

REAKTIONEN VON CARBONYLCYCLOPENTADIENYLHYDRIDEN VON MOLYBDÄN UND WOLFRAM MIT α -AMINOACETYLENEN. II *

HARALD BRIX und WOLFGANG BECK *

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

(Eingegangen den 24. Februar 1982)

Summary

Insertion of α -aminoacetylenes $R^1C\equiv CNR_2^2$ into the metal hydrogen bond of the complexes $(\eta^5-L)(\eta^1-L)(CO)_2MH$ ($M = Mo, W$; $\eta^5-L = C_5H_5, MeC_5H_4, indenyl$; $\eta^1-L = CO, phosphite$) gives η^1 -aminovinyl complexes (III) which could be isolated with $\eta^1-L = phosphite$. CO insertion into the metal–vinyl bond yields the η^3 -acryloyl complexes (IV), which isomerize at higher temperatures for $M = W$ and $R^1 = Me, Me_3Si$; $R^2 = Et$ to acylaminocarbene complexes (V). CC- η^2 -ketene-immonium complexes (VI) are obtained from III, IV and V, respectively, with loss of η^1-L . Cationic aminocarbene (VII)- or N-protonated α -aminovinyl complexes (VIII), respectively, are formed from IV and HBF_4 . V reacts with electrophiles to give cationic dicarbene chelate complexes (IX). Reaction with $EtO_2CC\equiv CNet_2$ or $PhSC\equiv CNet_2$ affords the metallacycles X and XI, respectively. The spectroscopic data and the dynamic behaviour of the complexes are discussed.

Zusammenfassung

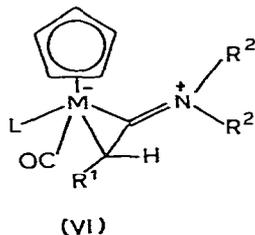
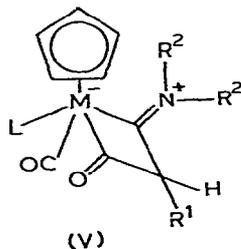
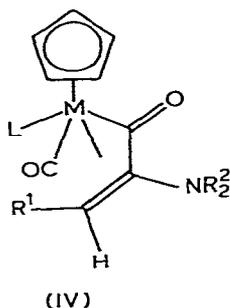
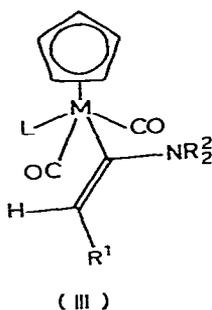
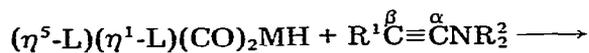
Die Insertion von α -Aminoacetylenen $R^1C\equiv CNR_2^2$ in die Metall–Wasserstoff-Bindung von $(\eta^5-L)(\eta^1-L)(CO)_2MH$ ($M = Mo, W$; $\eta^5-L = C_5H_5, MeC_5H_4, indenyl$; $\eta^1-L = CO, Phosphit$) führt zu η^1 -Aminovinyl-Komplexen (III), die mit $\eta^1-L = Phosphit$ isoliert werden konnten. η^3 -Acryloyl-Komplexe (IV) entstehen durch CO-Insertion in die Metall–Vinyl-Bindung von III. Die Komplexe IV mit $R^1 = Me, Me_3Si$; $R^2 = Et$ isomerisieren beim Erwärmen zu Acylaminocarben-Verbindungen (V). CC- η^2 -Ketenimmonium-Komplexe (VI) werden aus III, IV und V unter Abspaltung von η^1-L erhalten. Die Umsetzung von IV mit HBF_4 ergibt

* I. Mitteilung siehe Lit. 1.

kationische Aminocarben (VII)- bzw. N-protonierte α -Aminovinyl-Komplexe (VIII). Aus V entstehen mit Elektrophilen die kationischen Dicarbenchelateverbindungen (IX). Die Reaktion mit $\text{EtO}_2\text{CC}\equiv\text{CNEt}_2$ bzw. $\text{PhSC}\equiv\text{CNEt}_2$ liefert die Metallacyclen X und XI. Die spektroskopischen Daten und das dynamische Verhalten der Komplexe werden diskutiert.

Die Reaktionen von Alkinen mit Hydrido- [2–4], Alkyl- [5–9] und Mercaptometallcarbonylen [10,11] führen zu Insertionsprodukten bzw. zu verschiedenen Metallacyclen. Bei der Umsetzung von Diaminoalkinen mit Eisen-carbonylen wurde Spaltung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung beobachtet [12]. Inamine lassen sich in die Metall-carben-Bindung insertieren [13]. Wir untersuchten die Umsetzungen von Inaminen mit Metallcarbonylhydriden [1]. Im folgenden berichten wir zusammenfassend über weitere Ergebnisse bei diesen Reaktionen.

Die Hydride $(\eta^5\text{-L})(\eta^1\text{-L})(\text{CO})_2\text{MH(I)}$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$; $\eta^5\text{-L} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{MeC}_5\text{H}_4$, Indenyl; $\eta^1\text{-L} = \text{CO}$, Phosphit) bilden mit zahlreichen Inaminen $\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CNR}_2^{\alpha}$ (II) 1/1-Additionsverbindungen der Strukturtypen (III–V) oder die um eine CO-Gruppe ärmeren Produkte (VI) [1] *:



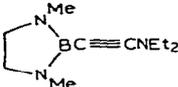
Die eingesetzten Hydridokomplexe (I) und Inamine (II) sowie die Reaktionsprodukte III, IV, V und VI sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt.

(A) Umsetzungen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) mit Inaminen η^3 -Acryloyl-Komplexe (IV). Das erste nachweisbare Produkt der Umsetzung

* Die Numerierung der Komplexe ist nicht identisch mit der in Lit. 1.

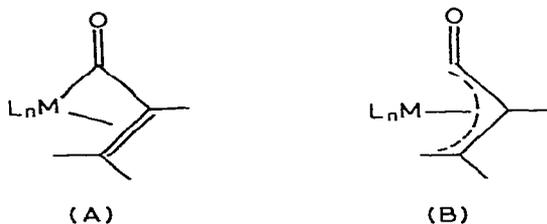
TABELLE 1

EINGESETZTE METALLHYDRIDE I UND INAMINE II

	Metallhydrid	Lit.		Inamin	Lit.
Ia	Cp(CO) ₃ WH	14	IIa	HC≡CNMe ₂	19
Ib	MeCp(CO) ₃ WH	^a	IIb	HC≡CNEt ₂	20
Ic	Ind(CO) ₃ WH	54 ^a	IIc	HC≡CN(CH ₂ CH ₂) ₂ O	20
Id	HBpz ₃ (CO) ₃ WH	15	IId	HC≡CNPh ₂	20
Ie	Cp(CO) ₃ MoH	14	IIe	MeC≡CNMe ₂	22
If	Cp(CO) ₃ CrH	14	IIf	MeC≡CNEt ₂	20
Ig	Cp(CO) ₂ PEt ₃ WH	16	IIg	PhC≡CNEt ₂	23
Ih	Cp(CO) ₂ P(OPh) ₃ WH	17	IIh	PhSC≡CNEt ₂	24
Ii	Cp(CO) ₂ P(OMe) ₃ WH	18	IIi	Me ₃ SiC≡CNEt ₂	25
Ik	Cp(CO) ₂ P(OMe) ₃ MoH	17	IIk	EtO ₂ CC≡CNEt ₂	26
II	Cp(CO) ₂ P(OEt) ₃ MoH	^a	III		21

^a Darstellung siehe Experimenteller Teil. Cp = Cyclopentadienyl; MeCp = Methylcyclopentadienyl; Ind = Indenyl; HBpz₃ = Hydridotris(pyrazolyl)borat.

der Tricarbonylmetallhydride ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO)₃MH (M = Mo, W) mit Inaminen ist der η^3 -Acryloyl-Komplex (IV). Acryloyl-Verbindungen von Kobalt (Acryloyl)-Co(CO)₃ [27] und Eisen [(Acryloyl)Fe(CO)₃]⁻ [3] wurden früher beschrieben. Anhand spektroskopischer Daten und einer Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass in dem Anion [(η^3 -Acryloyl)Fe(CO)₃]⁻ die Bindung des η^3 -Acryloyl-Liganden an das Metall durch die beiden Strukturen A (η^2 -olefin, η^1 -acyl) und B (η^3 -allyl) beschrieben werden kann [3].



Während in anderen Komplexen mit η^3 -Acryloyl-Einheiten [28] Struktur B vorherrscht, zeigt ein Vergleich der spektroskopischen Daten, dass in den Acryloyl-Komplexen (IV) der Ligand im wesentlichen σ - π -artig (A) gebunden ist:

Im IR-Spektrum liegen die ($\text{C}=\text{O}$)-Ketobanden der isoelektronischen Eisen- und Kobalt- η^3 -acryloyl-Komplexe bei ungewöhnlich hohen Wellenzahlen [3,27]; *monohapto*-gebundene Acryloyl-Liganden in [(CO)₄FeC(O)CH=CH₂]⁻ [29] bzw. [(CO)₄CoC(O)CH=CH₂] [27] hingegen absorbieren bei um ca. 160 cm⁻¹ kleineren Wellenzahlen [3]. Eine wesentlich geringere Differenz der Wellenzahlen wird zwischen (IV) (vgl. Tab. 3) und ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO)₃WC(O)CH=CH₂ [30] gefunden [$\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 10\text{--}50 \text{ cm}^{-1}$]. Ein weiteres Kriterium für die Art der Bindung zwischen Metall und Ligand ist die Grösse der Kopplungskonstante zwischen dem Metall und den daran gebundenen C-Atomen. So konnte ein ähnliches Problem der Bindung zwischen Metall und Ligand bei den Platin- η^3 -

TABELLE 2
REAKTIONSPRODUKTE DER UMSETZUNG VON I UND II

Komplex	M	η^5 -L	η^1 -L	R ¹	R ²
IIIa	W	Cp	P(OMe) ₃	Me	Et
IIIb	W	Cp	P(OPh) ₃	Me	Et
IIIc	Mo	Cp	P(OMe) ₃	Me	Et
IIId	Mo	Cp	P(OEt) ₃	Me	Et
IVa	W	Cp	CO	H	Me
IVb	W	Cp	CO	H	Et
IVc	W	Cp	CO	H	R ₂ ² = (CH ₂ CH ₂) ₂ O
IVd	W	Ind	CO	H	R ₂ ² = (CH ₂ CH ₂) ₂ O
IVe	W	Cp	CO	Me	Et
IVf	W	Ind	CO	Me	Et
IVg	W	Cp	CO	Me ₃ Si	Et
IVh	W	Cp	CO	Ph	Et
IVi	W	Cp	CO		Et
IVk	W	Cp	CO	EtO ₂ C	Et
IVl	W	MeCp	CO	EtO ₂ C	Et
IVm	Mo	Cp	CO	H	Me
IVn	Mo	Cp	CO	H	Et
IVo	Mo	Cp	CO	H	R ₂ ² = (CH ₂ CH ₂) ₂ O
IVp	Mo	Cp	CO	Me	Et
IVq	Mo	Cp	CO		Et
IVr	Mo	Cp	CO	EtO ₂ C	Et
IVs	Mo	Cp	P(OMe) ₃	H	Et
IVt	Mo	Cp	P(OMe) ₃	H	R ₂ ² = (CH ₂ CH ₂) ₂ O
Va	W	Cp	CO	Me	Me
Vb	W	Cp	CO	Me	Et
Vc	W	MeCp	CO	Me	Et
Vd	W	Cp	CO	Me ₃ Si	Et
Ve	W	MeCp	CO	Me ₃ Si	Et
VIa	W	Cp	CO	Me	Et
VIb	W	MeCp	CO	Me	Et
VIc	W	Ind	CO	Me	Et
VId	W	Cp	CO	Ph	Et
VIe	Mo	Cp	CO	H	Et
VI f	Mo	Cp	CO	H	R ₂ ² = (CH ₂ CH ₂) ₂ O
VIg	Mo	Cp	CO	Me	Et
VIh	Mo	Cp	CO	EtO ₂ C	Et

Norborennyl-Komplexen aus der Analyse der ¹⁹⁵Pt-¹³C-Kopplungskonstanten zugunsten einer π -Homoallyl-Beschreibung gelöst werden [31]. Vergleicht man ¹J(¹⁸³W-¹³C) des Acyl-C-Atoms von IVb (58.6 Hz) und IVk (53.7 Hz) mit den entsprechenden Werten der Metallacyklen Va (48.8 Hz) und Vb (51.3 Hz) [1], so findet man keine wesentlichen Unterschiede. Da die Grösse der Kopplungskonstante zweier direkt verbundener Atome vom s-Anteil dieser Bindung abhängt [32], müssen die W-Acyl-Bindungen in IVb, IVk und Va, Vb einen ähnlichen s-Charakter besitzen, so dass sich hier die σ - π -Schreibweise für IVb, IVk als vernünftig erweist.

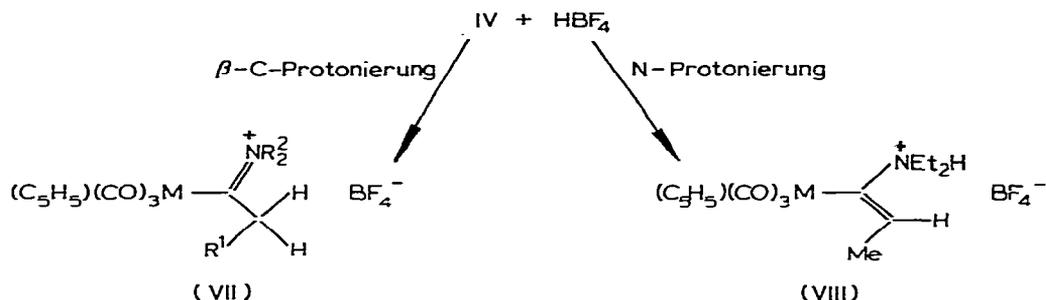
TABELLE 3
CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN (cm^{-1}) DER VERBINDUNGEN Ia, III–XI (in CH_2Cl_2)

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Weitere Absorptionen
Ic ^a	2025(vs)	1941(vs)			
IIIa ^a	1934(g)			1637(w)	
IIIb ^b	1920(s)			1630(m)	
IIIc ^b	1920(s)			1640(m)	
IIId ^b	1920(g)			1640(m)	
IVc	1964(vs)				
IVd	1960(vs)			1510(m)	
IVe ^c	1942(vs)			1498(m) ^d	
IVI	1953(vs) ^a			1493(m)	
IVI	1963(vs)				EtO ₂ C 1693(s)
IVo	1975(vs)				
IVq	1960(vs) ^a			1501(m) ^d	
IVs		1852(vs)		1493(m)	
IVt		1871(vs)			
Vc	1938(vs)				
Vd	1933(vs)			1521(m)	
Vlb	1914(vs)			1524(m)	
Vlc	1917(vs)			1564(m)	
Vld	1927(vs)			1575(m)	
Vle	1926(vs)			1560(s)	Ph 1594(m)
Vlf	1932(vs)			1586(m)	
Vlh	1951(vs)			1582(m)	
VIIa	2052(s)			1583(m)	
VIIb	2055(g)	1972(vs)		1526(w)	EtO ₂ C 1674(m)
VIIc	2056(s)	1976(vs)		1535(m-w)	
VIIId	2059(s)	1985(vs)		1532(m)	EtO ₂ C 1733(m)
VIIe		1990(vs)		1539(m)	
VIIIf		1988(s)		1510(m) ^d	EtO ₂ C 1731(m)
VIIIa	2037(s)	1961(vs)			NH 3065(m) ^d
VIIIb	2044(g)	1973(vs)			NH 3150(m)
IXa	1983(vs)			1577(m) ^d	COH 1310(m) ^d
IXc	1988(vs)			1570(m)	COEt 1386(m) ^e
Xa	1936(vs)				
XIa	1944(vs)			1493(s)	Ph 1573(m)
XIb	1953(vs)			1560(w)	Ph 1582(m)
				1560(w)	
				1532(m)	
				1579(m)	
				1597(m)	

^a Cyclohexan, ^b Et₂O, ^c T, ^d -78°C, ^e KBr, ^f Hostafion.

Protonierung von (IV)

Wie Mitsudo et al. [3] fanden, lassen sich die Komplexe $[\text{AcryloylFe}(\text{CO})_3]^-$ am C-Atom des Liganden zum kationischen Olefin-Komplex protonieren. Die Umsetzung der Komplexe IV mit HBF_4 erfolgt hingegen immer unter Angriff am β -C- oder N-Atom des Acryloyl-Liganden. Als Reaktionsprodukte entstehen in Abhängigkeit von den R' -Substituenten die kationischen Aminocarben- (VII) bzw. die N-protonierten α -Aminovinyl-Komplexe (VIII).



(VIIa : M = W ; $R^1 = \text{H}$; $R_2^2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$;

VIIb : M = W ; $R^1 = \text{CO}_2\text{Et}$; $R^2 = \text{Et}$;

VIIc : M = Mo ; $R^1 = \text{H}$; $R_2^2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$;

VII d : M = Mo ; $R^1 = \text{CO}_2\text{Et}$; $R^2 = \text{Et}$;

VIII a : M = W ;

VIII b : M = Mo)

Die Aminocarben(VII) zeigen im IR-Spektrum die für kationische Tricarbonyl-Komplexe des Typs $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{ML}]^+$ typischen $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen [33]. Weiterhin findet man bei ca. 1530 cm^{-1} eine Bande geringer bis mittlerer Intensität, die der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung zugeordnet wird. Die Protonierung am β -C-Atom von IV wird durch Lage und Multiplizität des entsprechenden Signals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bewiesen (Tab. 4). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von VIIb (Tab. 5) findet man im Bereich $\delta > 200\text{ ppm}$ drei Resonanzlinien im Intensitätsverhältnis 1/1/2. Die intensivere Resonanz entspricht den beiden magnetisch äquivalenten $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppen (in *cis*-Stellung zum Carbenliganden), die beiden übrigen Absorptionslinien werden der dritten (*trans*-ständigen) $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppe und dem Carben-Kohlenstoffatom zugeordnet. Die Äquivalenz von zwei $\text{C}\equiv\text{O}$ -Kohlenstoffatomen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum und die magnetische Nichtäquivalenz der N-R-Substituenten sowohl im ^{13}C - als auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt sich so deuten, dass bei Raumtemperatur eine Hinderung der Rotation um die $\text{C}_{\text{carben}}\text{-N}$ -Bindung vorliegt, während eine auf der NMR-Zeitskala rasche Rotation um die $\text{W-C}_{\text{carben}}$ -Bindung erfolgt. Das gleiche dynamische Verhalten ist auch von anderen kationischen Aminocarben-Komplexen bekannt [34].

Charakteristisch für die N-protonierten α -Amino-vinyl-Komplexe (VIII) sind die $\nu(\text{N-H})$ -Schwingung und die chemische Verschiebung von $\beta\text{-C-H}$ (τ 3.4–3.5 ppm).

Das Reaktionsverhalten der η^3 -Acryloyl-Komplexe(IV) zeigt somit Parallelen zu dem der Enamine, die elektrophil in einer kinetisch kontrollierten Reaktion am N-Atom oder unter thermodynamischer Kontrolle am β -C-Atom angegriffen

TABELLE 4

1H-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN Ib UND Ic, III-XI (rel. int. TMS, in τ)(s, Singulett; d, Dublett; t, Triplet; q, Quartett; m, Multiplett; in Klammern Kopplungskonstanten J in Hz)

Komplex	Solvens	τ^5 -L	τ^1 -L	β -C-H	R ¹	R ²
Ib	C ₆ D ₆	5,35m 8,37s		W-H 17,12s 183W-H 17,12d(37,0)		
Ic	C ₆ D ₆	3,42m 4,88d(3,0) 5,42t(3,0)		W-H 16,47s 183W-H 16,47d(36,0)		
IIIb	C ₆ D ₆	5,20 d J(P,H)1,5	2,92-3,13m	4,38 J(P,H)n.a. q ³ J(Me,H)6,5	8,11 d ⁵ J(P,H)1,5 d ³ J(Me,H)6,5	7,21q(7,0) 8,92t(7,0)
IIIc	C ₆ D ₆	5,48 d J(P,H)4,0	6,97 d J(P,H)11,0		8,33 d ³ J(Me,H)6,0	7,37q(7,0) 9,10t(7,0)
IVc	DMSO-d ₆	4,50s		6,38s 6,75s 6,97d(3,0) 9,07d(3,0)		6,36t(5,0) 7,17t(5,0)
IVd	CDCl ₃ (T -30°C)	H ⁴⁻⁷ 2,5-3,0 H ^{1,3} 4,10d(3,0) H ² 4,55t(3,0) 4,60s				6,33t(5,0) 7,20t(5,0)
IVe	CD ₂ Cl ₂ (T -40°C)	4,60s		6,28q(6,5)	7,90d(6,5)	6,83q(7,0) 8,87t(7,0)
IVf	CD ₂ Cl ₂ (T -40°C)	H ⁴⁻⁷ 2,4-3,0m H ^{1,3} 4,23d(3) H ² 4,48t(3,0) 5,28s		8,12q(6)	8,50d(6,0)	6,97q(7,0) 8,97t(7,0)
IVg	Toluol-d ₈ (T -63°C)	5,28s		8,00s	9,78s	7,10q(7,0) 9,13q(7,0)
IVl	Toluol-d ₈	5,05s		5,47s	5,92q(7,0) 8,75t(7,0)	6,9-7,5m 9,08t(7,0) 8,85t(7,0)
IVi	CDCl ₃	4,7-5,1m 7,82s				
IVo	CDCl ₃	4,73s		6,67d[J(P,H)2,5], d[J(H,H)2,5]		6,28t(5,0) 7,17t(5,0)
IVq	C ₆ D ₆	5,05s		7,47d[J(P,H)10,0], d[J(H,H)2,5]		6,9-7,5m 9,09t(7,0)
IVs	CDCl ₃	4,92s	6,37d[J(P,H)11,5]	6,67d[J(P,H)2,5], q[J(H,H)2,5]		6,86q(7) 8,87t(7,0)
IVt	CDCl ₃	4,95s	6,35d J(P,H)11,5	7,36d[J(P,H)10,0], d[J(H,H)2,5]		7,1m 8,87t(7,0)
Vc	CDCl ₃	4,6-5,0m 7,92s		5,72q(7,0) 8,83d(7,0)		5,95q(7,0) 8,61t(7,0)
Vd	CD ₂ Cl ₂	4,65s		4,78s	9,72s	6,50q(8,0) 8,75t(7,0)
Ve	CDCl ₃	4,6-5,0m 7,98s			9,70s	6,32q(7,0) 8,69t(7,0) 8,92t(7,0) 6,68q(7,0) 6,0-7,5m 8,70t(7,0) 8,87t(7,0)

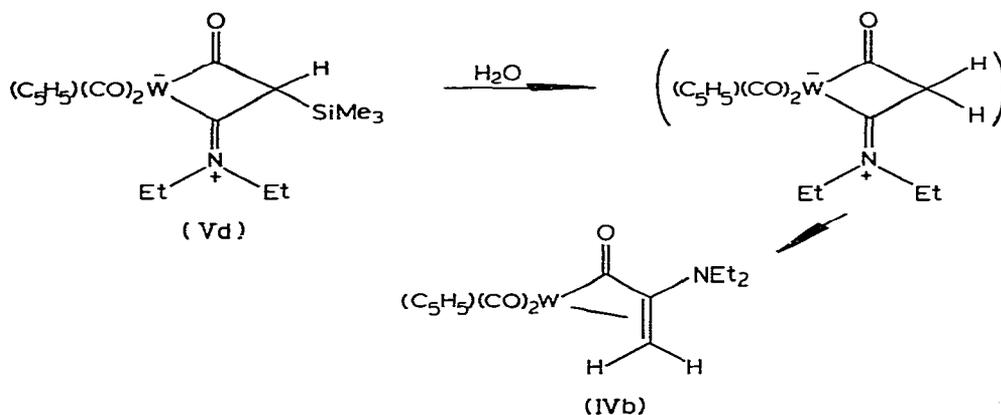
TABELLE 4 (Fortgesetzt)

Komplex	Solvens	η^5 -L	η^1 -L	β -C-H	R ¹	R ²
Vib	CDCl ₃	4,6-4,9m 7,93s		8,1-8,4m	8,49d(5,5)	6,12q(7,0) 8,65t(7,0)
Vic	CDCl ₃	H ⁴⁻⁷ 2,6-3,3m H ^{1,3} 4,00d(3) H ² 4,30t(3,0)		9,47q(6,0)	8,78d(6,0)	6,18q(7,0) 6,19q(7,0) 6,39q(7,0) 8,94t(7,0)
Vid	CDCl ₃	4,73s		6,86s	2,7-3,4m	6,02q(7,0) 8,58t(7,0)
Vie	CDCl ₃	4,72s			9,10s	6,30q(7,0) 8,90t(7,0)
Vif	CDCl ₃	4,77s			9,11s	5,87q(7,0) 8,62t(7,0)
Vih	CDCl ₃	4,72s		7,72s		6,18q(7,0) 8,73t(7,0)
VIIa	Aceton-d ₆	3,65s			7,00s	5,82q(7,0) 8,63t(7,0)
VIIb	Aceton-d ₆	3,67s		5,52s		6,20q(7,0) 8,83t(7,0)
VIIc	Aceton-d ₆	3,75s			7,00s	5,70q 8,47t(7,0)(E)
VIIId	Aceton-d ₆	3,82s		5,57s		5,82q(7,0) 8,68t(7,0)(Z)
VIIe	Aceton-d ₆	4,15 d J(P,H)1,5	6,12 d J(P,H)12,0		7,07	5,70q(7,0) 8,45t(7,0)
VIIIa	Aceton-d ₆	3,92s		3,55q(7,0)	8,13d(7,0)	6,6q(7) 8,68t(7,0)
VIIIb	Aceton-d ₆	3,92s		3,42q(7,0)	8,20d(7,0)	6,5 8,66t(7,0)
Xa	CDCl ₃	4,37s		4,85s	5,92q(7,0)	6,22q(7)
XIa	CDCl ₃ (T +25°C)	4,5-4,7s		4,5-4,7s	8,5-9,0m 2,65s	6,53q(7) 6,75q(7,0) 8,88t(7,0)
XIa1	CDCl ₃	4,40s		4,20s	2,55s	6,82q(7,0) 8,85t(7,0)
XIa2	CDCl ₃ (T -65°C)	4,97s		4,58s	2,64s	6,82q(7,0) 8,85t(7,0)
XIb	CDCl ₃ (T +25°C)	4,84s		4,30s	2,67s	6,79q(7,0) 8,89t(7,0)
XIb1	CDCl ₃ (T -65°C)	4,55s		4,02s	2,55s	6,80q(7,0) 8,85t(7,0)
XIb2	CDCl ₃ (T -65°C)	5,10s		4,35s	2,63s	6,80q(7,0) 8,85t(7,0)

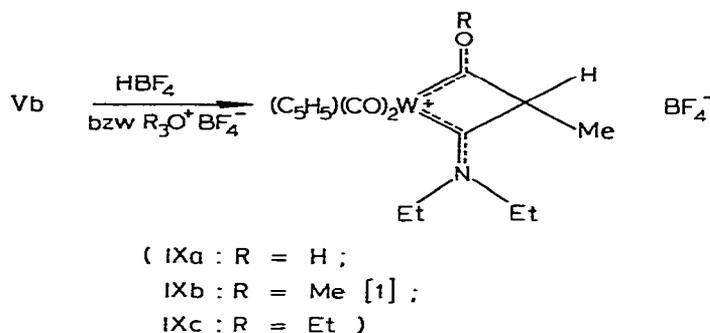
werden können, wobei der C-Protonierung wahrscheinlich immer die N-Protonierung vorausgeht [35]. Während jedoch die N-Protonierungsprodukte der Enamine, die Enammonium-Verbindungen, instabil sind und zu β -C-protonierten Immoniumsalzen isomerisieren, sind die α -metallierten Enammonium-Komplexe (VIII) stabil und zeigen keine Prototropie zu den α -metallierten Immonium-Verbindungen, den kationischen Aminocarbenen (VII). Auch Basenkatalyse (mit Kalium-*t*-butylat/Aceton-*d*₆) führt nicht zur Isomerisierung.

Acylaminocarben-Komplexe (V)

Einen weiteren Verbindungstyp, der bei der Umsetzung von I mit II auftritt, stellen die η^2 -Acylaminocarbenverbindungen V dar [1]. Wie für Vb und Vd gezeigt werden konnte, verläuft die Bildung der η^2 -Acylaminocarben-Komplexe aus I und II über die entsprechenden η^3 -Acryloyl-Komplexe IV. Diese sind in Lösung und im festen Zustand nur bei Temperaturen unterhalb 0°C stabil und können durch ihre IR- und ¹H-NMR-Spektren identifiziert werden. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur isomerisieren IVe und IVg zu Vb und Vd. Ob überhaupt das Aminocarben V entsteht oder nicht, hängt entscheidend vom Zentralmetall und vom β -C-Substituenten R¹ des Inamins ab. V bildet sich nur bei Wolfram-Komplexen und auch nur dann, wenn R¹ eine den Carben-Komplex stabilisierende bzw. die Acryloyl-Verbindung destabilisierende σ -Donorgruppe (Me, Me₃Si) ist. Eine Isomerisierung in umgekehrter Richtung von V nach IV wird in keinem Fall beobachtet. Hingegen entsteht aus der Silylverbindung Vd sogar im festen Zustand bei Einwirkung von Luftfeuchtigkeit unter Hydrolyse der β -C-Si-Bindung rasch und quantitativ der entsprechende η^3 -Acryloyl-Komplex IVb:



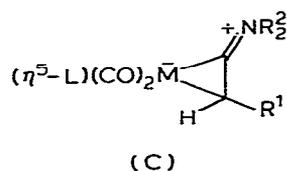
Die Umsetzung von Vb mit HBF₄ oder Trialkyloxonium-tetrafluoroborat führt unter elektrophilem Angriff am Acyl-O-Atom zu kationischen Dicarbenchelate-Komplexen (IX); IXa und IXc wurden IR- und massenspektroskopisch charakterisiert (IXb vergl. auch [1]):

TABELLE 5. ^{13}C -NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN VIg UND VIHb (δ , rel. TMS)

Komplex	Solvens	η^5 -L	$C\equiv O$	α -C	β -C	R^1	R^2
VIg	$CDCl_3$	90.7	249.6 236.3 234.3		97.5	23.7	52.0 } NCH_2 50.2 } (Z,E) 15.0 } NCH_2CH_3 14.6 } (Z,E)
VIHb	Aceton- d_6	96.3	225.5 222.0 218.0			166.4 EtO_2C	
						62.2 } 60.0 } NCH_2 (Z,E); β - CH_2 56.9 } OCH_2 48.4 } 13.5 } NCH_2CH_3 (Z,E) 12.5 } OCH_2CH_3	

Ketenimmonium-Komplexe(VI)

Die Ketenimmonium-Verbindungen(VI) sind das um eine CO-Gruppe ärmere 1/1-Addukt aus I und II. Sie entstehen als stabile Endprodukte aus Aminovinyl- (III), Acryloyl- (IV) und Aminocarben-Komplexen (V) unter Abspaltung von CO. Die Komplexe (VI) zeigen eine charakteristische IR-Bande mittlerer Intensität bei 1550 – 1600 cm^{-1} , die der $\nu(C=N)$ -Schwingung zugeordnet wird. Diese drastische Abweichung von der Bandenlage der freien Ketenimmonium-Ionen (2020 – 2030 cm^{-1}) [36] legt eine Formulierung als Metallacyclus (C) nahe, wie dies

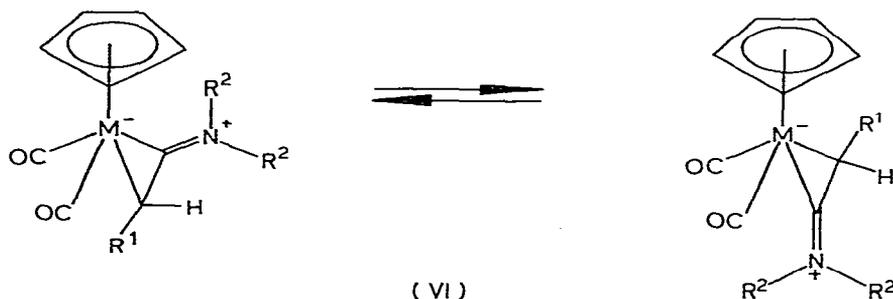


für einige Keten-Komplexe [37,39] diskutiert wurde. Andererseits ist die auf der NMR-Zeitskala rasch erfolgende Rotation des Ketenimmoniumliganden (s.u.) besser mit $\backslash C=C^{NR_2}$ als π -Donor zu vereinbaren. Beide Alternativen sind Grenzfälle der Beschreibung der Bindung in Komplexen mit ungesättigten Ligandensystemen.

In allen Ketenimmonium-Komplexen (VI) ist der η^2 -Ligand ausschliesslich CC-gebunden. Wie durch Vergleich mit anderen von King [38] dargestellten CC- und CN- η^2 -Ketenimmonium-Komplexen erkennbar ist, hat die ausschliessliche CC-Bindung in VI ihre Ursache in den sterischen und elektronischen

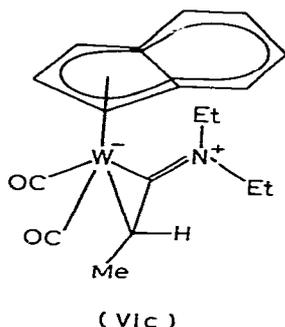
Eigenschaften der β -C- und N-Substituenten des Ketenimmonium-Liganden. So ist in $(C_5H_5)(CO)_2M(NC)_2C=C=NMe_2$ ($M = Mo, W$) der Ligand CC-gebunden (die beiden Cyano-Gruppen verstärken die π -Rückbindung), während für $(C_5H_5)(CO)_2M(Me_2C=C=NMe_2)$ ($M = Mo, W$) (Alkyl-Gruppen schwächen die Metall-Olefin-Bindung) beide Isomere existieren [37,38].

Wie Tieftemperatur-NMR-Spektren zeigen, führt der Ketenimmonium-Ligand eine Rotationsbewegung um die Metall-Olefin-Achse aus. So ist das β -CH₂-Singulett von VIe und VI f ($R^1 = H$) bei $-65^\circ C$ deutlich verbreitert. Diese Signalverbreiterung deutet auf einen raschen Austausch der β -CH₂-Protonen zwischen zwei magnetisch nicht äquivalenten Positionen im energieärmsten Rotationskonformer hin. Es ist wahrscheinlich, dass in diesem Konformer das α -C- und β -C-Atom eine Seite des quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeders bilden, da hierfür die geringsten sterischen Wechselwirkungen des Ketenimmonium-Liganden mit den CO-Gruppen und dem Cyclopentadienylring zu erwarten sind. Eine entsprechende Anordnung eines Keten-Liganden in $(C_5H_5)(CO)_2Mn(Ph_2C=C=O)$ wurde durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen; in Lösung wandeln sich die enantiomeren Formen ebenfalls rasch ineinander um [39].



Die Substitution von $R^1 = H$ durch $R^1 = Me$ in VIa–VIc, und VIg im Rotationskonformer der niedrigsten Energie erzeugt Diastereomere (das Metallatom wird durch den η^2 -Liganden chiral [40]), die verschiedene Energieinhalte besitzen und daher in verschiedenen Konzentrationen auftreten sollten. Da die Substitution eines H-Atoms durch eine Methyl-Gruppe in Metall-Olefin-Komplexen nur eine unwesentliche Erhöhung der Rotationsbarriere bewirkt [41], ist im zugänglichen Temperaturbereich (bis $-65^\circ C$) rasche Rotation um die Metall-Olefin-Bindung und damit das gemittelte NMR-Spektrum von beiden Diastereomeren zu erwarten. Allgemein ist für Austauschprozesse zwischen Konformeren verschiedenen Energieinhalts bei Temperaturniedrigung eine geringere Linienverbreiterung zu erwarten als bei energiegleichen Konformeren. Dementsprechend ist das β -C–H-Signal von VIg bei $-65^\circ C$ nur unwesentlich verbreitert. Dass am β -C-Atom substituierte Ketenimmonium-Liganden ($R^1 \neq H$) auch Rotationsbewegungen ausführen, wird im Tieftemperatur-NMR-Spektrum der η^5 -Indenyl-Verbindung (VIc) deutlich: Das β -C–H-Quartett verbreitert sich bei Temperaturniedrigung stark und verschiebt sich nach hohem Feld [$\Delta\tau(-40^\circ C/20^\circ C) + 0.29$ ppm]. Wie dem 1H -NMR-Spektrum von VIc weiterhin zu entnehmen ist, ist dasjenige Diastereomere bevorzugt, in dem die β -C–Me-Gruppe nach 'unten', weg vom η^5 -Liganden, gerichtet ist. In dieser Position kommt der β -C-Wasserstoff in den Anisotropiebereich des Sechsrings des

η^5 -Indenyl-Liganden [42], wodurch sein NMR-Signal, im Vergleich zur C_5H_5 -Verbindung VIa, stark nach hohem Feld verschoben wird ($\Delta\tau +1.39$ ppm).

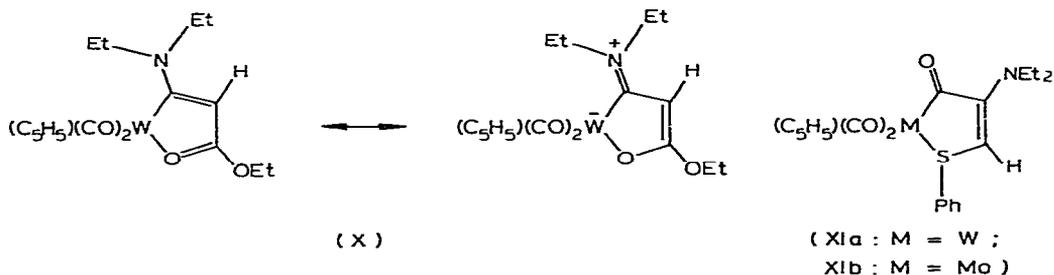


Die Nichtäquivalenz der H^1 - und H^3 -Indenyl-Protonen in VIc und der Carbonyl-Kohlenstoffatome der entsprechenden Cyclopentadienyl-Verbindung des Molybdäns (VIg) im 1H - bzw. ^{13}C -NMR (Tab. 4, 5) erklärt sich als Folge des chiralen β -C-Atoms.

Faller et al. fanden bei chiralen Indenyl-Eisenkomplexen mit prochiralen Olefin-Liganden nur ein Diastereomeres [41]. Die für die Komplexe (VI) abgeleitete Vorstellung über bevorzugte Konformere und Konformationsumwandlungen erklärt die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Keteniminium-Verbindungen $(C_5H_5)(CO)_2M(R'_2C=C=NR''_2)$, ($M = Mo, W$): Während die $CC-\eta^2$ -Komplexe äquivalente β -C- und nicht äquivalente N-Substituenten aufweisen, verhält es sich bei den $CN-\eta^2$ -Verbindungen genau umgekehrt [38]. Ein nicht rotierender Keteniminium-Ligand $R'_2C=C=NR''_2$ müsste jedoch für R' bzw. R'' jeweils zwei Signale aufweisen.

Metallacylen X und XI

Inamine, die am β -C-Atom Donor-Gruppen mit einem freien Elektronenpaar tragen, sollten bei der Umsetzung mit den Metallhydriden zu Chelatkomplexen führen können. Tatsächlich spaltet die Acryloyl-Verbindung (IVk) ($R^1 = EtO_2C$) bei mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 ein Äquivalent Kohlenmonoxid unter Bildung des Chelatkomplexes (X) ab. Ohne dass bei Raumtemperatur eine Acryloyl-Zwischenstufe isoliert werden kann, führt die Reaktion von Ia, Ie mit IIh ($R^1 = SPh$) zum Metallacyclus XI:



Im IR-Spektrum von X fehlen die Ester-Carbonyl- und die Metall-Acyl-Schwingungen bei 1692 bzw. 1660 cm^{-1} von IVk. Dagegen findet man im CC -Doppelbindungsbereich zwei Banden bei 1532 und 1493 cm^{-1} , die der koordinierten

nierten Ester—Carbonyl- bzw. der nicht koordinierten CC-Doppelbindung zugeschrieben werden (Tab. 3). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 4) findet man erwartungsgemäss das Signal des olefinischen Wasserstoffatoms bei tieferem Feld als in der Ausgangsverbindung. Die Nichtäquivalenz der *N-Et*-Substituenten deutet auf eine mesomere Einbeziehung der Amino-Gruppe in das π -System des Metallacyclus hin.

Verschiedene Komplexe mit dem Vinylketon-Chelatliganden wie in X wurden durch Insertion von Alkinen in die Metall—Alkyl-Bindung [5–9] sowie aus Propargyl—Carbonyl-Komplexen [43] erhalten. Der zur Wolfram-Verbindung IVk analoge Molybdän-Komplex IVr ergibt unter gleichen Bedingungen nicht den Chelat-Komplex, sondern die isomere CC- η^2 -Ketenimmonium-Verbindung (VIh). Die Verbindungen XIa und XIb erweisen sich laut IR-Spektren als *cis*-Dicarbonyle mit der Acyl-Schwingung bei auffällig kleinen Wellenzahlen. Im gleichen Bereich zwischen 1600 und 1560 cm^{-1} findet man zwei weitere Absorptionen, die den Valenzschwingungen des Aromaten und einer nicht koordinierten CC-Doppelbindung zugeordnet werden können. Die tiefe Lage des $\beta\text{-C-H}$ -Signals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt ebenso auf eine nicht koordinierte CC-Bindung schliessen. Hieraus lässt sich die Struktur eines fünfgliedrigen Metallacyclus, der auch durch Insertion von Alkinen in Mercapto-carbonyl-Komplexe entsteht [10,11], ableiten.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider Verbindungen XIa, XIb sind stark temperaturabhängig. Kühlt man eine Lösung von XIa, XIb ab, so verbreitern sich die C_5H_5 - und $\beta\text{-C-H}$ -Singulets und spalten bei weiterer Temperaturerniedrigung auf. Ebenso entstehen zwei Phenyl-Peaks, während die *N-Et*-Signale sich nicht verändern. Die Koaleszenztemperaturen betragen für XIa 25 bzw. 5°C (XIb); das Verhältnis der Tieftemperatur-Isomeren $\text{XIa}_1/\text{XIa}_2$ und $\text{XIb}_1/\text{XIb}_2$ ist für beide Verbindungen 4/1. Der der Temperaturabhängigkeit der Spektren zugrunde liegende dynamische Prozess ist wahrscheinlich die Inversion an der Schwefelpyramide der Sulfonium-Gruppierung. Eine derartige Inversion konnte von Abel et al. an verschiedenen Komplexen mit organischen Sulfiden nachgewiesen werden [44].

(B) Umsetzungen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{P}(\text{OR})_3\text{MH}$ ($M = \text{Mo, W}$; $R = \text{Alkyl, Aryl}$) mit Inaminen

Neben den Cyclopentadienyltricarbonylhydriden (Ia–Ic, Ie) lassen sich die entsprechenden Dicarbonylphosphithydride (Ih–Il) ($(\eta^1\text{-L}) = \text{Trialkyl- bzw. arylphosphit}$) mit Inaminen umsetzen, wobei jedoch die Reaktivität deutlich geringer ist.

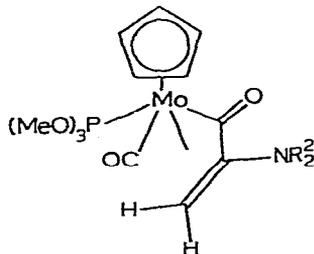
η^1 -(α -Aminovinyl)komplexe(III) und Ketenimmonium-Komplexe(VI). Die Umsetzungen von Ih–Il mit IIf ($R^1 = \text{Me}$) liefern die η^1 -(α -Aminovinyl)-Komplexe IIIa–IIIId. Diese Verbindungen spalten bei Raumtemperatur den Phosphit-Liganden mehr oder weniger rasch unter Bildung von VI ab, so dass die Komplexe IIIb–IIIId nur spektroskopisch nachgewiesen werden können.

Für IIIa [1] lässt sich zeigen, dass das Phosphitwolfram-hydrid *cis* an die Dreifachbindung von IIf addiert wird: Die über fünf Bindungen verlaufende Kopplung $^5J(\text{P}, \beta\text{-C-CH}_3)$ 2.0 Hz ist grösser als die Kopplung $^4J(\text{P}, \beta\text{-C-H})$ 1.5 Hz zwischen dem Phosphor-Atom und dem nur vier Bindungen entfernten $\beta\text{-C-Proton}$, was durch die starke Winkelabhängigkeit der Phosphor—Wasserstoff-

Kopplung bedingt ist (z.B. sind in Vinylphosphinen die *trans*-Kopplungskonstanten doppelt so gross wie die *cis*-Kopplungen [45]). Die *trans*-Stellung der CO-Gruppen in III lässt sich aus dem Auftreten einer 'through-space'-Kopplung $J(\text{P}, \text{C}_5\text{H}_5)$, die für Komplexe der Art $\text{trans}-(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{MX}$ typisch ist [46], ableiten.

η^3 -Acryloyl-Komplexe(IV). Die Reaktion von Ik mit den Inaminen Iib und Iic, die am β -C-Atom keinen Substituenten tragen ($\text{R}^1 = \text{H}$), führt nicht wie mit Iif ($\text{R}^1 = \text{Me}$) zu η^1 -Aminovinyl- sondern zu η^3 -Acryloyl-Verbindungen IVs, IVt. Die gelben kristallinen Addukte sind temperaturbeständiger als die η^1 -Verbindungen III und spalten bei RT nur langsam den $\text{P}(\text{OR})_3$ -Liganden zu VI ab. Im Massenspektrum von IVs treten die Ionen $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{P}(\text{OMe})_3\text{Mo}[\text{C}(\text{NET}_2)=\text{CH}_2]^+$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}[\text{C}(\text{NET}_2)=\text{CH}_2]^+$ auf, woraus sich die Zusammensetzung des Komplexes als 1/1-Addukt ergibt. Charakteristische Banden in den IR-Spektren treten bei ca. 1860 [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] und 1640 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{O})$] auf. IVs zeigt darüberhinaus bei 1493 cm^{-1} eine Bande, die einer koordinierten CC-Doppelbindung zuzuordnen ist. In IVt hingegen tritt diese Bande, ebenso wie bei den anderen sich vom Morpholino-Inamin Iie ableitenden η^3 -Acryloyl-Komplexen IVc, IVd und IVo, nicht auf.

Analog zu den η^3 -Acryloyl-Komplexen sind in IVs und IVt die $\text{N}-\text{R}^2$ -Substituenten im NMR-Spektrum äquivalent. Weiterhin findet man jeweils ein Signal für die C_5H_5 - und die $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Gruppen, so dass nur eines von zwei möglichen Isomeren vorliegt. Aus sterischen Gründen ist es wahrscheinlich, dass die Carbonyl-Gruppe *trans* zur Acyl-Gruppe steht. Für die β - CH_2 -Protonen findet man Absorptionssignale in einem Bereich, der für eine Metallkoordination des olefinischen Fragments spricht. Durch P,H-Kopplungen bedingt, ist dabei das Aufspaltungsmuster komplizierter als das der entsprechenden Dicarbonyl-Verbindungen IVn und IVo: IVs zeigt neben einem Triplett (J 2.5 Hz) bei τ 6.67 ppm, das die Intensität eines Protons besitzt, noch zwei Dubletts (J 2.5 Hz) bei 7.39 bzw. 7.56 ppm, die zusammen die Intensität Eins zeigen, auf. Bei Lösungsmittelvariation und durch Vergleich mit IVt ist zu erkennen, dass die Dubletts Bestandteil eines Dubletts mit J 10.0 Hz sind. Da die beiden geminalen Protonen β - CH_2 , sich in voneinander verschiedener chemischer Umgebung befinden, weisen sie unterschiedliche $J(\text{P}, \text{H})$ auf. Darum erscheint das eine der beiden Protonen als Dublett mit $J(\text{P}, \text{H})$ 10.0 Hz, das zu Dubletts mit $J(\text{H}, \text{H})$ 2.5 Hz aufgespalten ist. Das Pseudo-Triplett des zweiten Protons ist folglich als Dublett von Dubletts mit $J(\text{P}, \text{H}) \sim J(\text{H}, \text{H})$ 2.5 Hz anzusehen.

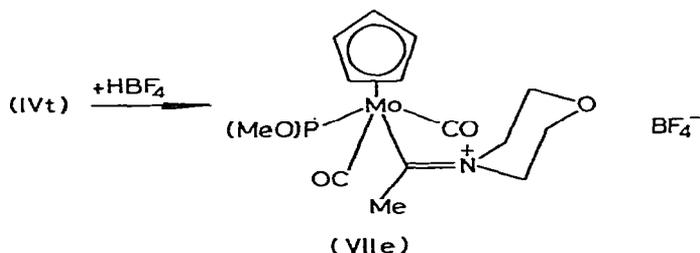


(IVs : $\text{R}^2 = \text{Et}$;

IVt : $\text{R}_2^2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$)

Die Protonierung von IVt mit HBF_4 liefert entsprechend der Umsetzung von

IVo den kationischen Aminocarben-Komplex VIIe:



Die *trans*-Stellung der beiden CO-Gruppen in VIIe ergibt sich aus dem Intensitätsverhältnis der beiden $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen bei 1988(s) und 1910(vs) im IR-Spektrum sowie aus der Aufspaltung des C_5H_5 -Signals zum Dublett mit $J(\text{P},\text{H})$ 1.5 Hz im NMR-Spektrum. Die tiefe Lage des $\beta\text{-CH}_3$ -Singulets (τ 7.07 ppm) stimmt mit der Verschiebung des entsprechenden Signals von VIIa und VIIc überein.

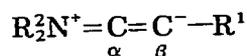
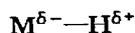
Diskussion

Ausser den Carbonylcyclopentadienylhydriden des Wolframs und Molybdäns wurden $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{CrH}(\text{If})$ und weitere Hydridometallkomplexe mit Inaminen umgesetzt: Während das Produkt aus If und IIf so instabil ist, dass es nicht isoliert werden kann, sind Additionsverbindungen von Id, sowie von $(\text{CO})_5\text{MnH}$, $(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{MnH}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ClZrH}$ [47] mit IIf fassbar; sie konnten jedoch nur unvollständig charakterisiert werden [48].

Keine Reaktion zeigen elektronenreiche Hydride wie $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)\text{WH}(\text{Ig})$, $(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3\text{RhH}$ und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WH}_2$. Weiterhin findet man bei Zunahme des Donor-Akzeptor-Verhältnisses des *monohapto*-Liganden L in Verbindungen des Typs $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\eta^1\text{-L})\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) die Reaktivitätsabstufung $\eta^1\text{-L: CO} > \text{P}(\text{OR})_3 > \text{PR}_3$.

Dabei ist die Reaktivität in erster Näherung mit der chemischen Verschiebung $\tau(\text{M}-\text{H})$ der Hydride korrelierbar.

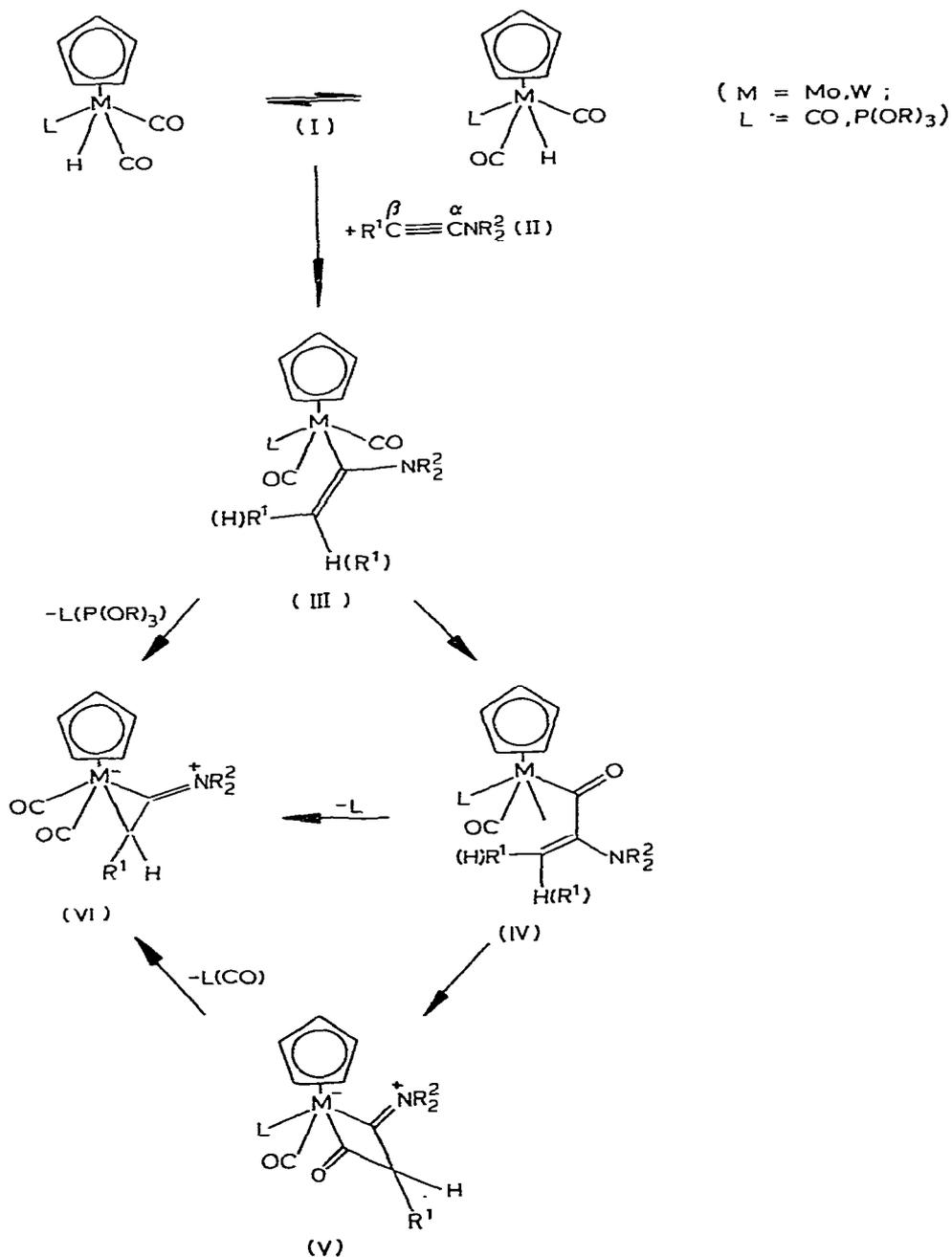
Demgemäss lassen sich nur stark nucleophile Inamine umsetzen; hingegen geht Diphenylaminoacetylen (IId) mit Ia keine Reaktion ein. Ebenso zeigen 1-Alkynyläther, die allgemein eine geringere Nucleophilie als Inamine aufweisen, mit den Hydriden Ia und Ie keine Reaktion. Aus der Reaktivitätsabstufung der Hydride und der Inamine kann geschlossen werden, dass polare Grenzstrukturen im Sinne von



für den Reaktionsablauf bestimmend sind.

Die beobachteten Reaktionen sind im Schema 1 zusammengefasst. Die bei der Insertionsreaktion entstehenden Tricarbonyl- η^1 -vinyl-Komplexe sind gegenüber der CO-Insertion instabil, so dass selbst bei -78°C das erste nachweisbare Produkt die η^3 -Acryloyl-Verbindung IV ist. Hingegen führt die Reaktion der Dicarboxylphosphithydride Ih–Ii mit IIf zu η^1 -Aminovinylkomplexen IIIa–

SCHEMA 1



III d geringer Stabilität. Die Additionsrichtung der Phosphithydride ist, wie für III a gezeigt werden konnte, *cis* zur CC-Dreifachbindung. Die Bildung der Chelatkomplexe XI a und XI b aus Ia, I e und III h lässt sich so deuten, dass die im ersten Schritt entstehende η^1 -Aminovinyl-Zwischenstufe, die nicht nach-

weisbar ist, Produkt einer *trans*-Addition ist. Analog dazu zeigen die Hydride $(\text{CO})_5\text{MnH}$ und $(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{MnH}$ unterschiedliche Additionsrichtungen: gegenüber Acetylenen [49].

Alle η^1 -Produkte IIIa–IIIId sind *trans*-Dicarbonyle; die sterisch anspruchsvollen Liganden Phosphit und η^1 -Vinyl sind somit soweit als möglich voneinander entfernt. Wie aus einer Reihe von Publikationen [50,51] bekannt ist, treten Hydride des Typs $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{L})\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) als *cis-trans*-Isomere auf, wobei das *cis*-Isomere überwiegt. Beide Isomere stehen miteinander im Gleichgewicht, wobei die Isomerisierungsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur gross ist. Es ist anzunehmen, dass nur das *trans*-Hydrid, das im Verlauf der Umsetzung ständig aus dem *cis*-Hydrid nachgebildet wird, reagiert, da Molekülmodelle zeigen, dass eine *cis*- η^1 -Vinyl-Verbindung sterisch sehr ungünstig ist. Die ausserordentlich leicht verlaufende CO-Insertion in die M–C-Bindung der nicht nachweisbaren η^1 -Vinyl-Komplexe zu den η^3 -Acryloyl-Komplexen (IVa–IVr) steht im Gegensatz zur thermischen Stabilität der Wolfram-Vinyl-Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WC}(\text{CO}_2\text{Et})=\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})$ [4].

Die η^3 -Acryloyl-Komplexe sind in der Regel bei Raumtemperatur stabil und können erst bei höheren Temperaturen zu den CC- η^2 -Ketenimmonium-Verbindungen (VI) decarboxyliert werden. Bemerkenswert leicht ($\sim 0^\circ\text{C}$) verläuft hingegen die Decarboxylierung der Indenyl-Komplexe IVd und IVf in Analogie zur leichten Decarboxylierung bereits beschriebener η^5 -Indenyl-Komplexe [52]. η^3 -Acryloyl-Komplexe des Wolframs IVe und IVg mit σ -Donor-Gruppen (Me; Me_3Si) als R^1 -Substituenten isomerisieren bei Temperaturerhöhung zu den cyclischen Acylaminocarben-Komplexen Vb und Vd. Dabei wird durch den elektronischen Einfluss von R^1 (Destabilisierung der Olefin–Metall-Bindung in IV bzw. Stabilisierung der Metall–C(Carben)-Bindung in V) das Stabilitätsverhältnis von IV gegenüber V zugunsten von V verschoben. Die Komplexe IV und V unterscheiden sich nur dadurch, dass die Substituenten (Metallatom und Ketogruppe) an den α -C- und β -C-Atomen formal den Platz tauschen. Für den Mechanismus der sogar im festen Zustand ablaufenden Isomerisierung $\text{IV} \rightarrow \text{V}$ kommt eine Beteiligung einer (M)–C \equiv O-Gruppe oder ein Vier-Zentren-Synchron-Prozess in Betracht. Die entsprechenden η^3 -Acryloyl-Komplexe des Molybdäns isomerisieren trotz hoher thermischer Instabilität nicht zu V, da Molybdän–Carben-Komplexe geringere Stabilität aufweisen [53].

Betrachtet man die organischen Liganden in IV, V, VI, X und XI als zwei-zählige Liganden, so wird die Analogie zu den erstmals von Brunner [40] beschriebenen quadratisch-pyramidalen, chiralen Komplexen $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{A}-\text{B})$ deutlich. Mit dem Substituenten $\text{R}^1 \neq \text{H}$ wird auch das β -C-Atom chiral, so dass Diastereomere zu erwarten sind. Für IV wurden Stereoisomere nur bei IVe, IVg und IVp ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{SiMe}_3$) nachgewiesen, die sich nach den NMR-Spektren in einen temperaturabhängigen Gleichgewicht befinden [48]. Für die Verbindungen V fand sich im ^1H -NMR-Spektrum kein Hinweis auf die Existenz von Diastereomeren. Das dynamische Verhalten der Komplexe VI wurde (vergl. oben) beschrieben.

Auch die Umsetzung der Alkyl-Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{Ph}$) liefert mit $\text{MeC}\equiv\text{CNEt}_2$ definierte 1/1 Additionsverbindungen [48], die noch näher untersucht werden sollen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in N_2 -Atmosphäre und mit getrockneten und im N_2 -Strom destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. IIf wurde im Handel bezogen. Alle anderen Verbindungen wurden nach Literaturangaben (s. Tab. 1) oder wie folgt dargestellt. Die Ausbeuten waren, wenn nicht anders angegeben, praktisch quantitativ.

Die physikalischen Messungen wurden mit folgenden Geräten ausgeführt: Varian CH7(MS); Perkin—Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer Modell 325 (IR); Varian A 60 (1H -NMR); Bruker HX-90; Jeol FX60 (^{13}C -NMR); Mechrolab-Dampfdruckosmometer (Molmassenbestimmung).

$(\eta^5-C_5H_4CH_3)(CO)_3WH$ (Ib). Die Darstellung erfolgt aus $W(CO)_6$ und $K(C_5H_4CH_3)$ in THF unter Rückfluss. Die Reaktion ist nach ca. 3 Tagen beendet. Ausfällen von $\{(C_5H_4CH_3)(CO)_3W\}K$ durch Zutropfen der Lösung unter Rühren in Pentan (Pentan/THF 3/1). $(C_5H_4CH_3)(CO)_3WH$ wird durch Zugabe von Eisessig (unter N_2 destilliert) zur Lösung des Kaliumsalzes in THF erhalten. Abziehen des Lösungsmittels und mehrfache Extraktion des Rückstandes mit Et_2O ergibt nach Abdampfen des Extraktionsmittels (bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum) das flüssige, gelbe Methylcyclopentadienylhydrid. Weitere Reinigung erfolgt durch Ausfrieren aus Pentan bei $-78^\circ C$ (Schmpkt. $\sim 30^\circ C$).

$(\eta^5-C_9H_7)(CO)_3WH$ (Ic). Ic wird, entsprechend Ib, aus $W(CO)_6$ und $K[C_9H_7]$ dargestellt [54]. Nach Sublimation ($55^\circ C/10^{-3}$ Torr) erhält man gelbe Nadeln von Ic.

$(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2P(OC_2H_5)_3MoH$ (II). Die Darstellung von II erfolgt analog zu der von Ik (s. Tab. 1).

Spektroskopischer Nachweis der η^1 -(α -Aminovinyl-)Komplexe(IIIb—III d)

IIIb ist 1H -NMR-spektroskopisch nachweisbar bei der Umsetzung von Ih mit IIf in C_6D_6 . Hinweise auf eine η^1 -(α -Aminovinyl-)Zwischenstufe ergibt die IR-spektroskopische Kontrolle der Umsetzung von Ik und II mit IIf zu VIa und VIg.

Allgemeine Darstellung der Acryloyl-Komplexe (IV)

Alle Acryloyl-Komplexe (IVa—IVq) aus den Tricarbonylhydriden Ia—Ic und Ie werden wie folgt erhalten:

Zur auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung des Inamins II in Tetrahydrofuran oder Diethylether (IVg in Pentan) wird eine Lösung einer äquimolaren Menge des entsprechenden Hydrides I unter Rühren getropft, wobei sich die Reaktionslösung stets sofort rot färbt. Die Verbindungen IVd—IVg, die bei Raumtemperatur nicht stabil sind, können in kristalliner Form nach Abziehen des Solvens bei $-78^\circ C$ und ca. 10^{-3} Torr erhalten werden; bei Erwärmen der Festsubstanzen auf Raumtemperatur ist IVd stabil, während sich IVe und IVg in ihre Folgeprodukte umwandeln. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abziehen des Lösungsmittels (10 Torr) wird das kristalline Produkt mit Pentan gewaschen und bei 10^{-3} Torr getrocknet.

Die Umsetzung des weniger reaktiven phosphitsubstituierten Hydrides Ik mit IIb und IIc erfolgt bei Raumtemperatur unter sonst gleichen Bedingungen.

Im einzelnen wurden die folgenden Umsetzungen durchgeführt:

I	+	II	→	IV
a		c		c
c		c		d
a		f		e
c		f		f
a		i		g
a		l		i
b		k		l
e		c		o
e		l		q
k		b		s
k		c		t

Allgemeine Darstellung der η^2 -Acylaminocarben-Komplexe (V)

Die Verbindungen V werden, entsprechend der Darstellung der η^3 -Acryloyl-Komplexe IV, erhalten. Abweichend hiervon muss bei Raumtemperatur gearbeitet werden. Die Verbindungen Vd und Ve werden in Benzol als Lösungsmittel dargestellt.

I	+	II	→	V
b		f		c
a		i		d
b		i		e

Darstellung von VIb. 900 mg (2.0 mmol) Vc werden in 300 ml Cyclohexan suspendiert und während 30 min auf 70°C erwärmt. Abziehen des Lösungsmittels, Extraktion des Rückstandes mit Et₂O (≈ 50 ml) und anschließendes Entfernen des Extraktionsmittels bei Raumtemperatur/10 Torr liefert ein rotes Öl, das bei Rühren mit Pentan (20 ml) bei -78°C in eine gelbe pulverige Substanz übergeht.

Darstellung von VIc. 210 mg (0.5 mmol) Ic in 5 ml Et₂O werden bei Raumtemperatur unter Rühren zu 0.1 ml (0.7 mmol) Iif in 5 ml Et₂O getropft, wobei anfänglich eine rote Farbe entsteht, die jedoch bald wieder in gelb umschlägt. Abziehen des Lösungsmittels und Rühren mit Pentan ergibt das kristalline Produkt.

Darstellung von Vid. IVh wird 30 min in Cyclohexan auf 80°C erwärmt. Abdekantieren von öligem Rückstand und Abziehen des Lösungsmittels liefert Vid als gelbe pulverige Substanz.

Darstellung von Vie. 220 mg (0.5 mmol) IVs werden in 30 ml Cyclohexan für 30 min auf 70°C erwärmt. Nach Abziehen des Solvens und des P(OMe)₃ (Raumtemperatur/10⁻³ Torr) wird der Rückstand mit 1 ml Pentan gerührt, worauf Kristallisation eintritt.

Darstellung von Vif. 900 mg (2.0 mmol) IVt werden in 70 ml Cyclohexan für 30 min bei 80°C belassen. Der nach Abdestillation des Solvens und des P(OMe)₃ zurückbleibende ölige Rückstand wird durch Rühren mit 10 ml Pentan kristallin.

Darstellung von VIh. IVr decarboxyliert bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage in CH₂Cl₂ quantitativ zu VIh, das nach Entfernen des Lösungsmittels und Rühren mit Pentan bei -78°C kristallin anfällt.

TABELLE 6
 ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN Ie, IV-XI

Verbindung	Analysen (Gef. (ber.) (%))			Massenspektren; Fragmentenonen	Schmpkt. (°C)	Farbe
	C	H	N			
IVc	C ₁₂ H ₈ O ₃ W	36.44 (37.53)	2.12 (2.10)	[(C ₉ H ₇)(CO) _n WH] ⁺ , (n = 0-3) (C ₉ H ₈) ⁺ ; (C ₉ H ₇) ⁺	61-62	gelb
IVe	C ₁₄ H ₁₅ NO ₄ W	38.52 (37.78)	3.53 (3.40)	[(C ₅ H ₅)(CO) _n W(C ₆ H ₁₀ NO)] ⁺ , (n = 0-3) (C ₆ H ₁₀ NO) ⁺	161-163	orange-gelb
IVd	C ₁₈ H ₁₇ NO ₄ W	43.52 (43.66)	3.77 (3.46)	[(C ₉ H ₇)(CO) _n W(C ₆ H ₁₀ NO)] ⁺ , (n = 0-2)	88-90	orange-gelb
IVh	C ₂₀ H ₂₁ NO ₃ W	47.47 (47.36)	4.31 (4.17)	[(C ₅ H ₅)(CO) _n W(C ₁₂ H ₁₆ N)] ⁺ , (n = 0-2); (C ₁₂ H ₁₆ N) ⁺	79-81	gelb
IVl	C ₁₈ H ₂₆ BN ₃ O ₃ W	40.30 (41.03)	5.19 (4.97)	[(C ₅ H ₅)(CO) ₃ WH] ⁺ ; (C ₁₀ H ₂₀ BN ₃) ⁺	80-82	rot
IVl	C ₁₈ H ₂₃ NO ₅ W	41.20 (41.80)	4.59 (4.48)	[(C ₆ H ₇)(CO) _n W(C ₉ H ₁₆ NO ₂)] ⁺ , (n = 0-2) (C ₉ H ₁₆ NO ₂) ⁺	64-66	rot
IVo	C ₁₄ H ₁₅ MoNO ₄	46.41 (47.07)	4.58 (4.23)	[(C ₅ H ₅)(CO) ₂ Mo(C ₆ H ₁₀ NO)] ⁺ ;	133-135	orange-gelb
IVq	C ₁₈ H ₂₆ BMoN ₃ O ₃	48.25 (49.23)	6.04 (5.97)	[(C ₅ H ₅)(CO) ₃ MoH] ⁺ ; (C ₁₀ H ₂₀ BN ₃) ⁺	68-70	rot
IVs	C ₁₆ H ₂₆ MoNO ₄ P	44.50 (43.47)	6.47 (5.96)	[(C ₅ H ₅ P(OCH ₃) ₃ (CO)Mo(C ₆ H ₁₂ N)] ⁺ [(C ₅ H ₅)(CO) _n Mo(C ₆ H ₁₂ N)] ⁺ , (n = 0-2) P(OCH ₃) ₃ ⁺ ; (C ₆ H ₁₂ N) ⁺	68-72	gelb
IVt	C ₁₆ H ₂₄ MoNO ₆ P	41.38 (42.40)	5.30 (5.34)	[(C ₆ H ₇)(CO) _n W(C ₇ H ₁₄ N)] ⁺ , (n = 0-2); (C ₇ H ₁₄ N) ⁺	85-90	gelb
Vc	C ₁₆ H ₂₁ NO ₃ W	42.32 (41.85)	4.67 (4.61)	[(C ₅ H ₅)(CO) _n W(C ₉ H ₂₀ NSi)] ⁺ , (n = 1-3); (C ₉ H ₂₀ NSi) ⁺ ; (C ₉ H ₁₉ NSi) ⁺	48-52	gelb
Vd	C ₁₇ H ₂₅ NO ₃ SiW	40.36 (40.57)	4.73 (5.00)	[(C ₆ H ₇)(CO) _n W(C ₉ H ₂₀ NSi)] ⁺ , (n = 1-3)	86-89	orange-gelb
Ve	C ₁₈ H ₂₇ NO ₃ SiW	40.71 (41.79)	4.66 (5.26)	[(C ₆ H ₇)(CO) _n W(C ₇ H ₁₄ N)] ⁺ , (n = 0-2) (C ₇ H ₁₃ N) ⁺	65-70	gelb
Vib	C ₁₅ H ₂₁ NO ₂ W	41.65 (41.78)	4.68 (4.91)	[(C ₆ H ₇)(CO) _n W(C ₇ H ₁₄ N)] ⁺ , (n = 0-2) (C ₇ H ₁₃ N) ⁺	35-38	gelb

Vlc	$C_{18}H_{21}NO_2W$	46.51 (46.27)	4.87 (4.53)	3.26 (3.00)	$[(C_5H_7)(CO)_nW(C_7H_{14}N)]^+, (n = 0-2)$ $(C_7H_{14}N)^+$	74	gelb
Vld	$C_{19}H_{21}NO_2W$	47.98 (47.62)	4.69 (4.42)	2.96 (2.92)	$[(C_5H_5)(CO)_nW(C_{12}H_{16}N)]^+, (n = 1,2);$ $(C_{12}H_{17}N)^+$	100-102	gelb
Vle	$C_{13}H_{17}MoNO_2$	44.76 (49.53)	5.47 (5.43)	4.07 (4.44)	$[(C_5H_5)(CO)_nMo(C_6H_{12}N)]^+, (n = 0-2)$ $(C_6H_{13}N)^+, (C_6H_{12}N)^+$	83- 85	gelb
Vlf	$C_{13}H_{15}MoNO_3$	46.69 (47.43)	4.86 (4.59)	4.12 (4.25)	$[(C_5H_5)(CO)_nMo(C_6H_{10}NO)]^+, (n = 0-2)$	92- 94	gelb
Vlh	$C_{16}H_{21}MoNO_4$	50.36 (49.62)	5.47 (5.46)	3.57 (3.62)	$[(C_5H_5)(CO)_nMo(C_9H_{16}NO_2)]^+, (n = 0-2)$	50- 53	gelb
Vlla	$C_{14}H_{16}BF_4NO_4W$	31.06 (31.55)	3.14 (3.03)	2.92 (2.63)		172-174	gelb
Vllb	$C_{17}H_{22}BF_4NO_5W$	34.75 (34.55)	3.75 (3.75)	2.34 (2.37)	$[(C_5H_5)(CO)_nW(C_9H_{17}NO_2)]^+, (n = 0-2);$ $(C_9H_{17}NO_2)^+$	140-142	gelb
Vllc	$C_{14}H_{16}BF_4MoNO_4$	36.79 (37.78)	3.75 (3.62)	3.01 (3.15)		129-131	gelb
Vllid	$C_{17}H_{22}BF_4MoNO_5$	41.09 (40.58)	4.49 (4.41)	2.78 (2.78)	$(C_9H_{17}NO_2)^+$	105-108	gelb
Vllie	$C_{16}H_{23}BF_4MoNO_6P$	35.65 (35.52)	4.83 (4.66)	2.51 (2.59)		103-105	gelb
Vllia	$C_{15}H_{20}BF_4NO_3W$	33.98 (33.80)	3.83 (3.78)	2.76 (2.63)		121-123	gelb
Vllib	$C_{15}H_{20}BF_4MoNO_3$	40.77 (40.48)	5.10 (4.53)	3.62 (3.15)		90	gelb
IXa	$C_{15}H_{20}BF_4NO_3W$	34.96 (35.80)	3.76 (3.86)	2.78 (2.63)		110	gelb
IXc	$C_{17}H_{24}BF_4NO_3W$	33.80 (36.39)	4.22 (4.31)	2.41 (2.50)	$[(C_5H_5)(CO)_nW(C_{10}H_{19}NO)]^+, (n = 2,1,0)$	60	gelb
X	$C_{16}H_{21}NO_4W$	40.12 (40.44)	4.73 (4.45)	3.05 ^a (2.95)	$[(C_5H_5)(CO)_nW(C_9H_{16}NO_2)]^+, (n = 0-2);$ $(C_9H_{17}NO_2)^+$	78- 80	gelb
Xla	$C_{20}H_{21}NO_3SW$	45.28 (44.54)	4.10 (3.92)	2.49 ^b (2.60)	$[(C_5H_5)(CO)_nW(C_{12}H_{16}NS)]^+, (n = 0-3);$ $(C_{12}H_{16}NS)^+$	104-107	gelb
Xlb	$C_{20}H_{21}MoNO_3S$	53.13 (53.20)	5.04 (4.72)	3.08 (3.10)	$[(C_5H_5)(CO)_nMo(C_{12}H_{16}NS)]^+, (n = 0-3);$ $(C_{12}H_{16}NS)^+$	93- 95	gelb

^a Molmasse gef.: 475 osmometrisch in $CHCl_3$; ber.: 475.2. ^b Gef.: 0.972; S. 6.01. Ber.: 0.890; S. 6.95%. Molmasse gef.: 570 osmometrisch in Aceton; ber.: 539.3.

Allgemeine Darstellung der kationischen Aminocarbene (VII)

Eine Lösung von IVc, IVo und IVt in CH_2Cl_2 (-78°C) bzw. IVk und IVr in THF (Raumtemperatur) wird mit der äquivalenten Menge einer 54%igen etherischen HBF_4 -Lösung versetzt. VIIb und VIId kristallisieren sofort aus, VIIa, VIIc und VIIe werden durch Zugabe von Et_2O gefällt.

Darstellung von VIIa. 507 mg (1.5 mmol) Ia in 5 ml CH_2Cl_2 werden aus einem Tropftrichter zu 0.169 ml (1.5 mmol) IIf in 5 ml CH_2Cl_2 (-78°C) unter Rühren getropft. Die entstandene orangefarbene Lösung von IVe wird mit der äquivalenten Menge (0.2 ml) der 54%igen HBF_4 in Et_2O versetzt, worauf die Farbe von rot nach gelb umschlägt. Die Lösungsmittel werden bei $-78^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr abgezogen und der Rückstand mit 3×10 ml Et_2O (-78°C) gewaschen. Gelbe feinkristalline Verbindung.

Darstellung von VIIb. 700 mg (2.0 mmol) IVp werden in 2 ml THF gelöst und mit 0.25 ml (2.0 mmol) HBF_4 -Lösung versetzt. Abziehen des Lösungsmittels ergibt einen öligen Rückstand, der nach Aufnehmen in 5 ml CH_2Cl_2 durch tropfenweise Zugabe von Et_2O kristallin anfällt. Anschliessend waschen mit 3×20 ml Et_2O .

Darstellung von IXa. Zu einer Lösung von 450 mg (1.0 mmol) Vb in wenig THF wird die äquivalente Menge der etherischen HBF_4 -Lösung getropft, wobei sofort ein gelber Niederschlag ausfällt. Nach dem Abdekantieren wird dreimal mit 10 ml Et_2O gewaschen.

Darstellung von IXc. 450 mg (1.0 mmol) Vb in 30 ml CH_2Cl_2 werden mit einer Lösung von 840 mg (4.5 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 40 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 20 min wird auf ca. 25 ml eingengt und durch tropfenweise Zugabe von Et_2O ein gelber flockiger, sehr luftempfindlicher Niederschlag ausgefällt.

Darstellung von X. Stehenlassen der kristallinen Verbindung IVk oder einer Lösung von IVk in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur unter Inertgas führt unter Änderung der Farbe von rot nach gelb quantitativ zu X.

Darstellung von XIa und XIb. Eine Lösung des entsprechenden Hydrides Ia und Ie in THF wird zu einer Lösung der äquivalenten Menge an IIf in THF unter Rühren getropft. Einengen und Fällen mit Pentan ergibt das kristalline Produkt.

Zur Darstellung von IIIa, IVa, IVb, IVh, IVk, IVm, IVn, IVp, IVr, Va, Vb, VIa, VIg, und IXb siehe [1].

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten, N.A.T.O. für Reisemittel, Herrn Prof. H.D. Kaesz, Los Angeles, und Herrn Prof. E. Lindner, Tübingen, für wertvolle Diskussionen und Herrn Prof. H. Köhler, Technische Universität München, für ^{13}C -NMR-Messungen. Herrn Prof. H. Nöth, Universität München, danken wir für die Überlassung des Borylacetyls.

Literatur

- 1 I. Mitteilung: W. Beck, H. Brix und F.H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, **121** (1976) 211.
- 2 R.F. Heck, *Organotransition Metal Chemistry*, Academic Press, New York (1974) 168.

- 3 T. Mitsudo, H. Nakanishi, T. Inubushi, I. Morishima, Y. Watanabe und Y. Takegami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1976) 416;
T. Mitsudo, Y. Watanabe, H. Nakanishi, T. Inubushi und Y. Takegami, *J. Chem. Soc. Dalton* (1978) 1298;
K. Nakatsu, Y. Inai, T. Mitsudo, Y. Watanabe, H. Nakanishi und Y. Takegami, *J. Organometal. Chem.*, 159 (1978) 111;
T. Mitsudo, H. Watanabe, Y. Watanabe, N. Nitani und Y. Takegami, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 395; (1980) 429.
- 4 R.M. Laine und P.C. Ford, *J. Organometal. Chem.*, 124 (1977) 29.
- 5 W.D. Bannister, B.L. Booth, R.N. Haszeldine und P.L. Loader, *J. Chem. Soc. A* (1971) 930.
- 6 H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 800; *Angew. Chem. int. Edit.* 15 (1976) 759; *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 349; *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2862.
- 7 J.L. Davidson, M. Green, J.Z. Nyathi, C. Scott, F.G.A. Stone, A.J. Welch und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 714; *J. Chem. Soc. Dalton* (1978) 1067; M.I. Bruce, R.C.F. Gardner und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 906.
- 8 M. Bottrill und M. Green, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 820.
- 9 P.L. Watson und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2055.
- 10 J.L. Davidson, M. Shirallian, L. Manojlovic-Muir und K.W. Muir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 30; J.L. Davidson, *ibid.*, (1979) 597.
- 11 J.E. Guerschais, F. Le Floch-Perennon, F.Y. Pettillon, A.N. Keith, L. Manojlovic-Muir, K.W. Muir und D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1979) 410;
F.Y. Pettillon, F. Le Floch-Perennon, J.E. Guerschais, D.W. Sharp, L. Manojlovic-Muir und K.W. Muir, *J. Organometal. Chem.*, 202 (1980) 23.
- 12 R.B. King und C.A. Harmon, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 879;
G.G. Cash, R.C. Pettersen und R.B. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 30.
- 13 H. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 193 und dort zit. Lit.
- 14 E.O. Fischer, *Inorg. Synth.*, 7 (1963) 136.
- 15 S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 588.
- 16 P. Kalek, R. Pince, R. Poilblanc und J. Roussel, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 445.
- 17 A. Bainbridge, P.J. Craig und M. Green, *J. Chem. Soc. (A)* (1968) 2715.
- 18 P. Kalek und R. Poilblanc, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 267 (1968) 536.
- 19 L. Brandsma, *Rec. Trav. Pays-Bas*, 90 (1971) 265.
- 20 J. Ficini und C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1976) 987.
- 21 H. Nöth und H. Berger, unveröffentlicht; H. Berger, *Dissertation Universität München* 1978.
- 22 A.J. Hubert und H.G. Viehe, *J. Chem. Soc. (C)* (1968) 228.
- 23 L. Ghosez, B. Haveaux und H.G. Viehe, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 486.
- 24 S.Y. Delavarenne und H.G. Viehe, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 289.
- 25 J. Ficini und A. Dureault, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* 273 (1971) 289.
- 26 G. Seybold, *Dissertation, Universität München* (1969).
- 27 R.F. Heck, D.S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1097;
R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 651.
- 28 M.I. Bruce, B.L. Goodall und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton* (1975) 1651;
F.A. Cotton, I.D. Dammerson und B.R. Stults, *Inorg. Chim. Acta*, 17 (1976) 235.
- 29 W.O. Siegel und J.P. Collman, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2516.
- 30 R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 15.
- 31 R.P. Hughes und I. Powell, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 427.
- 32 J.A. Pople und D.P. Santry, *Mol. Phys.*, 8 (1964) 1.
- 33 E.O. Fischer und K. Fichtel; *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1200;
W. Beck und K. Schloter, *Z. Naturforsch.*, B, 33 (1978) 1214.
- 34 E.M. Baddley, B.I.L. Kilby und R.L. Richards, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) C 37.
- 35 S.F. Dyke, *The Chemistry of Enamines*, University Press, Cambridge 1973.
- 36 H. Böhme und H.G. Viehe, *Iminium Salts in Organic Chemistry*, J. Wiley, New York 1976.
- 37 K. Schorpp und W. Beck, *Z. Naturforsch.*, B, 28 (1973) 738.
- 38 R.B. King und K.C. Hodges, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2702;
R.B. King und M.S. Saran, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1018.
- 39 A.D. Redhouse und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 652.
- 40 H. Brunner, *Adv. Organometal. Chem.*, 18 (1980) 152.
- 41 J.W. Faller, B.W. Johnson und C.D. Schaeffer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1395.
- 42 J.W. Faller, C.C. Chen, M.I. Mattina und A. Jakubowski, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1973) 361.
- 43 C. Charrier, J. Collin, I.Y. Merour und I.L. Roustan, *J. Organometal. Chem.*, 162 (1978) 57.
- 44 E.W. Abel, M.M. Bhatti, K.G. Orell und V. Šik, *J. Organometal. Chem.*, 208 (1981) 195 und dort zit. Lit.

- 45 G. Mavel, *Annual Reports on NMR-Spectroscopy* 5B (1973) 49, Academic Press, London.
- 46 T.A. George und C.D. Turnipseed, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 394;
D.L. Beach und K.W. Barnett, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) C 27.
- 47 H.D. Kaesz und R.B. Saillant, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 231;
B. Kautzner, P.C. Wailes und H. Weigold, *Chem. Commun.*, (1969) 1105.
- 48 H. Brix, *Dissertation Universität München* 1977.
- 49 B.L. Booth und G. Hargreaves, *J. Chem. Soc. A* (1969) 2766.
- 50 J.W. Faller und A.S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1550; 92 (1970) 5852.
- 51 P. Kalck, R. Pince, R. Poilblanc und J. Roussel, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 445.
- 52 C. White und R.I. Mawby, *J. Chem. Soc. A* (1971) 941.
- 53 E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651.
- 54 A.N. Nesmeyanov, N.A. Ustynyuk, L.G. Makarova, St. Andre, Yu.A. Ustynyuk, L.N. Novikova und Yu.N. Luzikov, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) 45.