sup>J(HCCMP) (R = H); <sup>3</sup>J(HCCH), (R = Me).

TABELLE 2  
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VINYLKOMPLEXE 4a-4d

|                     | <sup>1</sup> H-NMR <sup>a</sup>          |   | δ(CH <sub>A</sub> /CCH <sub>3A</sub> )/δ(CH <sub>B</sub> /CCH <sub>3B</sub> )/δ(CH <sub>3</sub> P (d,9H) ( <sup>2</sup> J(HCFP)) |   | <sup>31</sup> P-NMR <sup>d</sup>                           |                     | IR <sup>b</sup>      |         |
|---------------------|--|---|--|---|--|---------------------|----------------------|---------|
|                     | δ(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) (d,5H) | δ(CH <sub>A</sub> /CCH <sub>3A</sub> )/δ(CH <sub>B</sub> /CCH <sub>3B</sub> ) | δ(OCH <sub>3</sub> ) (s,3H)  | δ(CH <sub>3</sub> P) (d,9H) ( <sup>2</sup> J(HCFP)) | δ( <sup>31</sup> P) (J( <sup>31</sup> P- <sup>183</sup> W) | ν(CO <sub>2</sub> ) | ν(CO <sub>as</sub> ) | ν(C≡C)  |
| <b>4a trans</b>     | 4.44 (1.3)                               | 4.15 (1.2;3.4) <sup>c</sup>   | 3.38   | 1.13 (9.0)  | 39.58  | 1956(m)             | 1869(s)              | 1580(w) |
| <b>cis</b>          | 4.48 (0.6)                               | 4.66 (1.4;0.4) <sup>c</sup>   | 3.68   | 1.06 (9.0)  | 53.31  | 1940(s)             | 1869(s)              | 1580(w) |
| <b>4b trans</b>     | 4.90 (1.5)                               | 4.28 (1.1;0.3) <sup>c</sup>   | 3.38   | 1.15 (9.0)  | -  | 1955(m)             | 1864(s)              | 1582(w) |
| <b>cis</b>          | 5.03 (0.4)                               | 4.21 (1.1;0.3) <sup>c</sup>   | 3.66   | 1.12 (9.0)  | -  | 1955(s)             | 1864(s)              | 1582(w) |
| <b>4c trans-(E)</b> | 4.94 (1.8)                               | 5.12 (6.6;4.1) <sup>d</sup>   | 3.52   | 1.15 (9.0)  | 19.89  | 1970(s)             | 1884(s)              | 1578(w) |
| <b>trans-(Z)</b>    | 4.90 (1.5)                               | 1.93 (6.5;1.8) <sup>e</sup>   | 3.59   | 1.15 (9.0)  | 22.62  | 1970(s)             | 1884(s)              | 1578(w) |
| <b>cis-(E)</b>      | 4.97 (1.4)                               | 5.58 (6.6;1.7) <sup>d</sup>   | 3.52   | 1.16 (9.1)  | 37.29  | 1964(m)             | 1870(vs)             | 1590(w) |
| <b>cis-(Z)</b>      | 5.06 (0.6)                               | 2.04 (6.6;0.6) <sup>e</sup>   | 3.64   | 1.18 (9.1)  | 22.63  | 1964(m)             | 1870(vs)             | 1590(w) |
| <b>4d trans-(E)</b> | 4.81 (1.8)                               | 5.29 (6.8;3.5) <sup>d</sup>   | 3.66   | 1.20 (9.3)  | -19.16 (238.2)   | 1925(m)             | 1815(s)              | 1570(w) |
| <b>trans-(Z)</b>    | 4.65 (1.7)                               | 2.02 (6.5;1.5) <sup>e</sup>   | 3.65   | 1.20 (9.3)  | -18.18 (196.5)   | 1925(m)             | 1815(s)              | 1570(w) |
| <b>cis-(E)</b>      | 5.04 (0.8)                               | 5.62 (6.5;1.8) <sup>d</sup>   | 3.55   | 1.19 (9.3)  | -14.83 (220.3)   | 1935(m)             | 1845(s)              | 1604(w) |
| <b>cis-(Z)</b>      | 4.93 (1.5)                               | 2.11 (6.5;1.4) <sup>e</sup>   | 3.55   | 1.19 (9.3)  | -18.38 (201.0)   | 1935(s)             | 1845(s)              | 1604(w) |

<sup>a</sup> In C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. <sup>b</sup> In Pentan. <sup>c</sup> (dd, 1H, <sup>2</sup>J(HCH), <sup>4</sup>J(HCCMP)). <sup>d</sup> (dq, 1H, <sup>2</sup>J(HCCCH), <sup>4</sup>J(HCCMP)). <sup>e</sup> (dd, 3H, <sup>2</sup>J(HCCCH), <sup>5</sup>J(HCCCMP)). <sup>f</sup> A(B) indiziert den zum Metallrest *cis(trans)*-ständigen Substituenten H bzw. CH<sub>3</sub>.

TABELLE 3  
 $^{13}\text{C}$ -( $^1\text{H}$ )-NMR-DATEN DER STEREOISOMEREN VON 4d<sup>a</sup>

| Isomer            | $\delta(\text{CO})$<br>(d,2C) bzw. (d,1C,1C)<br>( $^2J(\text{PMO})$ ; $^1J(^{13}\text{C}^{183}\text{W})$ ) | $\delta(\text{C(OMe)})$<br>(d,1C)<br>( $^2J(\text{PMC})$ ) | $\delta(\text{CHMe})$<br>(s,1C) | $\delta(\text{C}_3\text{H}_3)$ | $\delta(\text{OCH}_3)$<br>(s,1C) | $\delta(\text{CH}_3\text{P})$<br>(d,3C)<br>( $^1J(\text{PC})$ ) | $\delta(\text{CH}_3)$<br>(s,1C) |
|-------------------|--|--|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|---------------------------------|
| <i>trans</i> -(E) | 228.78<br>(17.9; 166.3)  | 160.39<br>(12.5)   | 94.00                           | 89.45                          | 56.14                            | 20.31<br>(33.6)   | 1.31                            |
| <i>trans</i> -(Z) | 229.79<br>(17.9; 167.0)  | 158.26<br>(11.1)   | 106.51                          | 89.60                          | 57.09                            | 20.50<br>(34.8)   | 10.54                           |
| <i>cis</i> -(E)   | 231.62<br>(17.7)   | 168.90<br>(10.0)   | 110.40                          | 91.40                          | 54.24                            | 18.93<br>(33.0)   | 14.59                           |
| <i>cis</i> -(Z)   | 244.07<br>(21.03)  | 249.02<br>(6.9)  | 131.34                          | 91.25                          | 60.84                            | 19.67<br>(34.3)   | 18.95                           |

<sup>a</sup> In  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

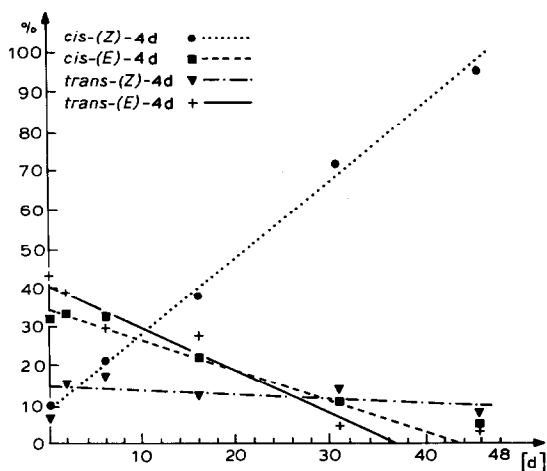


Fig. 1. Isomerenzusammensetzung von **4d** in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei 60°C in Benzol.

Trotzdem reichert sich beim Erhitzen des Isomerengemisches von **4d** in Benzol auf 60°C *cis*-(Z) auf Kosten von *cis*-(E), *trans*-(E) und *trans*-(Z) [8] an (vgl. Fig. 1).

Wir erklären dies mit der besseren elektronischen Stabilisierung von *cis*-(Z), in dem sich Donor- und Acceptorligand jeweils in *trans*-Stellung an der olefinischen Doppelbindung gegenüberstehen. Z. Zt. versuchen wir eine Auftrennung der Stereoisomeren von **4c, 4d**, um deren Isomerisierungsverhalten zu studieren.

## Experimenteller Teil

1. *trans*-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[methoxy(methyl)carben](trimethylphosphan)chrom(II)-fluorosulfonat (**3a**). Zu einer Lösung von 0.41 g (1.40 mmol) **2a** in 20 ml Benzol werden 0.20 g (1.75 mmol) MeOSO<sub>2</sub>F, gelöst in 10 ml Benzol, getropft. Nach leichter Eintrübung der Lösung fällt ein grüngelber Niederschlag, der nach 26 h Rühren abgetrennt, mit 2 ml Benzol gewaschen und nach Trocknen im Vakuum aus 10 ml Acetonitril/Toluol (1/6) umkristallisiert wird. **3a** zersetzt sich bereits ab -10°C langsam. Ausb. 0.34 g (56%). Gelbe Kristalle. Schmp. 92°C (Zers.). Gef. C, 37.52; H, 4.50. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>CrFO<sub>6</sub>PS (406.34) ber.: C, 38.43; H, 4.96%.

2. *trans*-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[methoxy(methyl)carben](trimethylphosphan)molybdän(II)-fluorosulfonat (**3b**). Analog zu 1. werden aus 748 mg (0.20 mmol) **2b** und 282 mg (2.40 mmol) MeOSO<sub>2</sub>F 810 mg (90%) **3b** hergestellt. Schmp. 146°C. Gef. C, 34.39; H, 4.50. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>FMoO<sub>6</sub>PS (450.27) ber.: C, 34.68; H, 4.48%.

3. *trans*-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[ethyl(methoxy)carben](trimethylphosphan)molybdän(II)- bzw. -wolfram(II)-fluorosulfonat (**3c/3d**). Analog zu 1. werden aus 0.39 g (1.11 mmol) **2c**/ 0.49 g (1.12 mmol) **2d** und 0.13 g (1.11 mmol)/0.21 g (1.82 mmol) MeOSO<sub>2</sub>F 0.39 g (76%) **3c** bzw. 0.50 g (80%) **3d** erhalten. Gelbe Kristalle. Schmp. 105°C (Zers.)/113°C (Zers.). **3c**: Gef. C, 35.32; H, 4.43. C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>FMoO<sub>6</sub>PS (464.30) ber.: C, 36.22; H, 4.78%. **3d**: Gef. C, 29.84; H, 3.86. C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>FO<sub>6</sub>PSW (552.21) ber.: C, 30.45; H, 4.02%.

4. *cis* / *trans*-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[ $\eta^1$ -2-(methoxy)vinyl](trimethylphosphan)

*phan*)chrom(II) (**4a**). Eine Aufschlammung von 0.27 g (0.66 mmol) **3a** in 10 ml Ether wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 20 min. tropfenweise mit 0.12 g (0.66 mmol)  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ , gelöst in 10 ml Ether, versetzt. Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch im Verlaufe von 2.5 h auf Raumtemperatur gebracht, danach der farblose Niederschlag von  $[\text{Me}_4\text{P}]\text{SO}_3\text{F}$  (0.12 g, 96%) abgetrennt und dieser mit 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Nach Eindampfen der vereinigten Filtrate im Vakuum bis zur Trockene wird der Rückstand in 5 ml Benzol/Pentan (1/3) aufgenommen und durch Abkühlen auf  $-10^{\circ}\text{C}$  braungelbes, kristallines **4a** gewonnen. Ausb. 0.19 g (95%). Schmp.  $65^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Gef. C, 49.83; H, 5.96.  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{CrO}_3\text{P}$  (306.26) ber.: C, 50.98; H, 6.25%. Molmasse 306 (MS bez. auf  $^{52}\text{Cr}$ ).

5. *cis* / *trans*-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[ $\eta^1$ -2-(methoxy)vinyl](trimethylphosphan)molybdän(II) (**4b**). Analog zu 4. werden aus 519 mg (1.20 mmol) **3b** und 108 mg (1.20 mmol)  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  387 mg (92%) **4b** synthetisiert. Gelbe Kristalle. Schmp.  $28^{\circ}\text{C}$ . Gef. C, 44.54; H, 5.46.  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{MoO}_3\text{P}$  (350.21) ber.: C, 44.59; H, 5.47%. Molmasse 350 (MS bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ).

6. *cis* / *trans*-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[ $\eta^1$ -(methoxy)-1-propenyl](trimethylphosphan)molybdän(II) (**4c**). Analog zu 4. werden aus 1.80 g (3.88 mmol) **3c** und 0.35 g (3.88 mmol)  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  1.24 g (88%) **4c** erhalten. Schmp.  $96^{\circ}\text{C}$ . **4c**: Gef. C, 45.94; H, 5.72.  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{MoO}_3\text{P}$  (364.23) ber.: C, 46.17; H, 5.81%. Molmasse 366 (MS, bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ).

7. *cis* / *trans*-Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[ $\eta^1$ -(methoxy)-1-propenyl](trimethylphosphan)wolfram(II) (**4d**). Wie in 4. werden aus 1.77 g (3.22 mmol)/0.34 g (0.62 mmol) **3d** und 0.29 g (3.22 mmol)  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ /0.10 g (0.62 mmol)  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$  1.22 g (84%)/0.23 g (82%) **4d** erhalten. Schmp.  $104^{\circ}\text{C}$ . Gef. C, 36.49; H, 4.37.  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{PW}$  (452.14) ber.: C, 37.19; H, 4.68%. Molmasse 452 (MS, bez. auf  $^{184}\text{W}$ ).

8. Tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[ $\eta^1$ -2-(methoxy)vinyl]wolfram(II) (**6**). Analog zu 4. werden aus 0.58 g (1.20 mmol) **5** und 0.11 g (1.20 mmol)  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  0.24 g (50%) **6** synthetisiert. Gelbe Kristalle. Schmp.  $63^{\circ}\text{C}$ . Gef. C, 33.51; H, 2.62.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{W}$  (390.05) ber.: C, 33.87; H, 2.58%. Molmasse 390 (MS bez. auf  $^{184}\text{W}$ ).

## Dank

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeiten durch Sachmittel. G. G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums. Den Firmen Hoechst AG, Werk Knapsack und BASF AG, Ludwigshafen sei für Chemikalienspenden gedankt.

## Literatur

- 1 G. Grötsch und W. Malisch, J. Organomet. Chem., 246 (1983) C49.
- 2 Diese Ergebnisse entstammen der geplanten Dissertation G. Grötsch (Universität Würzburg).
- 3 G. Grötsch und W. Malisch, J. Organomet. Chem., 246 (1983) C42.
- 4 T.F. Block, R.F. Fenske und C.P. Casey, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 144.
- 5 (a) A.R. Manning, J. Chem. Soc. A, (1967) 1984; (b) J.W. Faller und A.S. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 1550; (c) C. Mays und S.M. Pearson, J. Chem. Soc. A, (1960) 2291.
- 6 (a) W. Malisch, H. Blau und F.J. Haaf, Chem. Ber., 114 (1981) 2956; (b) H.G. Alt und M.E. Eichner, J. Organomet. Chem., 212 (1981) 397; (c) Neu hergestellt wurde **2a**: Gelbe Kristalle, Schmp.  $95^{\circ}\text{C}$ .



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta$ (ppm) 4.44 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 2.85 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.04 (d,  $^2J(\text{HCP})$  9.0 Hz, 9H,  $\text{CH}_3\text{P}$ ).  
 $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  51.59 ppm. IR (Pentan):  $\nu(\text{CO})$  1927(m), 1850(s),  $\nu(\text{C(O)})$  1649(m)  $\text{cm}^{-1}$ .  
 Gef. C, 48.98; H, 5.61.  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{CrO}_3\text{P}$  (292.24) ber.: C, 49.32; H, 5.83%. Molmasse 292 (MS bez. auf  $^{52}\text{Cr}$ ).

- 7 (a) C.P. Casey, C.R. Cyr und R.A. Boggs, *Syn. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 3 (1973) 349; (b) P.M. Treichel und K.P. Wagner, *J. Organomet. Chem.*, 88 (1975) 199; (c) **5**: Gelbe Kristalle, Schmp.  $97^\circ\text{C}$ .  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$ (ppm) 6.01 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.51 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\nu(\text{CO})$ : 2060(m), 1960(vs). Gef. C, 26.06; H, 2.33.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{FO}_7\text{SW}$  (490.11) ber.: C, 26.96; H, 2.26%.
- 8 Als Zwischenstufe kann auch das Metallacyclopropen  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})\text{M}=\text{C}(\text{OMe})\text{C}(\text{H})\text{Me}$  diskutiert werden, das aus **3c**, **3d** durch CO-Eliminierung entsteht. Dieses dürfte vor allem für die thermische Isomerisierung von Bedeutung sein. Vgl. hierzu auch S.R. Allen, P.K. Baker, S.G. Barnes, M. Bottrill, M. Green, A.G. Orpen und A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 927.