

Journal of Organometallic Chemistry, 121 (1976) 211–223
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REAKTIONEN VON CARBONYLCYCLOPENTADIENYLHYDRIDEN DES MOLYBDÄNS UND DES WOLFRAMS MIT INAMINEN

WOLFGANG BECK, HARALD BRIX,

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D 8000 München 2, Meiserstrasse 1 (B.R.D.)

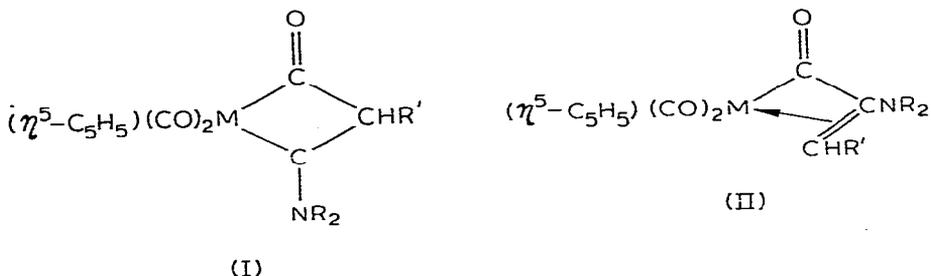
und FRANK H. KÖHLER

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, D 8000 München 2, Arcisstrasse 21 (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. Mai 1976)

Summary

The hydrides $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) react with ynamines $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CNR}_2$ under mild conditions to form 1 : 1 adducts. According to the ^1H and ^{13}C NMR spectra depending on the metal and the ynamine substituents carbene acyl chelate or complexes with η^3 -aminoacryloyl ligands are formed:

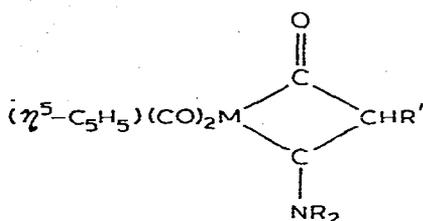


A dicarbene chelate compound is obtained by alkylation of I, $\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}' = \text{Me}$. $\text{CC-}\eta^2$ keteneimmonium complexes are formed in the reaction of the phosphite substituted hydrides $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) with $\text{MeC}\equiv\text{CNEt}$; an intermediate 1-aminovinyl compound has been isolated.

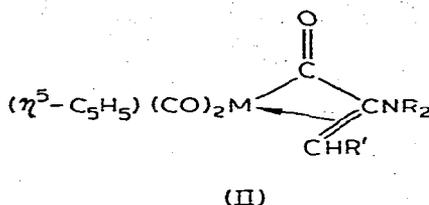
Zusammenfassung

Die Hydride $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) setzen sich mit Inaminen $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CNR}_2$ unter milden Bedingungen zu 1 : 1-Additionsprodukten um. Nach den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren entstehen in Abhängigkeit vom Metall und von

den Inamin-Substituenten ausschliesslich Komplexe mit Carben-acyl-chelat- oder η^3 -Aminoacryloyl-Liganden:



(I)



(II)

Durch Alkylierung von I, R = Et, R' = Me wurde eine Dicarbenchelaterbindung erhalten. Die phosphitsubstituierten Hydride $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3\text{MH}$ (M = Mo, W) liefern mit $\text{MeC}\equiv\text{CNEt}_2$ CC- η^2 -Ketenimmonium-Komplexe. Als Zwischenstufe lässt sich eine 1-Aminovinylverbindung isolieren.

In Fortführung unserer Untersuchungen über Reaktionen von Metallcarbonylhydriden mit reaktiven organischen Stickstoff-Verbindungen [1] berichten wir im folgenden über Umsetzungen von Metallcarbonylhydriden mit Inaminen. Insertionen von Acetylenen in die Metall-Wasserstoff-Bindung unter Bildung von Vinyl-Metall-Komplexen wurden beschrieben [2]. Booth [3] fand bei der Reaktion von Manganpentacarbonylhydrid mit akzeptor-substituierten Acetylenen wie z.B. Propiolsäuremethylester, stets Wanderung des Wasserstoffes vom Metall zum α -C-Atom des Acetylens; diese Beobachtung deutet auf einen ionischen Mechanismus hin.

Inamine treten bevorzugt als Nucleophile auf, entsprechend der polaren Grenzformel:

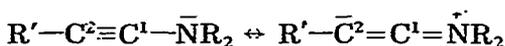


TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN (cm^{-1}) DER VERBINDUNGEN I-V (in CH_2Cl_2)

Komplex	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$ od. $\nu(\text{C}=\text{C})$	Andere
Ia	1942(vs)	1858(vs)	1635(m)	1552(m)	
Ib	1940(vs)	1857(vs)	1633(m)	1522(m)	
IIa	1957(vs) ^a	1885(vs) ^a	1682(m) ^a	1497(m) ^b	
IIb	1951(vs)	1872(vs)	1640(m)	1505(m)	
IIc	1965(vs)	1887(vs)	1660(m)	1498(m)	CO ₂ Et 1692(s)
IId	1958(vs)	1880(vs)	1617(m) ^b	1532(m) ^b	
IIf	1965(vs) ^a	1893(vs) ^a	1695(m) ^a	1495(m) ^b	
IIg	1957(vs)	1875(vs)	1663(m)	1501(m) ^b	
IIh	1974(vs)	1900(vs)	1680(m)	1495(m)	CO ₂ Et 1695(s)
III	1990(vs)	1921(vs)		1587(m) ^c	C---OMe 1322(m) ^c
IVa	1916(vs)	1824(vs)		1567(m)	
IVb	1921(vs)	1833(vs)		1576(m)	
V	1934(s) ^d	1855(vs) ^d		1637(w) ^d	

^a In Et₂O. ^b In KBr. ^c In Hostafion. ^d In Cyclohexan.

Danach könnte man erwarten, dass bei der Umsetzung von Metallcarbonylhydriden mit Inaminen der Wasserstoff vom Metall auf das C₂-Atom des Inamins übertragen wird. Die Addition von Trialkylzinnhydriden an Inamine verläuft dagegen radikalisch unter Wanderung des H-Atoms an C₁ und Bildung von β -metallierten Enaminen [5].

Wir setzten die Tricarbonylcyclopentadienylylhydride von Molybdän und Wolfram in Tetrahydrofuran oder Diäthyläther mit verschiedenen Inaminen um, wobei bereits unter milden Bedingungen in praktisch quantitativer Ausbeute 1 : 1-Additionsprodukte entstehen:



(Ia, Ib; IIa–IIh)

	M	R'	R
Ia	W	Me	Me
Ib	W	Me	Et
IIa	W	H	Me
IIb	W	H	Et
IIc	W	EtO ₂ C	Et
IId	W	Ph	Et
IIe	Mo	H	Me
IIf	Mo	H	Et
IIg	Mo	Me	Et
IIh	Mo	EtO ₂ C	Et

Die IR-Spektren (Tab. 1) weisen die Verbindungen I und II als Dicarbonyl–Acyl-Komplexe aus. Das Intensitätsverhältnis der beiden Carbonyl-Valenzschwingungen beträgt ≈ 1 ; dies deutet darauf hin, dass diesen Verbindungen die Struktur einer tetragonalen Pyramide mit *cis*-ständigen Carbonyl-Gruppen [6,7] und einem Chelatliganden zukommt.

Im Massenspektrum treten stets die Ionen $(\text{R}'\text{HC}_2\text{NR}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_n^+$ ($n = 2, 1, 0$) sowie $(\text{R}'\text{HC}_2\text{NR}_2)^+$ auf; der Molekülpeak wird nur für IIa und IIg gefunden.

Aus den ¹H-NMR-Spektren erhält man bereits Hinweise auf das Vorliegen von zwei verschiedenen Strukturtypen. In Ia und Ib besitzen die *N*-Alkyl-Substituenten verschiedene chemische Umgebung (vgl. Tab. 2); dagegen sind diese Alkyl-Gruppen in den Komplexen II äquivalent; auch bei tiefen Temperaturen wird keine Aufspaltung beobachtet.

Für die Verbindungen I sind grundsätzlich die Strukturen A–C, für II die Struktur D denkbar, s. Fig. 1.

Die Struktur A lässt sich nach dem ¹H-NMR-Spektrum ausschließen; die Kopplungskonstante $J(\text{Me}, \text{H})$ zeigt eindeutig, dass in Ia und Ib der Wasserstoff und die Methyl-Gruppe am gleichen C-Atom gebunden sind. Beispiele für Verbindungen des Strukturtyps B und C wurden kürzlich von King [8] beschrieben.

Zur weiteren Aufklärung der Strukturen von I und II haben wir die ¹³C-NMR-Spektroskopie eingesetzt. Dabei erwachsen Schwierigkeiten aus den langen Relaxationszeiten sowie aus der fehlenden C–H-Multiplettstruktur zahlreicher C-Atome.

TABELLE 2

 PROTON-NMR SPEKTREN DER KOMPLEXE I-V (rel. int. TMS in τ)

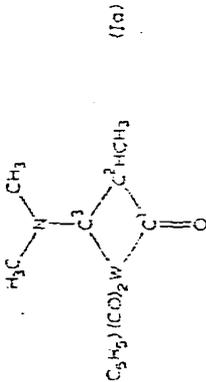
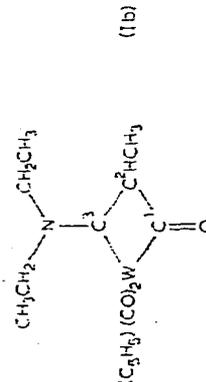
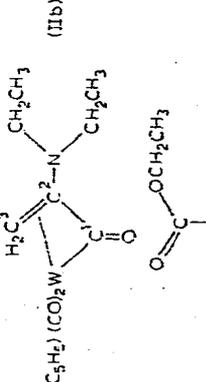
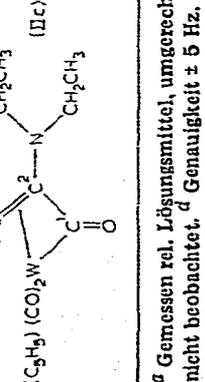
(s, Singulett; d, Dublett; t, Triplet; q, Quartett; m, Multiplett; in Klammern Kopplungskonstanten in Hz)

Komplex	Solvens	C ₅ H ₅	NMe oder NEt	C ₂ -H ^c	Andere
Ia	CDCl ₃	4,66s	6,37s (Z) 6,78s (E)	5,72q(7) 5,70q(7)	Me 8,86d(7) Me 8,84d(7)
Ib	CDCl ₃	4,66s	6,95q(7) (Z) 6,50q(7) (E)	8,62d(7) (Z) 8,76t(7) (E)	
Ib	C ₆ H ₆	5,17s	6,37q(7) (Z) 7,22q(7) (E)	9,15t(7) (Z) 9,37t(7) (E)	Me 8,87d(7)
IIa	C ₆ H ₆	5,37s	7,73s	7,22d(3) 7,47d(3)	
IIb	CDCl ₃	4,72s	6,86q(7)	8,89t(7)	
IIb	C ₆ H ₆	5,25s	7,12q(7)	9,13t(7)	
IIc	CDCl ₃	4,78s	6,80q(7)	8,85t(7)	EtO ₂ C 5,92q(7); 8,75t(7)
IId	CDCl ₃	5,17s	6,78q(7)	8,84t(7)	Ph 2,95s
IIe	CDCl ₃	4,75s	6,93q(7)	8,87t(7)	
IIe	C ₆ H ₆	5,27s	7,23q(7)	9,16t(7)	
IIg	C ₆ H ₆	5,28s	7,20q(7)	9,05t(7)	Me 8,21d(6)
IIh	CDCl ₃	4,88s	6,92q(7)	8,86t(7)	EtO ₂ C 5,97q(7); 8,75t(7)
III	CDCl ₃	4,20s	5,98q(7) (Z) 6,32q(7) (E)	8,53t(7) (Z) 8,67t(7) (E)	MeO 5,40s Me 8,75d(7)
IVa	CDCl ₃	4,70s	6,14q(7) 6,22q(7)	8,63t(7) 8,79t(7)	Me 8,52d(6)
IVb	CDCl ₃	4,73s	6,09q(7) 6,20q(7)	8,65t(7) 8,76t(7)	Me 8,60q(6)
V	C ₆ D ₆	5,03d (J(P,H) 1,5)	7,03q(7)	8,79t(7)	POMe 6,57d (J(P,H) 11,5) C ₂ -Me 8,00m (J(P,H) 2,0; J(Me,H) 6,5)

^a Zwei Singulettis bei Zugabe von Eu(dpm)₃. ^b Signale sind durch das N-CH₂-Quartett verdeckt. ^c Indizierung bezogen auf das eingesetzte Inanin.

TABELLE 3

¹³C-NMR-VERSHIEBUNGEN ^a, 183W-¹³C- UND ¹³C-1-H-KOPPLUNGSKONSTANTEN ^b AUSGEWÄHLTER WOLFRAMKOMPLEXE

Verbindung	Position	Sonstige δ sowie [$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$]				
		C(1)	C(2)	C(3)	CO	
 (Ia)	δ	242.7	92.4	236.8	234.0	C ₅ H ₅ 90.8 [175.8]
	$J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$	48.8	<10 131.8 ^d	95.2	^c	NCH ₃ 43.2/39.2 [139.2/139.2] CH ₃ 13.3 [127.0]
 (Ib)	δ	242.6	91.6	235.5	234.5	C ₅ H ₅ 90.9 [175.8]
	$J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$	51.3	<10 136.7	97.7		NCH ₂ 52.4/41.6 [139.2/139.2] NCH ₂ CH ₃ ^e 14.7/13.5 [124.5/124.5] CH ₃ ^e 13.3 [124.5]
 (IIa)	δ	248.7	109.4	11.5	228.3	C ₅ H ₅ 89.7 [178.2]
	$J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$	58.6	9.8	24.4	166.0	NCH ₂ 41.1 [136.7] NCH ₂ CH ₃ 12.7 [127.0]
 (IIb)	δ	243.9	107.9	30.5	228.2	C ₅ H ₅ 92.3 [180.7]
	$J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$	53.7	14.6	29.3	170.9	NCH ₂ 42.3 [136.7] NCH ₂ CH ₃ 13.5 [127.0] COOR 177.0 OCH ₂ 59.8 [146.5] OCH ₂ CH ₃ 14.7 [124.5]

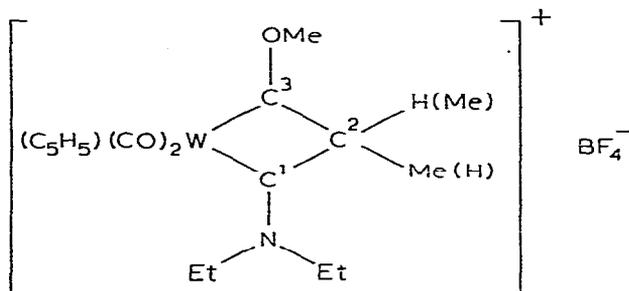
^a Gemessen rel. Lösungsmittel, umgerechnet [$^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$] = 76.9; [$^{13}\text{C}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$] = 53.81 rel. TMS. ^b In Hz; digitale Genauigkeit 2.44 Hz/Adr. ^c Wegen verbreiteter Signale nicht beobachtet. ^d Genauigkeit \pm 5 Hz. ^e Zuordnung versuchsweise.

modelle und $J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ machen deutlich, dass C(2) und C(3) sehr ungleich mit Wolfram wechselwirken, so dass die Bindung W—C(3) in den Bereich von W—C- σ -Bindungen rückt; dies geht aus dem Vergleich mit den ^{13}C -Daten von $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}-\text{CH}_2-\text{R}$ [10] hervor. Weniger ausgeprägt ist die ungleiche Koordination von Olefin-C-Atomen in Rhodium-Propen-Komplexen, wo jedoch noch verschiedene $^1J(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$ gefunden werden [11].

Acryloyl-Komplexe des Typs D wurden bereits von Heck durch Umsetzung von Acryloylchlorid mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ erhalten [12]. Abgesehen von einer unwesentlichen Ausnahme sind alle weiteren Signale durch ihre Lage, C—H-Multipletts und $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ zuzuordnen. Sie ergänzen den Strukturbeweis von I und II. Es ist erwähnenswert, dass im ^{13}C -Spektrum von Ia weitere Signale auftreten, die wir einer anderen Verbindung zuordnen. IIc ist in Lösung instabil, weswegen im ^{13}C -Spektrum nach sechs Stunden die Signale von Folgeprodukten beobachtet werden.

Ib zeigt die für Aminocarben-Komplexe charakteristische solvensinduzierte Signalverschiebung [13] der *N*-Äthyl-Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum. Der zu erwartende acide Charakter des zum Carbenkohlenstoff benachbarten CH-Wasserstoffes lässt sich ^1H -NMR-spektroskopisch durch H/D-Austausch [14] mit katalytischen Mengen NaOCD_3 in Methanol- d_4 bestätigen.

Der Keto-Sauerstoff in Ib wird wie erwartet [15] mit Trimethyloxoniumtetrafluorborat unter Bildung des Komplexes III mit einem Dicarben-Chelat-Liganden alkyliert:



(III)

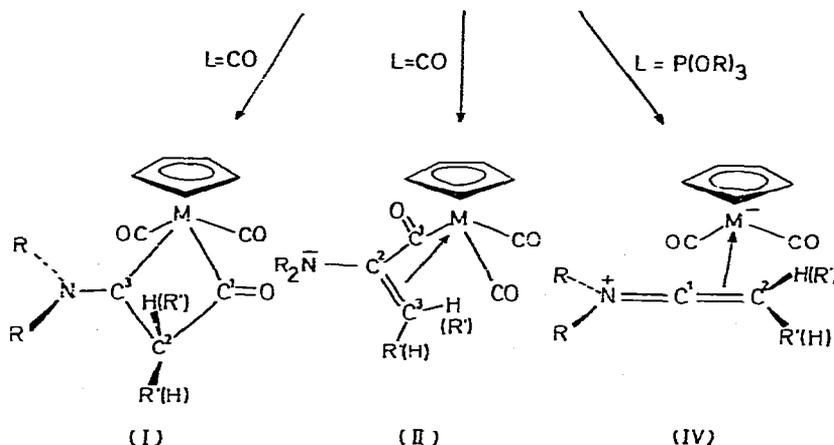
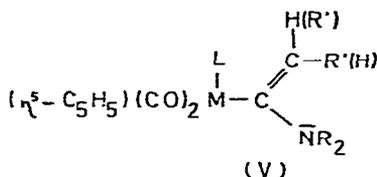
Im IR-Spektrum von III sind die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden gegenüber Ib nach grösseren Wellenzahlen verschoben. Die Absorptionen bei 1587 und 1322 cm^{-1} ordnen wir den $\nu\text{C}(\text{Carben})-\text{N}$ bzw. $\nu\text{C}(\text{Carben})-\text{O}$ -Schwingungen zu.

Die Umsetzung von $\text{HM}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{OR})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) mit $\text{MeC}\equiv\text{CNET}_2$ liefert unter Wanderung des Hydridwasserstoffes vom Metall zum C_2 -Atom des Inamins und Substitution des Phosphits den Ketenimmonium-Komplex IV. Verbindungen dieser Art wurden ebenfalls schon von King aus Metallcarbonyl-Anionen und α -Chlorenaminen erhalten [8]. Die *N*-Äthyl-Gruppen sind in IV nicht äquivalent (vgl. Tab. 2). Dies zeigt ebenso wie die Hochfeldverschiebung des C_2 -ständigen Wasserstoffs, dass IV als $\text{CC}-\eta^2$ -Ketenimmonium-Komplex zu formulieren ist.

Bei der Reaktion von $\text{HW}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ mit $\text{MeC}\equiv\text{CNET}_2$ lässt sich als

erstes Reaktionsprodukt der 1-Aminovinyl-Komplex * $[P(OMe)_3](CO)_2(C_5H_5)-W-C(NEt_2)=CHMe$ (V) isolieren; somit erfolgt zunächst Insertion des Acetylens in die Metall-Wasserstoff-Bindung. Dem entstandenen Addukt V muss aufgrund des Intensitätsverhältnisses der Carbonyl-Valenzschwingungen (Tabelle 1) die Struktur einer tetragonalen Pyramide mit den beiden Carbonyl-Gruppen in *trans*-Position zugesprochen werden [6,7]. V wandelt sich allmählich unter Abspaltung des Phosphit-Liganden in die Ketenimmonium-Verbindung IVa um. Die Ergebnisse lassen sich im Schema I zusammenfassen.

SCHEMA 1



Bei den untersuchten Reaktionen addiert sich der Hydrid-Wasserstoff stets an das C_2 -Atom des Inamins. Man kann annehmen, dass zunächst 1-Aminovinyl-Komplexe entstehen. Salzartige Zwischenstufen lassen sich aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen in THF nicht nachweisen.

Besondere Beachtung verdient die spezifische Bildung von C oder D in Abhängigkeit von Metall und vom Substituenten R' (vgl. z.B. Ib und Iib). Isomeregemische von C und D konnten in keinem Fall festgestellt werden.

C und D unterscheiden sich dadurch, dass im ersteren Fall das C_2 -Atom, im zweiten Fall das C_1 -Atom des Inamins an ein Carbonyl-C-Atom gebunden wird.

* 1-Aminovinyl-Komplexe von Re und Fe wurden von King [8] beschrieben.

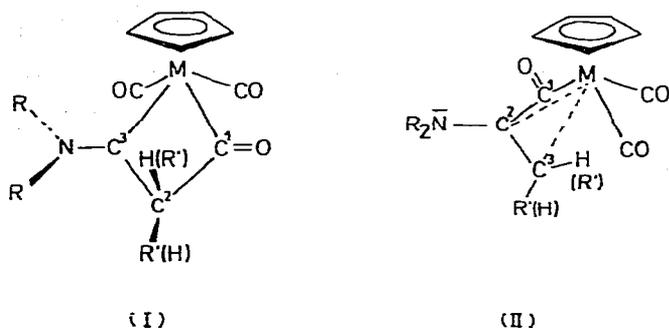


Fig. 2. Vorgeslagene Strukturen von I und II.

Die Komplexe I und II mit verzerrt quadratisch-pyramidaler Struktur besitzen ein chirales Zentrum am Metall [16]. In I wird ferner ein Chiralitätszentrum am C₂-Atom induziert; II enthält zwei chirale Zentren am C₂- und C₃-Atom (s. Fig. 2).

Daher sollten für die Komplexe I und II Diastereomere (je als Enantiomerenpaare) auftreten, die sich in der Position des Wasserstoffes bzw. der Gruppe R' bezüglich des Komplexrestes unterscheiden. Aus den ¹H-NMR-Spektren ergibt sich jedoch auch bei tiefen Temperaturen kein Hinweis für das Auftreten von Diastereomeren*.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre und in getrockneten und im Stickstoffstrom destillierten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Metallcarbonylhydride HM(C₅H₅)(CO)₃ (M = Mo, W) wurden nach Fischer [17] dargestellt. Die Inamine wurden mit Ausnahme des im Handel erhältlichen Diäthylaminopropins nach Literaturvorschriften erhalten.

Die Umsetzungen verlaufen praktisch quantitativ. Die Stabilität der stark gelb oder rot gefärbten Produkte variiert von augenblicklicher Zersetzung (IIg) bis zu tagelanger Haltbarkeit bei Luftwirkung (Ib, IIc). In Lösung zersetzen sich jedoch alle Verbindungen allmählich.

Die IR-Spektren waren mit einem Perkin—Elmer-Gerät Modell 325, die ¹H-NMR-Spektren mit einem Kernresonanzgerät Varian A60, die ¹³C-NMR-Spektren mit einem Bruker HX-90 und die Massenspektren mit einem Varian CH7 aufgenommen worden.

Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)(3-dimethylamino-2-methyl-3-carbenapropionyl-C¹,C³)wolfram (Ia)

Eine Lösung von 900 mg (2.7 mmol) HW(C₅H₅)(CO)₃ in 10 ml Diäthyläther wird bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von 330 mg (4 mmol) Dimethylaminopropin-(1) [18] in 20 ml Et₂O getropft. Dabei verfärbt sich die Lösung sofort nach tiefrot und gelbe Kristalle scheiden sich ab. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und der Rückstand mit 3 × 10 ml Pentan gewaschen. Umkris-

* Für Ib wurde auch bei Verwendung von Eu(dpm)₃ im ¹H-NMR keine Aufspaltung beobachtet.

tallisieren aus Tetrahydrofuran/Pentan ergibt gelbe Nadeln von Ia. Massenspektrum: $(C_5H_{10}N)(C_5H_5)W(CO)_n^+$ ($n = 2, 1, 0$), $(C_5H_{10}N)^+$.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(3-diäthylamino-2-methyl-3-carbenapropionyl- C^1, C^3)wolfram (Ib)

Es werden 2.3 g (7 mmol) $HW(C_5H_5)(CO)_3$ in 30 ml Diäthyläther mit 890 mg (8 mmol) Diäthylaminopropin-(1) in 30 ml Diäthyläther umgesetzt. Gegen Ende des Zutropfens setzt die Abscheidung gelber Kristalle ein. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Waschen des Niederschlags mit 3×10 ml Pentan und Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran/Pentan ergibt lange gelbe Nadeln von Ib. Massenspektrum: $(C_7H_{14}N)(C_5H_5)W(CO)_n^+$ ($n = 2, 1, 0$), $(C_7H_{14}N)^+$.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-dimethylamino-2-3- η -acryloyl)wolfram (IIa)

330 mg (1 mmol) $HW(C_5H_5)(CO)_3$ in 5 ml Et_2O werden unter Trockeneis/Aceton-Kühlung mit 270 mg (4 mmol) Dimethylaminoacetylen [19] in 5 ml Diäthyläther umgesetzt. Die Lösung wird von einem gelben, stark luftempfindlichen Niederschlag, der nicht näher charakterisiert wurde, abfiltriert. Beim Stehenlassen der Mutterlauge bei $-20^\circ C$ fallen in mässiger Ausbeute dunkelrote Kristalle von IIa an. Massenspektrum: $(C_4H_8N)C_5H_5W(CO)_n^+$ ($n = 3, 2, 1, 0$), $(C_4H_8N)^+$.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-2-3- η -acryloyl)wolfram (IIb)

260 mg (0.8 mmol) $HW(C_5H_5)(CO)_3$ in 5 ml Tetrahydrofuran werden mit 0.2 ml (1.6 mmol) Diäthylaminoacetylen [20] in 7.5 ml Tetrahydrofuran unter Trockeneis/Aceton-Kühlung umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abziehen des Solvens im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand mit wenig Pentan angerieben: Rote Kristalle von IIb. Massenspektrum: $(C_6H_{12}N)(C_5H_5)W(CO)_n^+$ ($n = 2, 1, 0$), $(C_6H_{12}N)^+$.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-3-äthoxycarbonyl-2-3- η -acryloyl)wolfram (IIc)

900 mg (2.7 mmol) $HW(C_5H_5)(CO)_3$ in 7 ml Diäthyläther werden mit 0.6 ml (4.0 mmol) Diäthylaminopropiolsäureäthylester [21] in 10 ml Diäthyläther umgesetzt. Bereits während des Zutropfens erfolgt die Bildung dunkelroter Kristalle von IIc. Massenspektrum: $(C_9H_{16}NO_2)(C_5H_5)W(CO)_n^+$ ($n = 2, 1, 0$), $(C_9H_{16}NO_2)^+$.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-3-phenyl-2-3- η -acryloyl)wolfram (IId)

Zu 230 mg (0.7 mmol) $HW(C_5H_5)(CO)_3$ in 5 ml THF werden 170 mg (1.0 mmol) Diäthylaminophenylacetylen in 2.5 ml THF gegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird mit 5 ml Diäthyläther gerührt, wobei IId sich als gelbe kristalline Verbindung abscheidet. Massenspektrum: $(C_{12}H_{16}N)(C_5H_5)W(CO)_n^+$ ($n = 2, 1, 0$), $(C_{12}H_{16}N)^+$.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-dimethylamino-2-3- η -acryloyl)molybdän (IIe)

250 mg (1 mmol) $HMo(C_5H_5)(CO)_3$ werden wie für IIa beschrieben mit 280 mg (4 mmol) Dimethylaminoacetylen umgesetzt, wobei sich ebenfalls ein gelber

luftempfindlicher Niederschlag bildet. Aus der Mutterlauge scheiden sich bei -20°C geringe Mengen roter Kristalle von Iie ab. Massenspektrum: $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_n^+$ ($n = 2, 1, 0$), $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})_n^+$.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-2-3- η -acryloyl)molybdän (IIf)

Wie für I Ib beschrieben, werden orangefarbene Kristalle von IIf erhalten. Massenspektrum: $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_n^+$ ($n = 2, 1, 0$), $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N})_n^+$.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-2-3- η -crotonoyl)molybdän (IIg)

510 mg (2.1 mmol) $\text{HMo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ in 5 ml Tetrahydrofuran werden zu 0.3 ml (2.2 mmol) Diäthylaminopropin-(1) getropft. Nach Einengen der Lösung und Zugabe von wenigen ml Pentan erfolgt bei längerem Stehen unter Trockeneis/Aceton-Kühlung die Abscheidung roter Kristalle von IIg. Massenspektrum: $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_n^+$ ($n = 3, 2, 1, 0$), $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N})_n^+$.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-3-äthoxycarbonyl-2-3- η -acryloyl)molybdän (IIh)

280 mg (1.1 mmol) $\text{HMo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ in 5 ml Diäthyläther werden mit 0.3 ml (2.0 mmol) Diäthylaminopropionsäureäthylester umgesetzt. Nach Kühlen erfolgt allmähliche Abscheidung roter Kristalle von IIh. Massenspektrum: $(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_n^+$ ($n = 2, 1, 0$), $(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NO}_2)_n^+$.

Dicarbonyl(η^5 -cycloheptadienyl)(1-diäthylamino-3-methoxy-2-methyl-1,3-dicarbena-propan- C^1, C^3)wolfram-tetrafluoroborat (III)

In einer Lösung von 450 mg (1.0 mmol) Ib in 2.5 ml Methylenchlorid werden 400 mg (2.8 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat suspendiert und 10 min gerührt. Nachdem vom Rückstand abfiltriert wurde, fällt man durch tropfenweises Zugeben von Diäthyläther die gelbe kristalline Verbindung III. Massenspektrum: $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_n^+$ ($n = 3$).

(N,N-Diäthyl-1-2- η -prop-1-enylidenimmonium)dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-wolframat (IVa)

110 mg (0.2 mmol) V werden in 0.5 ml Benzol 16 h lang auf 50°C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der ölige Rückstand bei 60°C im Hochvakuum sublimiert. IVa ist ein gelbes Öl, das im Laufe von mehreren Tagen bei $\approx 5^{\circ}\text{C}$ kristallisiert. Massenspektrum: $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_n^+$ ($n = 2, 1, 0$).

(N,N-Diäthyl-1-2- η -prop-1-enylidenimmonium)dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-molybdat (IVb)

2 mmol $\text{HMo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{OR})_3$ [22] ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) in 10 ml Diäthyläther werden mit 0.35 ml (2.5 mmol) Diäthylaminopropin-(1) versetzt, worauf sich die Lösung langsam rot färbt. Nach 1 Std. wird das Lösungsmittel und freigesetztes Phosphit am Hochvakuum unter gelinder Erwärmung abgezogen. Das zurückbleibende Öl bildet nach einigen Std. bei $\approx 5^{\circ}\text{C}$ gelbe grobe Kristalle von IVb, die im Hochvakuum bei 70°C sublimiert werden können. Massenspektrum: $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N})(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_n^+$ ($n = 2, 1, 0$), $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N})_n^+$.

TABELLE 4
ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE I—V

Verbindung	C gef. (ber)	H gef. (ber)	N gef. (ber)	O gef. (ber)	M gef. (ber)	Molmasse gef. (ber)	Smp. (°C)
Ia	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃ W 36.40 (37.43)	3.68 (3.62)	3.46 (3.36)			391 ^a (417.1)	132
Ib	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃ W 40.17 (40.47)	3.81 (4.30)	3.89 (3.15)	11.01 (10.78)		399 ^b (445.2)	75
Ila	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃ W			12.15 (11.91)			95—97
Ilb	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃ W 38.33 (39.00)	3.98 (3.97)	3.14 (3.25)		41.55 (42.65)		97—98
Ilc	C ₁₇ H ₂₁ NO ₅ W 40.63 (40.58)	4.15 (4.21)	2.87 (2.78)	16.38 (15.90)	37.58 (36.53)	483 ^a (503.2)	81
Ild ^c	C ₂₀ H ₂₁ NO ₃ W						79—81
Ile	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃ Mo						86—88
Ilf	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃ Mo						81—82
Ilg ^c	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃ Mo						35 (Zers.)
Iih	C ₁₇ H ₂₁ NO ₅ Mo 47.51 (48.99)	4.59 (4.99)	3.86 (4.08)		26.87 (27.95)	328 ^b (343.2)	56
III	C ₁₆ H ₂₂ BF ₄ NO ₃ W 48.81 (49.17)	6.75 (5.10)	3.40 (3.37)			401 ^c (415.3)	110 (Zers.)
IVa	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂ W 34.79 (35.13)	4.16 (4.05)	2.68 (2.56)				56—58
IVb	C ₁₄ H ₁₉ NO ₂ Mo 40.53 (40.31)	4.73 (4.59)	2.90 (3.36)				58—62
V	C ₁₇ H ₂₃ NO ₅ PW 50.84 (51.07)	4.89 (5.82)	3.98 (4.25)			334 ^b (329.3)	57—62
	36.35 (37.73)	5.03 (5.21)	2.44 (2.59)				

^a Osmometrisch in Aceton, ^b Osmometrisch in Chloroform, ^c Diese Substanz war zu instabil, um gute analytische Daten zu erhalten.

Dicarbonyltrimethylphosphitcyclopentadienyl(1-diäthylamino-prop-1-enyl)-wolfram (V)

85 mg (0.2 mmol) $\text{HW}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3$ werden mit 22 mg (0.2 mmol) Dimethylaminopropin-(1) in 0.4 ml Benzol während 4 h umgesetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Rühren mit 2 ml Pentan zur Kristallisation gebracht. V bildet hellgelbe Kristalle. Massenspektrum: $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N})[\text{P}(\text{OCH}_3)_3](\text{C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_n^+$ ($n = 1, 0$), $[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]^+$, $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N})^+$.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 W. Beck, W. Danzer und R. Höfer, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 87.
- 2 R.F. Heck, *Organotransition Metal Chemistry*, Academic Press, New York, 1974, p. 168–170.
- 3 B.L. Booth und R.G. Hargreaves, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2766.
- 4 H.G. Viehe, *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York, 1969, p. 861–912.
- 5 M.A. Zazankowa, T.I. Zverkova, M.Z. Levin und J.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **45** (1975) 73.
- 6 F.A. Cotton und C.M. Lukehart, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 2672.
- 7 W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 3712.
- 8 R.B. King und K.C. Hodges, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 2702.
- 9 F.H. Köhler, H.J. Kalder und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **113** (1976) 11.
- 10 F.H. Köhler, H.J. Kalder und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **85** (1975) C19.
- 11 K.R. Aris, V. Aris und J.M. Brown, *J. Organometal. Chem.*, **42** (1972) C67.
- 12 R.F. Heck und D.S. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 1097.
- 13 C.G. Kreiter, *Habilitationsschrift TU München*, 1971.
- 14 C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, **80** (1968) 402.
- 15 M.L.H. Green, L.C. Mitchard und M.G. Swanwick, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 794.
- 16 H. Brunner und W.A. Herrmann, *J. Organometal. Chem.*, **74** (1974) 423.
- 17 E.O. Fischer, *Inorg. Syn.*, **7** (1963) 136.
- 18 A.J. Hubert und H.G. Viehe, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 228.
- 19 L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **90** (1971) 265.
- 20 J. Ficini und C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 2787.
- 21 G. Seybold, *Dissertation, Univ. München*, 1969.
- 22 A. Bainbridge, P.J. Craig und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2715.