

Journal of Organometallic Chemistry, 434 (1992) 303–320
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22495

Synthese und stereokontrollierte Funktionalisierung von Hydridotrispyrazolylborat-Molybdän-Dien-Komplexen

Junes Ipaktschi, Arno Hartmann

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Giessen (Deutschland)

und Roland Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen (Deutschland)
 (Eingegangen den 23. August 1991)

Abstract

The synthesis of the molybdenum allyl complexes $\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-crotyl})$ (**2**), $\text{TpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-cyclohexenyl})$ (**3a**), $\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-cyclohexenyl})$ (**3b**), $\text{TpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-cycloheptenyl})$ (**4**) and $\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-cyclooctenyl})$ (**5**) is described. The cyclic complexes **3** and **4** are converted to the cationic molybdenum dien complexes $[\text{TpMo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-cyclohexadien})]^+ \text{PF}_6^-$ (**7**) upon treatment with Ph_3CPF_6 . Complexes **6** and **7** react stereoselectively from the non-metal side with a broad range of nucleophiles. The crystal structure data analysis of **4** is discussed.

Zusammenfassung

Die Synthese der Allyl-Komplexe $\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-crotyl})$ (**2**), $\text{TpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-cyclohexenyl})$ (**3a**), $\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-cyclohexenyl})$ (**3b**), $\text{TpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-cycloheptenyl})$ (**4**) und $\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-cyclooctenyl})$ (**5**) wird beschrieben. Die cyclischen Verbindungen **3** und **4** werden durch die Umsetzung mit Ph_3CPF_6 in die kationischen Dien-Komplexe $[\text{TpMo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-cyclohexadien})]^+ \text{PF}_6^-$ (**6a**), $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-cyclohexadien})]^+ \text{PF}_6^-$ (**6b**) und $[\text{TpMo}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-cycloheptadien})]^+ \text{PF}_6^-$ (**7**) überführt. Diese reagieren mit einer breiten Palette von Nucleophilen stereoselektiv von der metallabgewandten Seite. Die Kristall-Struktur-Daten von **4** werden angegeben.

Funktionalisierung der Metall- π -Komplexe ist in letzter Zeit Gegenstand intensiver Bemühungen [1,2]. Die nucleophile Addition an 1,3-Dien-Molybdän-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MoL}_2\eta^4(\text{dien})]^+$ ist ein Beispiel für diese Untersuchungen [1,3]. Zwar hat sich bei diesen Reaktionen im allgemeinen Cp^- als Ligand sehr gut bewährt, interessante und zum Teil abweichende Ergebnisse sind aber durch Einsatz anderer Liganden beobachtet worden [4,5]. In diesem Zusammenhang sind wir der Frage nachgegangen, in wieweit sich die besonders sperrigen und elektro-

Correspondence to: Dr. J. Ipaktschi, Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Giessen, Deutschland.

nenreichen Hydridotrispyrazolylborato-Liganden (Tp) oder die durch Methylgruppen substituierten Derivate (Tp*) für diese Reaktionen eignen.

Die Liganden Tp und Tp* stellen dreizählige uninegative Sechs-Elektronen-Liganden von C_{3v} -Symmetrie dar und sind formal mit dem Cyclopentadienyl-Anion (Cp) und dessen Pentamethyl-Derivat (Cp*), zu denen sie isoelektronisch sind, vergleichbar [6,7]. Dennoch existieren charakteristische sterische und elektronische Unterschiede zwischen Tp und Tp* auf der einen und Cp bzw. Cp* auf der anderen Seite [8–10]. So sind die Polypyrazolyl Systeme beispielsweise bessere Elektronendonoren als Cp-Liganden. Ferner verursachen sie am Metall-Zentrum eine oktaedrische Koordinationssphäre, während vergleichbare Cyclopentadienyl-Komplexe in der Regel eine sogenannte “four-legged piano stool”-Geometrie aufweisen [11–13]. Darüber hinaus sind die Bindungsverhältnisse bei beiden Liganden-Typen zu einem Metall-Zentrum verschieden [13]. Diese Unterschiede werden daher auch für das voneinander abweichende Reaktionsverhalten vergleichbarer Cp- oder Cp*-Komplexe auf der einen Seite und Tp- bzw. Tp*-Komplexe auf der anderen Seite verantwortlich gemacht [8–10].

Resultate und Diskussion

Darstellung der Molybdänallyl-Komplexe

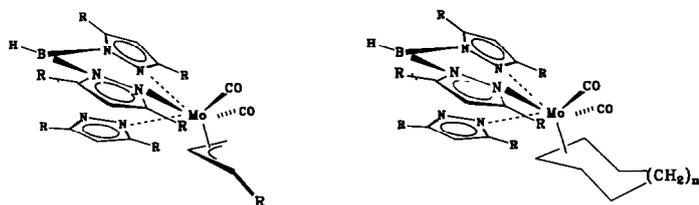
Die Allyl-Komplexe 1–5 wurden, sofern nicht bereits bekannt, in Analogie zu der Darstellung der entsprechenden Cyclopentadienylmolybdän- π -allyl-Komplexe hergestellt [14,15]. Es handelt sich dabei um gelbe, hochschmelzende Verbindungen, die selbst in polaren Lösungsmitteln wie CH_3CN oder CH_2Cl_2 nur mäßig löslich sind, wobei die Komplexe mit methylsubstituierten Polypyrazolyl-Liganden 2, 3b und 5 etwas bessere Lösungseigenschaften aufweisen.

Die Komplexe 3–5 zeigen symmetriebedingt eine 2/1 Aufspaltung der Pyrazolyl-Protonen bzw. der Protonen der Pyrazol-Methylgruppen (Komplexe 3b und 5), so daß zwei unterscheidbare Pyrazole im Tp- bzw. Tp*-Liganden vorliegen [16]. Die Unterscheidbarkeit der Pyrazolylgruppen ist sowohl im 1H -NMR als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennbar. Im Protonen-Spektrum treten die in 4 bzw. 4' Position des Pyrazolringes befindlichen H-Atome im Beispiel des Komplexes 3a in Form zweier Triplets ($\delta = 6.28$ und 6.15 ppm) auf, während Verbindung 3b zwei Singulets im Verhältnis 1/2 zeigt ($\delta = 5.74$ und 5.66 ppm).

Die Methylgruppen des Tp*-Liganden in 3- und 5-Stellung zeigen eine analoge Aufspaltung ($\delta = 2.93$ und 2.07 bzw. 2.44 und 2.32 ppm), wohingegen die Protonen des Komplexes 3a in diesen Positionen die genannte symmetrische 2/1 Aufspaltung nicht erkennen lassen ($\delta = 8.65$ – 7.20 ppm).

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe mit cyclischem Allyl-System zeigen in allen Fällen eine 2/1 Aufspaltung der C-4/C-4'-Pyrazolyl-Resonanzen ($\delta = 105$ – 108 ppm) bzw. der C-3/C-3'- und C-5/C-5'-Signale ($\delta = 134$ – 154 ppm).

Vergleicht man die Protonen-Resonanzen von 1 und 2 miteinander, so fällt auf, daß insbesondere für das zentrale Allyl-Proton an C-2 eine deutliche Verschiebungsdifferenz auftritt. Diese Differenz der Verschiebungen der Allyl-Protonen ist auf unterschiedliche Konformationen beider Komplexe in Lösung zurückzuführen. Verbindung 1 fluktuiert zwischen der Konformationen A und B [16]. Insbesondere H-2 kommt in der Konformation A dem Tp-Ligand recht nahe, was sich in einem Hochfeld-Shift für dieses Proton von $\delta = 1.43$ ppm im Vergleich zu dem entsprechenden Proton des Komplexes 2 bemerkbar macht. Verbindung 2



- 1 R = H
2 R = CH₃

- 3a R = H, n = 1
3b R = CH₃, n = 1
4 R = H, n = 2
5 R = CH₃; n = 3

hingegen nimmt aufgrund der Methyl-Substituenten in Position-3 der Pyrazolyl-Reste aus sterischen Gründen wahrscheinlich bevorzugt die Konformation **B** ein. Das zentrale Allyl-Proton ist somit weiter vom Liganden entfernt und weist daher eine Tieffeld-Lage von 5.14 ppm auf. Neben der Anordnung **B** des Allyl-Liganden bei Verbindung **2** (Hauptisomer) ist jedoch in den NMR-Spektren ein kleiner Anteil des Isomeren mit Konformation **A** erkennbar.

Die Komplexe mit cyclischem Allyl-System zeigen hingegen bei einem Vergleich der Tp- und Tp*-Komplexe keinen solchen Unterschied. Das zentrale Allyl-Proton erscheint in allen Beispielen bei etwa 3.7 ppm und ist mit der Verschiebung des zentralen Protons von Verbindung **1**, welche die Konformation **A** einnimmt, und den entsprechenden Cp-Analogen vergleichbar [3a].

Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **4**

Übereinstimmend mit den NMR-Spektroskopischen Untersuchungen zeigt die Röntgenstrukturanalyse des Allyl-Komplexes **4**, auch im Kristall, die Bevorzugung der Konformation **A**. Der Cycloheptenyl-Ring des Komplexes **4** liegt in einer "Twist-boat"-Konformation vor, wobei das zentrale Allyl-C-Atom (C-13) mit 2.407 Å den kürzesten Mo-C-Abstand aufweist.

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit *Z* = 8 Molekülen in einer Elementarzelle. Die Kristall- und Strukturdaten für **4**

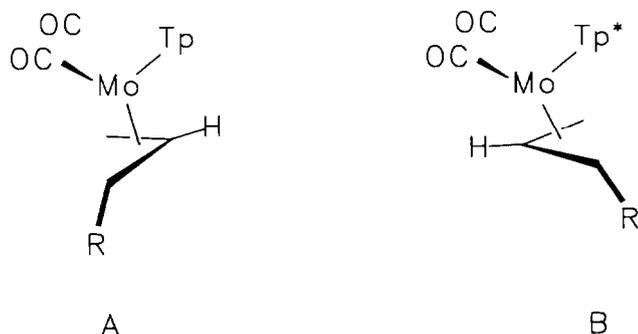


Fig. 1. Konformationen der Komplexe **1** und **2**.

Tabelle 1

Kristall- und Strukturdaten von Verbindung 4

Summenformel	$C_{18}H_{21}BMoN_6O_2$
Zelle: a (Å)	20.518(10)
b (Å)	14.130(6)
c (Å)	13 010(9)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	3772(3)
Z	8
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Lfd. Nr. in International Tables for X-ray Crystallography:	61
Meßtemperatur (K)	125
D_{ber} (g/cm ³)	1 623
Strahlung	Mo- K_{α} (Graphitmonochromator) = 0.71069 Å
2θ -Bereich (°)	$3 \leq 2\theta \leq 45$
Absorptionskorrektur	nein
Extinktionskorrektur	nein
Gesamtzahl unabhängiger Reflexe	2475
davon beobachtet	1933 [$F_o \geq 2\sigma(F)$]
R	0.048
Parameterzahl	118
Kristallgröße (mm)	$0.18 \times 0.1 \times 0.09$
μ (mm ⁻¹)	0.7

sind in Tab. 1, die Bindungslängen in Tab. 2 und die wichtigsten Bindungswinkel in Tab. 3 zusammengestellt. Ein schematisches Strukturmodell für 4 ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Kationisierung der Allyl-Systeme

Die Molybdän-Komplexe 3 bzw. 4 ließen sich durch die Umsetzung mit Trityliumhexafluorophosphat durch Hydridabstraktion glatt in die kationischen Dien-Komplexe 6 und 7 überführen. IR-spektroskopische Kontrolle zeigte im Fall der Verbindungen 3 und 4 nach etwa 30 min Reaktionszeit bei 0 bis -20°C eine Verschiebung der charakteristischen Carbonylschwingungsbanden von ca. 1950 und 1860 cm^{-1} nach 2020 und 1950 cm^{-1} .

Eine Hydridabspaltung an dem offenkettigen Allyl-Komplex 2 gelang nicht. IR-spektroskopische Reaktionsüberwachung zeigte zwar das Auftreten einer neuen Bande bei etwa 2020 cm^{-1} an. Sie ist jedoch von sehr geringer Intensität. Ebenso zeigte der Molybdäncyclooctenyl-Komplex 5 keinerlei Reaktionsbereitschaft gegenüber Trityliumhexafluorophosphat [17].

Funktionalisierung der Dien-Komplexe 6 und 7 durch Addition von Nucleophilen

Die kationischen Molybdändienyl-Komplexe 6 und 7 weisen eine hohe Reaktivität gegenüber nucleophilen Reagenzien auf. Diese Additionen verlaufen mit einer gewissen Stereoselektivität.

Alle Reaktionen konnten mit Ausbeuten über 70% durchgeführt werden. Die substituierten Allyl-Komplexe 8, 9 und 10 stellen gelbe, kristalline Substanzen dar,

Tabelle 2

Bindungslängen von Verbindung 4 (Å) (Standardabweichung in Klammern)

Mo–N(1)	2.129(5)	Mo–N(3)	2.347(5)
Mo–N(5)	2.334(5)	Mo–C(10)	1.964(6)
Mo–C(11)	1.773(6)	Mo–C(12)	2.454(7)
Mo–C(13)	2.407(7)	Mo–C(14)	2.507(7)
B–N(2)	1.473(9)	B–N(4)	1.592(11)
B–N(6)	1.549(10)	N(1)–N(2)	1.376(7)
N(1)–C(1)	1.270(8)	N(2)–C(3)	1.270(8)
N(3)–N(4)	1.392(7)	N(3)–C(4)	1.372(9)
N(4)–C(6)	1.372(8)	N(5)–N(6)	1.355(7)
N(5)–C(7)	1.361(9)	N(6)–C(9)	1.432(9)
O(1)–C(10)	1.202(8)	O(2)–C(11)	1.118(8)
C(1)–C(2)	1.353(9)	C(2)–C(3)	1.335(9)
C(4)–C(5)	1.394(8)	C(5)–C(6)	1.428(10)
C(7)–C(8)	1.457(10)	C(8)–C(9)	1.345(9)
C(12)–C(13)	1.388(9)	C(12)–C(18)	1.516(8)
C(13)–C(14)	1.304(8)	C(14)–C(15)	1.476(9)
C(15)–C(16)	1.549(9)	C(16)–C(17)	1.450(9)
C(17)–C(18)	1.473(9)		

die weit bessere Lösungseigenschaften aufweisen als ihre unsubstituierten Derivate **3a**, **3b** oder **4**. Sie sind bei Raumtemperatur über Monate hinweg haltbar.

Der Ablauf der Reaktion kann anhand IR-spektroskopischer Analyse verfolgt werden, besitzen doch die substituierten Allyl-Systeme **8–10** ähnliche Carbonylabsorptionsfrequenzen wie ihre unsubstituierten Vertreter **3** und **4** und unterscheiden sich daher charakteristisch von den Dien-Komplexen, deren Carbonylabsorptionen um *ca.* 100 cm⁻¹ höher liegen.

Umsetzung der Dien-Komplexe 6a, 6b und 7 mit Grignard- sowie Organolithium-Reagenzien bzw. mit Allyltrimethylsilan

Neben Magnesiumbromid wurden die entsprechenden Ethyl- und Allyl-Grignard-Reagenzien eingesetzt. In allen Beispielen konnten nach Optimierung der Reaktionsbedingungen Ausbeuten von über 70% erzielt werden.

So zeigte sich, daß eine Umsetzung der kationischen Komplexe **6a**, **6b** und **7** in Form von Suspensionen in THF bei –20°C mit den separat hergestellten Grignard-Reagenzien (3 Äquivalente), nur Ausbeuten von etwa 50% an Additionsprodukten lieferte. Diese Probleme konnten durch Verwendung von CH₂Cl₂ als Lösungsmittel umgangen werden. Die Ausbeuten der vergleichbaren Experimente steigerten sich um mindestens 20%, wobei lediglich die kationischen Komplexe in Dichlormethan vorgelegt wurden, während die Grignard-Reagenzien in Diethylether oder THF der Molybdändienyl-Komplex-Suspension zugeführt wurden. In allen Beispielen wurde nur eine Verbindung erhalten. Die Addition der Nucleophile verläuft damit stereoselektiv.

Als Vergleich zu der Addition von Grignard-Reagenzien wurden die kationischen Dien-Komplexe **6a** und **6b** mit Methylolithium und Ethyllithium umgesetzt. In allen Fällen lagen die Ausbeuten, verglichen mit den Grignard-Additionen, deutlich niedriger.

Auch die Reaktion des Dienyl-Komplexes **6b** oder **7** in Dichlormethan bei 0°C mit einem Überschuß des Allylsilans in Gegenwart von Tetra-*n*-butylammonium-

Tabelle 3

Bindungswinkel von Verbindung 4 (°) (Standardabweichung in Klammern)

N(1)–Mo–N(3)	82.9(2)	N(1)–Mo–N(5)	74.6(2)
N(3)–Mo–N(5)	83.7(2)	N(1)–Mo–C(10)	91.7(2)
N(3)–Mo–C(10)	170.3(2)	N(5)–Mo–C(10)	87.1(2)
N(1)–Mo–C(11)	156.2(3)	N(3)–Mo–C(11)	103.9(2)
N(5)–Mo–C(11)	83.4(3)	C(10)–Mo–C(11)	78.0(3)
N(1)–Mo–C(12)	87.5(2)	N(3)–Mo–C(12)	107.9(2)
N(5)–Mo–C(12)	157.5(2)	C(10)–Mo–C(12)	79.8(2)
C(11)–Mo–C(12)	111.2(3)	N(1)–Mo–C(13)	102.3(2)
N(3)–Mo–C(13)	80.4(2)	N(5)–Mo–C(13)	164.0(2)
C(10)–Mo–C(13)	108.7(2)	C(11)–Mo–C(13)	101.3(3)
C(12)–Mo–C(13)	33.2(2)	N(1)–Mo–C(14)	132.4(2)
N(3)–Mo–C(14)	81.5(2)	N(5)–Mo–C(14)	146.6(2)
C(10)–Mo–C(14)	107.9(2)	C(11)–Mo–C(14)	71.4(3)
C(12)–Mo–C(14)	55.8(2)	C(13)–Mo–C(14)	30.7(2)
N(2)–B–N(4)	104.8(6)	N(2)–B–N(6)	105.8(5)
N(4)–B–N(6)	116.0(5)	Mo–N(1)–N(2)	121.8(4)
Mo–N(1)–C(1)	129.0(4)	N(2)–N(1)–C(1)	109.3(5)
B–N(2)–N(1)	123.9(5)	B–N(2)–C(3)	126.1(6)
N(1)–N(2)–C(3)	108.6(5)	Mo–N(3)–N(4)	116.3(4)
Mo–N(3)–C(4)	135.6(4)	N(4)–N(3)–C(4)	108.0(5)
B–N(4)–N(3)	122.9(5)	B–N(4)–C(6)	130.7(5)
N(3)–N(4)–C(6)	106.4(5)	Mo–N(5)–N(6)	125.4(4)
Mo–N(5)–C(7)	132.9(4)	N(6)–N(5)–C(7)	101.7(5)
B–N(6)–N(5)	114.5(5)	B–N(6)–C(9)	134.2(5)
N(5)–N(6)–C(9)	111.3(5)	N(1)–C(1)–C(2)	105.6(6)
C(1)–C(2)–C(3)	109.8(6)	N(2)–C(3)–C(2)	106.7(6)
N(3)–C(4)–C(5)	111.6(6)	C(4)–C(5)–C(6)	102.6(6)
N(4)–C(6)–C(5)	111.5(5)	N(5)–C(7)–C(8)	116.3(5)
C(7)–C(8)–C(9)	100.3(6)	N(6)–C(9)–C(8)	110.4(6)
Mo–C(10)–O(1)	177.1(5)	Mo–C(11)–O(2)	172.6(6)
Mo–C(12)–C(13)	71.6(4)	Mo–C(12)–C(18)	125.8(5)
C(13)–C(12)–C(18)	128.6(6)	Mo–C(13)–C(12)	75.3(4)
Mo–C(13)–C(14)	78.9(5)	C(12)–C(13)–C(14)	119.1(6)
Mo–C(14)–C(13)	70.4(4)	Mo–C(14)–C(15)	122.1(5)
C(13)–C(14)–C(15)	125.0(6)	C(14)–C(15)–C(16)	119.3(6)
C(15)–C(16)–C(17)	108.2(6)	C(16)–C(17)–C(18)	108.7(6)
C(12)–C(18)–C(17)	118.8(5)		

fluorid zu den Reaktionsprodukten **9b** und **10a**, verlief im Vergleich zu den Grignard-Additionen mit etwa 20% weniger Ausbeute.

Umsetzung von **6a**, **6b** und **7** mit "weichen" Carbanionen und Cyanid-Ion

Ausgehend von Malonsäuredinitril, Malonsäurediethylester, Pentandion-2,4, oder Acetessigester wurden mittels Natriumhydrid oder n-Butyllithium die entsprechenden Carbanionen erzeugt und mit den kationischen Dien-Komplexen **6a**, **6b** oder **7** bei –20°C umgesetzt. Nach 1.5–3 h konnten die Produkte **8a**, **8b**, **9a**, **10b** und **10c** mit Ausbeuten größer als 70% isoliert werden.

Die NMR-spektroskopischen Analysen ergaben für die Verbindungen **8a**, **8b**, **10b** und **10c** mit unsubstituiertem Tp-Liganden, die erwarteten Pyrazolyl-Protonen-Resonanzen im Bereich von 7.1–8.8 ppm für die H-Atome in 3- und 5-Posi-

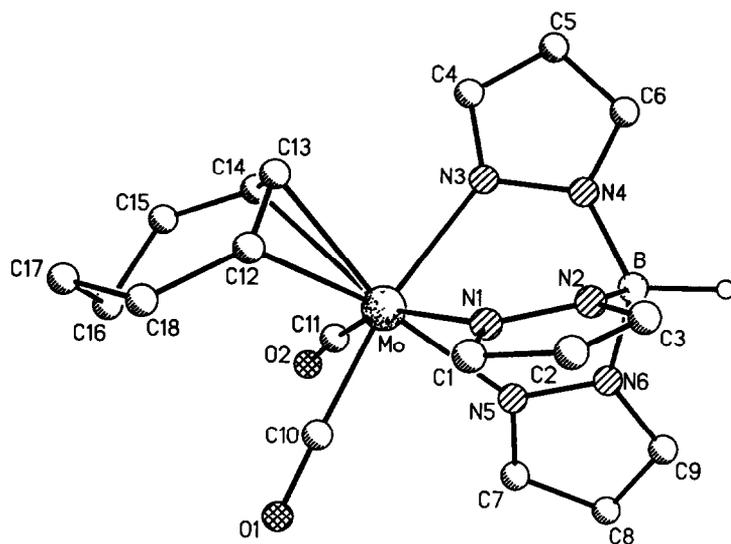
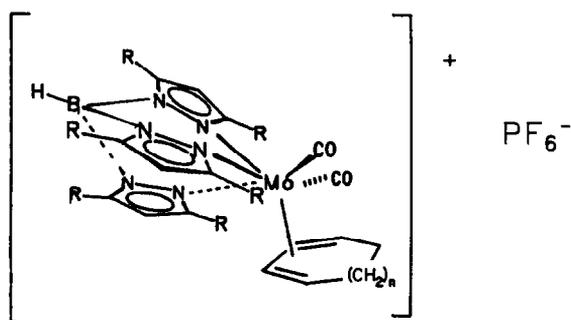


Fig. 2. Molekülstruktur des Komplexes 4.

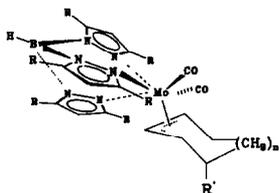
tion, bzw. zwischen 6.0–6.5 ppm für die Protonen in 4-Position. Der Tp*-Ligand des Allyl-Komplexes **9a** zeigt für die H-Atome in Position 4 ebenfalls Verschiebungen von 6.0–6.5 ppm, während die Methylsubstituenten in 3- und 5-Stellung an den Pyrazolen als Singulets bei 2.0–3.0 ppm auftreten. Die ^{13}C -Resonanzen der Pyrazolyl-Gruppen der Tp- bzw. Tp*-Liganden sind alle unterscheidbar, wobei die Ring-Kohlenstoffe in zwei Signalgruppen zu beobachten sind und unabhängig davon, ob ein Tp- oder Tp*-Komplex betrachtet wird, ähnliche Verschiebungen besitzen. C-3- und C-5-Resonanzen treten im Bereich von 134 bis 154 ppm auf,



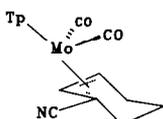
während die etwas hochfeldverschobenen C-4-Signale bei 105–108 ppm erscheinen. Der Tp*-Ligand zeigt darüber hinaus eine zusätzliche aus Singulett bestehende Signalgruppe zwischen 12 und 20 ppm, die den Methyl-Substituenten in 3- und 5-Stellung zuzuordnen ist.

Auch die nucleophile Addition des Cyanid-Ions an **6a** in Acetonitril verlief vollständig. Allerdings zeigte die spektroskopische Analyse des Produktes neben dem Komplex **8d** ein zweites Isomeres **11** im Verhältnis 3/1 an. Behandelt man **8d** nach HPLC-Abtrennung mit KOH-Lösung, so findet man wieder eine teilweise Isomerisierung, die jedoch nur etwa zu maximal 30% stattfindet. In Tabelle 4 sind einige charakteristische Daten der substituierten Allyl-Komplexe **8–10** aufgelistet.

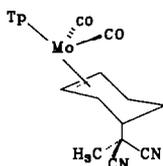
Die Verbindung **8b** läßt sich mit 90% Ausbeute durch die Umsetzung mit $^n\text{BuLi}$ bei -78°C und anschließende Alkylierung mit Methylodid in Verbindung **12** überführen.



8 R = H; n = 1	9 R = CH ₃ ; n = 1	10 : R = H, n = 2
a R' = CH(CO ₂ Et) ₂	a R' = CH(CO ₂ Et) ₂	a. R' = CH ₂ CH=CH ₂
b. R' = CH(CN) ₂	b. R' = CH ₂ CH=CH ₂	b R' = CH(COCH ₃) ₂
c R' = CH ₃	c R' = CH ₂ CH ₃	c R' = CH(COCH ₃)(CO ₂ Et)
d R' = CN		



11



12

Stereochemie des nucleophilen Angriffs

Die Addition von Nucleophilen an kationische Dien-Systeme erfolgt von der dem Metall abgewandten β -Seite. Die in Fig. 3 schematisierte Anordnung des Cyclohexenyl-Metall-Fragmentes gibt die Bezeichnung der Ringprotonen wieder, wobei die α -Protonen dem Metall zugewandt, die β -Protonen dem Metall abgewandt sind.

Besonders aufschlußreich für die stereochemische Betrachtung der nucleophilen Addition an die Dien-Komplexe **6a** oder **6b** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes sind die Resonanzen der C-5-Protonen, denn je nachdem, ob der nucleophile Angriff von der Metall-Seite (Ersatz von H-4 α) oder von der dem Metall abgewandten Seite (Ersatz von H-4 β) erfolgt, findet man eine charakteristische Änderung des Kopplungsmusters von H-5 α und H-5 β . Zudem sind die

Tabelle 4

Aufstellung der substituierten Allyl-Komplexe 8–10 mit einigen charakteristischen Daten

Verbindung	Nucleophil	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	IR: $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})
8a	$\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2^-$	94	169–171	1940, 1875, 1750, 1730
8b	$\text{HC}(\text{CN})_2^-$	83	215–217	1945, 1860
8c	CH_3^-	83	242–243	1930, 1840
8d	CN^-	77	238–239	1945, 1870
9a	$\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_2^-$	91	172–174	1930, 1840, 1750, 1740
9b	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$	74	155–158	1925, 1835
9c	C_2H_5^-	81	201–203	1935, 1845
10a	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$	79	166–167	1930, 1835
10b	$\text{HC}(\text{COCH}_3)_2^-$	79	208–209	1930, 1825, 1730, 1700
10c	$\text{HC} \begin{matrix} \text{COOMe} \\ \text{COOEt} \end{matrix}^-$	72	149–150	1930, 1830, 1740, 1710

Signale der Protonen an C-5 deutlich unterscheidbar, da sie in der Regel durch den Einfluß des Metall-Zentrums um 0.4–0.8 ppm separiert sind, wobei H-5 α bei höherem Feld erscheint als H-5 β [18].

Betrachtet man die ^1H -NMR-Spektren der substituierten Komplexe 8 und 9, so ist das Fehlen der H-4 β -Signale evident. Eine Analyse der H-5 α - und H-5 β -Resonanzen zeigt ebenfalls die fehlende Kopplung zu dem axialen H(β)-Wasserstoff an C-4 des Cyclohexenylringes, so daß eindeutig feststeht, daß dieses Proton durch das Nucleophil ersetzt wurde.

Die stereochemische Zuordnung der nucleophilen Addition am Cycloheptenyl-System 4 erfolgt aus den charakteristischen Kopplungen der Allyl-Protonen an C-1 und C-3 des Reaktionsproduktes. Betrachtet man die beiden Allyl-H-Atome an C-1 und C-3 in Fig. 4 und deren mögliche vicinale Kopplungen zu den Nach-

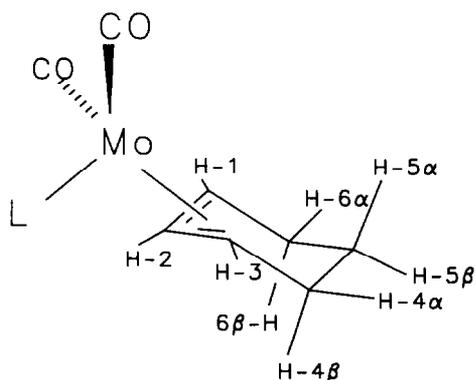


Fig. 3. Schematisierung des Cyclohexenyl-Gerüsts zur Darstellung der relativen Protonen-Positionen.

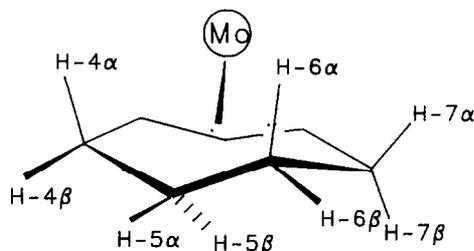


Fig. 4. Schematische Darstellung der "Twist-boat"-Konformation des Cycloheptenyl-Systems.

barprotonen, so ergeben sich die in Tab. 5 aufgeführten erwarteten Kopplungen aus der Karplus-Beziehung. Die experimentell beobachteten Daten sind den theoretischen Werten in dieser Tabelle gegenüber gestellt.

Die Zuordnung von H-1 und H-3 ergibt sich direkt aus den möglichen Kopplungen, denn H-1 besitzt zwei beobachtbare Kopplungen ($^3J \approx 4$ Hz) zu den H-Atomen an C-7 und eine Kopplung zu dem Allyl-Proton an C-2 ($^3J = 8.8$ Hz) und ist daher mit dem Signal bei 4.65 ppm in Verbindung **10a** bzw. 4.70 ppm bei **10b** vereinbar, während H-3 (**10a**: $\delta = 4.55$ ppm; **10b**: $\delta = 4.25$ ppm) eine Kopplung zu H-2 ($^3J = 8.8$ Hz) und eine weitere Kopplung zu dem verbleibenden H an C-4 besitzt, die jedoch, aufgrund eines Diederwinkels von nahezu 90° 0 Hz beträgt und daher nicht auftritt. H-3 erscheint daher als Dublett.

Gleichzeitig ergibt sich aus diesen Beobachtungen, daß der nucleophile Angriff des Substituenten in der pseudo-equatorialen Position an C-4, also entgegengesetzt zum Metall, stattgefunden haben muß, denn ein Proton in dieser Stellung würde zu einer weiteren Kopplung mit H-3 führen (Diederwinkel von H-3/H-4 β $\approx 30^\circ$, d.h. $^3J \approx 5-7$ Hz), so daß dem Signal bei 4.55 ppm von **10a** bzw. bei 4.25 ppm in Verbindung **10b** eine höhere Multiplizität als die eines Dubletts zukäme.

Tabelle 5

Gegenüberstellung der erwarteten und experimentell beobachteten vicinalen Kopplungen der Allylprotonen H-1 und H-3 der Verbindungen **10a** und **10b**

Proton	Kopplungen (Diederwinkel)	Kopplungskonstanten (HZ)		
		erwartet	beobachtet	
			10a	10b
H-1	zu H-7 α (40°)	3-5	4	4
	zu H-7 β (130°)	3-4	4	4
	zu H-2	> 7	8	8
H-3	zu H-4 α (90°)	0	0	0
	zu H-4 β (30°)	5-7	fehlt	fehlt
	zu H-2	7-10	8.8	9.3

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Angaben: siehe [7].

Darstellung der Molybdänallyl-Komplexe

Darstellung Molybdänallyl-Komplexe **1** und **3a** erfolgte nach den bekannten Methoden [14,19].

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Hydridotrispyrazolylboratomolybdändicarbonyl- η^3 -allyl-Komplexen

2.70 g (0.05 mol) Kaliumborhydrid werden zusammen mit 10.21 g Pyrazol (0.15 mol) in 150 ml Dimethylacetamid gelöst und 3 h zum Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemperatur fügt man 13.2 g (0.05 mol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ hinzu und erhitzt erneut über eine Zeitdauer von 3 h unter Rückfluß. Anschließend wird der Heizvorgang abgebrochen und das gewünschte Allylbromid bei Raumtemperatur im dreifachen Überschuß (ca. 0.15 mol) tropfenweise zugefügt. Nach beendeter Zugabe erfolgt erneutes Kochen am Rückfluß, wobei die Reaktion nach 2 h beendet ist. Zur Isolierung des Produkts wird die Reaktionsmischung in 400 ml, mit NaCl gesättigtes Eiswasser, eingegossen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich hierbei als ockerfarbener Feststoff ab. Nach Waschen mit wenig Methanol wird das Rohprodukt getrocknet und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Eine zusätzliche Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 , sauer/ CH_2Cl_2) in kleinen Portionen (120 g Al_2O_3 , 1 g Produkt).

η^3 -Allylhydridotrispyrazolylboratomolybdändicarbonyl (**1**) [14]. Gelbe Kristalle, Schmp. 252–253°C (Lit.: 250–252°C [14]) Ausbeute: 68%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8.70–7.43 (m, 6H, H-3 und H-5 pz); 6.35–6.03 (m, 3H, H-4 pz); 3.81–3.71 (m, 1H, H-2 Allyl); 3.61 (d, 2H, $^3J = 6.5$ Hz, H-1 *syn* und H-3 *syn* Allyl); 1.49 (d, 2H, $^3J = 9.7$ Hz, H-1 *anti* und H-3 *anti* Allyl). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 227.46 (2C, C=O); 147.57, 141.80, 135.73, 134.50 (6C, C-3 und C-5 pz); 105.28 (C-4 pz, verbreitert), 73.88 (C-2 Allyl), 58.66 (C-1 und C-3 Allyl). IR (KBr): ν (cm^{-1}) 2450 (BH); 1935 und 1850 (C=O). Gef.: C, 41.38; H, 3.51; N, 20.48. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{BMoN}_6\text{O}_2$ (406.06) ber.: C, 41.41; H, 3.72; N, 20.70%.

η^3 -Cyclohexenylhydridotrispyrazolylboratomolybdändicarbonyl (**3a**). Gelbe Kristalle, Schmp. 300–302°C, Ausbeute: 69%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8.60–7.25 (m, 6H, H-3 und H-5 pz); 6.28 (t, 1H, $^3J = 2.0$ Hz, H-4' pz); 6.15 (t, 2H, $^3J = 2.0$ Hz, H-4 pz); 4.39–4.20 (m, 2H, H-1 und H-3 Allyl); 3.70 (t, $^3J = 7.6$ Hz, H-2 Allyl); 2.24–2.13 (m, 2H, H-4 β , H-6 β); 2.07–1.97 (m, 2H, H-4 α , H-6 α); 1.11 (td, 1H, $^3J = 7$, $^2J = 14$ Hz H-5 β); 0.43 (ttd, 1H, $^3J = 12$ und 7 , $^2J = 14$ Hz, H-5 α). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 226.68 (q, 2C, C=O); 147.23, 141.63, 135.88, 134.21 (t, 6C, C-3 und C-5 pz); 105.78, 105.12 (t, 3C, C-4 pz); 71.97 (t, 2C, C-1 und C-3 Allyl); 67.89 (t, 1C, C-2 Allyl); 23.22 (s, 2C, C-4 und C-6); 19.47 (s, 1C, C-5). IR (KBr): ν (cm^{-1}) 2495 (BH); 1925 und 1835 (C=O). Gef.: C, 45.70; H, 4.11; N, 19.04. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{BMoN}_6\text{O}_2$ (446.13) ber.: C, 45.77; H, 4.29; N, 18.84%.

η^3 -Cycloheptenylhydridotrispyrazolylboratomolybdändicarbonyl (**4**). Gelbe Kristalle, Schmp. 286–287°C, Ausbeute: 86%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8.63–7.49 (m, 6H, H-3 und H-5 pz); 6.26 (t, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4' pz); 6.17 (t, 2H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4 pz); 4.72–4.65 (m, 2H, H-1 und H-3 Allyl); 3.62 (t, 1H, $^3J = 8.6$ Hz, H-2 Allyl); 2.75–2.54 (m, 4H, H-4 α,β und H-7 α,β); 1.32–1.18 (m, 2H, H-5 β und H-6 β); 1.07–0.95 (m, 2H, H-5 α und H-6 α). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm)

229.47 (q, 2C, C=O); 147.50, 141.76, 135.91, 134.17 (t, 6C, C-3 und C-5 pz); 105.72, 105.20 (t, 3C, C-4 pz); 80.65 (t, 2C, C-1 und C-3 Allyl); 74.72 (t, 1C, C-2 Allyl); 31.96 (s, 2C, C-4 und C-7); 26.49 (s, 2C, C-5 und C-6). IR (KBr): ν (cm^{-1}) 2480 (BH); 1920 und 1825 (C=O). Gef.: C, 47.04; H, 4.30; N, 18.48. $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BMoN}_6\text{O}_2$ (460.15) ber.: C, 46.98; H, 4.60; N, 18.26%.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Hydridotris-(3,5-dimethylpyrazolyl)-boratomolybdändicarbonyl- η^3 -allyl-Komplexen

10.0 g Mo (CO)₆ in 40 ml Acetonitril werden ca. 3 h zum Rückfluß erhitzt, nach der Zugabe des gewünschten Allylbromids (1.5 eq.) fällt bereits nach einigen Minuten ein Komplex der Zusammensetzung [(CH₃CN)₂Mo(CO)₂- η^3 -allyl]Br, in Form eines gelben kristallinen Niederschlages aus. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt abgesaugt und mit wenig Acetonitril gewaschen.

Zur Darstellung der Allyl-Komplexe **2**, **3b** und **5** werden 0.025 mol [(CH₃CN)₂Mo(CO)₂- η^3 -allyl]Br mit 8.8 g (0.026 mol) K[(Pz*)₃BH] in 50 ml Acetonitril suspendiert und über einen Zeitraum von 3–4 h bei einer Temperatur von 60–70°C gerührt. Nach Verdünnen mit 300 ml Wasser und 2 ml konz. HCl wird das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das Rohprodukt mit etwas Methanol digeriert und zur weiteren Reinigung in kleinen Mengen an Al₂O₃/sauer mit CH₂Cl₂ chromatographiert.

η^3 -Crotlylhydridotris-(3,5-dimethylpyrazolyl)-boratomolybdändicarbonyl (**2**). Haupt-Konformer: gelber Feststoff, Schmp. = 236–237°C, Ausbeute: 68%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 5.82 (s, H-4 pz); 5.76 (s, H-4 pz); 5.73 (s, H-4 pz); 5.14 (ddd, ³J = 10.0, 9.8 und 6.9 Hz, H-2 Allyl); 2.67 (d, ³J = 6.3 Hz, H-1 *syn* Allyl); 2.15 (d, 3H, ³J = 6.0 Hz, CH₃); 2.40, 2.37, 2.36, 2.21, 1.97 (s, 18H, CH₃ pz); 1.95 (m, H-1 *anti* Allyl); 1.21 (d, ³J = 6.5 Hz, H-1 *anti* Allyl). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 234.45 (q, C=O); 234.03 (q, C=O); 152.12, 151.16, 150.42, 145.05, 144.33, 144.17 (t, 6C, C-3 und C-5 pz); 107.34, 106.98, 106.78 (t, 3C, C-4 pz); 88.97, 68.04, 64.75 (t, 3C, C-1, C-2, C-3 Allyl); 20.10 (p, CH₃ Allyl); 15.41, 14.73, 14.23, 13.04, 12.91, 12.83 (p, 6C, CH₃ pz). ¹³C-NMR-Daten des zweiten Konformeren: δ = 232.28; 228.18; 153.96; 152.64; 152.30; 144.99; 143.19; 108.15; 107.79; 106.62, 82.45; 73.42; 63.73; 29.71; 16.14; 15.86; 15.66; 15.14; 12.80. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 2540 (BH); 1930 und 1820 (C=O). Gef.: C, 49.78; H, 5.76; N, 16.56. $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{BMoN}_6\text{O}_2$ (504.25) ber.: C, 50.02; H, 5.76; N, 16.67%.

η^3 -Cyclohexenylhydridotris-(3,5-dimethylpyrazolyl)-boratomolybdändicarbonyl (**3b**). Gelbe Kristalle, Schmp. = 238–240°C, Ausbeute: 74%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 5.76 (s, 2H, H-4 pz); 5.69 (s, 1H, H-4' pz); 4.27–4.20 (m, 2H, H-1 und H-3 Allyl); 3.57 (t, 1H, ³J = 7.4 Hz, H-2 Allyl); 2.92 (s, 3H, CH₃ pz); 2.44 (s, 6H, CH₃ pz); 2.32 (s, 6H, CH₃ pz); 2.03 (s, 3H, CH₃ pz); 2.18–1.93 (m, 4H, H-4 α , β und H-6 α , β); 1.03 (td, 1H, ³J = 7, ²J = 14 Hz, H-5 β); 0.40 (ttd, 1H, ³J = 12.7, ²J = 14 Hz, H-5 α). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 227.89 (q, 2C, C=O); 153.47, 152.62, 145.76, 143.03 (s, 6C, C-3 und C-5 pz); 108.04, 105.91 (t, 1C, C-4 pz); 75.85 (t, 2C, C-1 und C-3 Allyl); 69.31 (t, 1C, C-2 Allyl); 22.40 (s, 2C, C-4 und C-6); 18.86 (s, 1C, C-5); 16.18, 15.51, 12.85, 12.80 (p, 6C, CH₃ pz). IR (KI): ν (cm^{-1}) 2560 (BH); 1920 und 1830 (C=O). Gef.: C, 52.23; H, 5.91; N, 15.77. $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{BMoN}_6\text{O}_2$ (530.29) ber.: C, 52.10; H, 5.89; N, 15.85%.

η^3 -Cyclooctenylhydridotris-(3,5-dimethylpyrazolyl)-boratomolybdändicarbonyl (**5**). Gelber Feststoff, Schmp. = 235–236°C, Ausbeute: 73%. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ

(ppm) = 5.98 (s, 2H, H-4 pz); 5.86 (s, 1H, H-4' pz); 4.60–4.32 (m, 2H, H-1 und H-3 Allyl); 4.10 (t, 1H, $^3J = 8.0$ Hz, H-2 Allyl); 3.09, 2.70, 2.48, 2.27 (s, 18H, CH₃ pz); 2.86–2.00 (m, 4H, H-4 α,β und H-8 α,β); 1.91–1.46 (m, 6H, H-5 α,β , H-6 α,β und H-7 α,β). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ (ppm) = 230.91 (q, 2C, C=O); 154.37, 153.20, 146.42, 143.87 (q, 6C, C-3 und C-5 pz); 108.27, 106.44 (t, 3C, C-4 pz); 80.02 (t, 3C, C-1, C-2, C-3 Allyl); 32.47 (s, 2C, C-4 und C-8); 28.66 (s, 2C, C-5 und C-7); 23.90 (s, 1C, C-6); 16.56, 15.68, 12.94 (p, 6C, CH₃ pz). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2540 (BH); 1925 und 1820 (C=O). Gef.: C, 53.51; H, 6.19; N, 15.01. C₂₅H₃₅BMoN₆O₂ (558.34) ber.: C, 53.78; H, 6.32; N, 15.05%.

Kationisierung der Allyl-Systeme durch Hydridabstraktion unter Bildung von Dien-Komplexen

Zu einer Suspension von 2 mmol der Allyl-Komplexe **3** und **4** in Dichlormethan werden 800 mg (2.06 mmol) Trityliumhexafluorophosphat in fester Form bei einer Temperatur von 0°C zugegeben. IR-spektroskopische Kontrolle zeigt durch die Verlagerung der charakteristischen Carbonylschwingungen von etwa 1860 und 1950 cm⁻¹ nach 1960 und 2030 cm⁻¹ die Entstehung eines kationischen Komplexes im Fall der Verbindungen **3a**, **3b** und **4** an. Nach ca. 1.0–1.5 h, wird die Reaktionsmischung in kalten, entgasten Diethylether (-20°C) eingegossen. Hierbei fallen die Dien-Komplexe in Form von gelben Niederschlägen aus. Sie werden abgetrennt und zur weiteren Umsetzungen direkt verwendet.

η^4 -Cyclohexadienylhydridotrispyrazolylboratomolybdändicarbonyl-hexafluorophosphat (**6a**). Gelbes Pulver, Zersetzung > 300°C, Ausbeute: 91%. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2530 (BH); 2025 und 1955 (C=O).

η^4 -Cyclohexadienylhydridotris-(3,5-dimethylpyrazolyl)-boratomolybdändicarbonyl-hexafluorophosphat (**6b**). Gelbes Pulver, Zersetzung > 280°C, Ausbeute: 89%. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2580 (BH); 2020 und 1950 (C=O).

η^4 -Cycloheptadienylhydridotrispyrazolylboratomolybdändicarbonyl-hexafluorophosphat (**7**). Gelbes Pulver, Zersetzung > 300°C, Ausbeute: 90%. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2500 (BH); 2020 und 1955 (C=O).

Umsetzung der Dien-Komplexe 6a, 6b und 7 mit Grignard-Reagenzien—Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 1 mmol des Dien-Komplexes in Dichlormethan wird bei einer Temperatur von -20°C ein geringer Überschuß des separat hergestellten Grignard-Reagenzes (ca. 1.2 eq.) zugespritzt. Nach 90 min wird das Kältebad entfernt und der nicht umgesetzte Teil des Grignard-Reagenzes durch Zugabe von 5 ml Wasser vernichtet. Nach der Zugabe von Wasser wird die Reaktionsmischung zweimal mit je 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird einmal mit H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels erfolgt zur weiteren Reinigung eine Säulenchromatographie (Al₂O₃, sauer/CH₂Cl₂).

4-Methyl- η^3 -cyclohexenylhydridotrispyrazolylboratomolybdändicarbonyl (**8c**). Gelbe Kristalle, Schmp. 242–243°C, Ausbeute: 83%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.65–7.46 (m, 6H, H-3 und H-5 pz); 6.19 (t, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4' pz); 6.07 (t, 2H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4 pz); 4.27–4.20 (m, H-1 Allyl); 4.15–4.10 (m, H-3 Allyl); 3.59 (t, $^3J = 7.0$ Hz, H-2 Allyl); 2.28–2.16 (m, H-6 β); 2.16–2.10 (m, H-4 α); 1.89–1.80 (m,

H-6 α); 1.19 (d, $^3J = 6.8$ Hz, CH₃); 0.80 (dd, $^2J = 13.9$ und $^3J = 5.8$ Hz, H-5 β); 0.57 (dddd, $^2J = 13.5$, $^3J = 11.5$, 6.0 und 6.0 Hz, H-5 α). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 227.11 (q, C=O); 226.46 (q, C=O); 147.14, 141.59, 141.47, 135.79, 134.10 (t, 6C, C-3 und C-5 pz); 105.68, 105.03, 105.01 (t, 3C, C-4 pz); 77.49 (t, C-3 Allyl); 72.28 (t, C-1 Allyl); 66.89 (t, C-2 Allyl); 27.97 (t, C-4); 25.82 (s, C-5); 24.28 (p, CH₃); 19.88 (s, C-6). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2495 (BH); 1930 und 1840 (C=O). Gef.: C, 46.96; H, 4.46; N, 18.35. C₁₈H₂₁BMoN₆O₂ (460.15) ber.: C, 46.98; H, 4.60; N, 18.26%.

4-Propenyl- η^3 -Cyclohexenylhydridotris-(3,5-dimethylpyrazolyl)-boratomolybdändicarbonyl (9a). Gelber Feststoff, Schmp. 155–158°C, Ausbeute: 74%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 5.76, 5.74, 5.67 (s, 3H, H-4 pz); 5.93–5.82 (m, 1H, H-8); 5.08–4.99 (m, 2H, H-9); 4.30–4.25 (m, 1H, H-1 Allyl); 4.22–4.16 (m, 1H, H-3 Allyl); 3.58 (t, 1H, $^3J = 7.2$ Hz, H-2 Allyl); 2.50–1.90 (m, 5H, H-4 α , H-6 α,β , H-7 α,β); 2.92, 2.44, 2.43, 2.32, 2.31 (s, 18H, CH₃ pz); 0.93 (dd, 1H, $^2J = 14.2$, $^3J = 5.6$ Hz, H-5 β Allyl); 0.55 (dddd, 1H, $^2J = 13.0$, $^3J = 11.5$, 6.2, 6.0 Hz, H-5 α). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 228.18 (q, 1C, C=O); 227.75 (q, 1C, C=O); 153.52, 152.59, 152.54, 145.80, 145.68 (q, 6C, C-3 und C-5 pz); 137.87 (t, 1C, C-8); 115.88 (s, 1C, C-9); 108.08, 108.02, 105.95 (t, 3C, C-4 pz); 79.18 (t, 1C, C-3 Allyl); 76.54 (t, 1C, C-1 Allyl); 68.80 (t, 1C, C-2 Allyl); 43.31 (s, 1C, C-7); 32.65 (t, 1C, C-4); 23.20 (s, 1C, C-5); 19.78 (s, 1C, C-6); 16.22, 15.52, 12.87, 12.80, 11.72 (CH₃ pz). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2480 (BH); 1925 und 1835 (C=O). Gef.: C, 54.48; H, 6.06; N, 14.74. C₂₆H₃₅BMoN₆O₂ (570.35) ber.: C, 54.75; H, 6.19; N, 14.74%.

4-Ethyl- η^3 -Cyclohexenylhydridotris-(3,5-dimethylpyrazolyl)-boratomolybdändicarbonyl (9c). Gelber Feststoff, Schmp. 201–203°C, Ausbeute: 81%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 5.75, 5.74, 5.53 (s, 3H, H-4 pz); 4.31–4.20 (m, 2H, H-1 und H-3 Allyl); 3.57 (t, 1H, $^3J = 7.5$ Hz, H-2 Allyl); 2.50–2.00 (m, 2H, H-6 β , H-4 α); 2.00–1.90 (m, 1H, H-6 α Allyl); 1.59–1.38 (m, 2H, H-7); 2.93, 2.45, 2.43, 2.32, 2.31, 2.06 (s, 18H, CH₃ pz); 1.00 (t, 3H, $^3J = 7.3$ Hz, H-8); 0.94–0.83 (m, 1H, H-5 β); 0.55 (dddd, $^2J = 14$, $^3J = 12.0$, 6.0 und 6.0 Hz, H-5 α). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 228.30 (q, 1C, C=O); 227.87 (q, 1C, C=O); 153.49, 152.57, 152.50, 145.74, 145.69, 143.00 (q, 6C, C-3 und C-5 pz); 108.05, 108.00, 105.91 (t, 3C, C-4 pz); 79.90 (t, 1C, C-3 Allyl); 76.48 (t, 1C, C-1 Allyl); 69.07 (t, 1C, C-2 Allyl); 34.34 (t, 1C, C-4); 31.56 (s, 1C, C-7); 23.33 (s, 1C, C-5); 19.97 (s, 1C, C-6); 16.19, 16.17, 15.52, 15.50, 12.85, 12.72 (s, 6C, CH₃ pz); 12.80 (q, 1C). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2550 (BH); 1925 und 1830 (C=O). Gef.: C, 53.56; H, 6.09; N, 14.87. C₂₅H₃₅BMoN₆O₂ (558.34) ber.: C, 53.78; H, 6.32; N, 15.05%.

4-Propenyl- η^3 -Cycloheptenylhydridotrispyrazolylboratomolybdändicarbonyl (10a). Gelber Feststoff, Schmp. 166–167°C, Ausbeute: 79%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.60–7.42 (m, 6H, H-3 und H-5 pz); 6.24 (t, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4' pz); 6.15 (t, 2H, $^3J = 2.1$ Hz, H-4 pz); 6.08–5.96 (m, 1H, H-9); 5.19–5.13 (m, 2H, H-10); 4.65 (ddd, 1H, $^3J = 8.0$, 4.0 und 4.0 Hz, H-1 Allyl); 4.55 (d, 1H, $^3J = 8.8$ Hz, H-3 Allyl); 3.57 (t, 1H, $^3J = 8.7$ Hz, H-2 Allyl); 2.73–2.64 (m, 1H); 2.51–2.40 (m, 3H); 2.36–2.27 (m, 1H); 1.56–1.45 (m, 1H); 1.41–1.30 (m, 1H); 0.98–0.86 (m, 1H); 0.57–0.45 (m, 1H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 230.07 (q, 1C, C=O); 229.00 (q, 1C, C=O); 147.48, 143.16, 140.67, 137.99, 135.92, 134.19 (t, 6C, C-3 und C-5 pz); 134.19 (t, 1C, C-9); 116.77 (s, 1C, C-10); 105.74, 105.22, 105.12 (t, 3C, C-4 pz); 87.82 (t, 1C, C-3 Allyl); 77.25 (t, 1C, C-1 Allyl); 73.52 (t, 1C, C-2 Allyl); 45.70 (s, 1C, C-8); 41.11 (t, 1C, C-4); 34.22 (s, 1C, C-5); 32.76 (s, 1C, C-6); 23.54 (s, 1C, C-7); IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2495 (BH); 1925 und 1835 (C=O). Gef.: C, 50.48; H, 5.11; N, 16.72.

$C_{21}H_{25}BMoN_6O_2$ (500.22) ber.: C, 50.42; H, 5.04; N, 16.80%.

Umsetzung von 6a und 6b mit Organolithium-Reagenzien

1.2–1.5 eq. Methyl- bzw. Ethyllithium werden zu einer Suspension der Dien-Komplex in CH_2Cl_2 bei $-20^\circ C$ zugeführt und das Ende der Reaktion IR-spektroskopisch festgelegt. Nach dem üblichen Aufarbeitung erhält man mit 39% Ausbeute **8c** bzw. 31% **9c**.

Umsetzung von 6b und 7 mit Allyltrimethylsilan

Zu 1.5 mmol des jeweiligen kationischen Dien-Komplexes **6b** (1.01 g) oder **7** (0.91 g), suspendiert in 25 ml CH_2Cl_2 , wird bei $0^\circ C$ ein Überschuß Allyltrimethylsilan (4.4 mmol, 500 mg) und die gleiche Menge nBu_4NF (4.4 mmol) zugegeben. Nach 60 min ist die vorgelegte Suspension in eine nahezu klare Lösung übergegangen. IR-spektroskopische Kontrolle zeigt, daß nach 90 min Reaktionszeit die Umsetzung vollständig beendet ist. Durch Eingießen der Reaktionsmischung in 100 ml Wasser und anschließende Extraktion mit 30 ml CH_2Cl_2 erhält man nach Trocknung der organischen Phase über $MgSO_4$ ein gelbbraunes Rohprodukt. Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 , neutral/ CH_2Cl_2). Ausbeute: 50% **9b** bzw. 58% **10a**.

Umsetzung von 6a, 6b und 7 mit Malonsäuredinitril, Malonsäurediethylester, Pentandion-2,4 oder Acetessigester—Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 1.5 mmol der Komplexe **6a**, **6b** oder **7** in 30 ml THF werden bei $-20^\circ C$ 2 eq. der in einem separaten Kolben vorbereiteten nucleophilen Reagenzien (Anionisierung erfolgt unter Verwendung von NaH oder nBuLi nach den üblichen Methoden) zugeführt. Der Reaktionsablauf wird IR-spektroskopisch verfolgt. Das Ende der Reaktion, welches nach ca. 90 min erreicht ist, kann zudem daran erkannt werden, daß die vorgelegte Suspension in eine Lösung übergeht. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung in 100 ml Wasser eingegossen und dreimal mit je 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknung der organischen Phase über $MgSO_4$ werden die Rohprodukte durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 , neutral/ CH_2Cl_2) gereinigt.

4-[(Dicarboxyethyl)-methyl]- η^3 -cyclohexenylhydridotrispyrazolylboratomolybdändicarbonyl (**8a**). Gelber Feststoff, Schmp. $169-171^\circ C$ und Ausbeute vom 94%. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 8.60–7.48 (m, 6H, H-3 und H-5 pz); 6.28 (t, 1H, ${}^3J = 2.2$ Hz, H-4 pz); 6.14 (t, 2H, ${}^3J = 2.2$ Hz, H-4 pz); 4.39–4.30 (m, 1H, H-1 Allyl); 4.32–4.25 (m, 1H, H-3 Allyl); 4.21 (q, 2H, ${}^3J = 7.1$ Hz, CH_2 -Ester); 4.20 (q, 2H, ${}^3J = 7.1$ Hz, CH_2 -Ester); 3.69 (t, 1H, ${}^3J = 7.0$ Hz, H-2 Allyl); 3.50 (d, 1H, ${}^3J = 10.3$ Hz, H-7); 2.88 (ddd, 1H, ${}^3J = 10.5$, 6.0 und 5.5 Hz, H-4 α); 2.31–2.17 (m, 1H, H-6 β); 1.98–1.86 (m, 1H, H-6 α); 1.31 (t, 3H, ${}^3J = 7.1$ Hz, CH_3 -Ester); 1.28 (t, 3H, ${}^3J = 7.1$ Hz, CH_3 -Ester); 0.98 (dd, 1H, ${}^2J = 14.8$ und ${}^3J = 5.4$ Hz, H-5 β); 0.80–0.62 (m, 1H, H-5 α). ${}^{13}C$ -NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 226.45 (q, C=O); 226.03 (q, C=O); 168.91 (q, C=O Ester); 168.63 (q, C=O Ester); 147.21, 142.01, 141.29, 136.01, 134.31 (t, 6C, C-3 und C-5 pz); 105.87, 105.30, 105.25 (t, 3C, C-4 pz); 71.63 (t, C-3 Allyl); 67.50 (t, C-1 Allyl); 61.45 (s, CH_2 -Ester); 61.37 (s, CH_2 -Ester); 59.87 (t, C-2 Allyl); 41.68 (t, C-7); 33.72 (t, C-4); 22.80 (s, C-5); 20.27 (s, C-6); 14.22 (p, CH_3 -Ester); 14.11 (p, CH_3 -Ester). IR (KBr): ν (cm^{-1}) 2480 (BH); 1940, 1875, 1750 und 1730 (C=O). Gef.: C, 47.46; H, 4.79; N, 13.85. $C_{24}H_{29}BMoN_6O_6$ (604.28) ber.: C, 47.70; H, 4.84; N, 13.91%.

4-[(Dicyano)-methyl]- η^3 -cyclohexenylhydridotrispyrazolylboratomolybdändicarbonyl (**8b**). Gelber Feststoff, Schmp. 215–217°C, Ausbeute: 83%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8.60–7.50 (m, 6H, H-3 und H-5 pz); 6.31 (t, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4 pz); 6.21 (t, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4 pz); 6.20 (t, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4 pz); 4.48–4.42 (m, 1H, H-1 Allyl); 4.27–4.21 (m, 1H, H-3 Allyl); 3.89 (t, 1H, $^3J = 7.0$ Hz, H-2 Allyl); 3.79 (d, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, H-7); 2.72 (ddd, 1H, $^3J = 10.3$, 7.1 und 6.0 Hz, H-4 α); 2.43–2.32 (m, 1H, H-6 β); 2.09–2.00 (m, 1H, H-6 α); 1.35 (dd, 1H, $^2J = 15.4$ und $^3J = 5.8$ Hz, H-5 β); 0.88 (dddd, 1H, $^2J = 15.1$ und $^3J = 11.5$, 6.0 und 6.0 Hz, H-5 α). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 225.90 (q, C=O); 225.13 (q, C=O); 147.25, 141.89, 141.43, 136.28, 136.23, 134.49 (t, 6C, C-3 und C-5 pz); 112.81 (q, C \equiv N); 112.73 (q, C \equiv N); 106.06, 105.60, 105.44 (t, 3C, C-4 pz); 71.34 (t, C-3 Allyl); 67.20 (t, C-1 Allyl); 66.29 (t, C-2 Allyl); 37.13 (t, C-7); 30.55 (t, C-4); 22.19 (s, C-5); 19.60 (s, C-6). IR (KBr): ν (cm^{-1}) 2485 (BH); 1945 und 1860 (C=O); 2260 (CN). Gef.: C, 47.24; H, 3.98; N, 21.79. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BMoN}_8\text{O}_2$ (510.17) ber.: C, 47.09; H, 3.75; N, 21.96%.

4-[(Dicarboxyethyl)-methyl]- η^3 -cyclohexenylhydridotris-(3,5-dimethylpyrazolyl)-boratomolybdändicarbonyl (**9a**). Gelber Feststoff, Schmp. 172–174°C, Ausbeute: 91%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 5.75 (s, 1H, H-4' pz); 5.70 (s, 2H, H-4 pz); 4.31–4.12 (m, 2H, H-1 und H-3 Allyl); 4.20 (q, 2H, $^3J = 7.1$ Hz, CH_2 -Ester); 4.18 (q, 2H, $^3J = 7.1$ Hz, CH_2 -Ester); 3.53 (t, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, H-2 Allyl); 3.39 (d, 1H, $^3J = 10.6$ Hz, H-7); 2.93–2.82 (m, 1H, H-4 α); 2.30–1.90 (m, 2H, H-6 α /H-6 β); 2.92, 2.48, 2.41, 2.31, 2.07 (s, 18H, CH_3 pz); 1.25 (t, 6H, $^3J = 7.1$ Hz); 0.89 (dd, 1H, $^2J = 14.7$ und $^3J = 5.4$ Hz, H-5 β); 0.70–0.52 (m, 1H, H-5 α). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 227.94 (C=O); 227.67 (C=O); 169.07 (C=O Ester); 168.78 (C=O Ester); 153.97, 153.44, 153.09, 146.75, 146.67, 144.02 (C-3 und C-5 pz); 108.50, 106.31 (C-4 pz); 77.14 (C-3 Allyl); 74.73 (C-1 Allyl); 68.74 (C-2 Allyl); 61.68 (CH_2 Ester); 61.03 (CH_2 Ester); 42.00 (C-7); 33.46 (C-4); 22.61 (C-5); 19.68 (C-6); 16.33, 16.12, 15.57, 12.93 (CH_3 pz); 14.24 (CH_3). IR (KBr): ν (cm^{-1}) 2565 (BH); 1930, 1840, 1750 und 1740 (C=O). Gef.: C, 52.58; H, 5.90; N, 11.92. $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{BMoN}_6\text{O}_6$ (688.47) ber.: C, 52.30; H, 6.00; N, 12.21%.

4-(Pent-3-ylidion-2,4)- η^3 -cycloheptenylhydridotris-pyrazolylboratomolybdändicarbonyl (**10b**). Gelber Feststoff, Schmp. 208–209°C, Ausbeute: 79%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8.65–7.45 (m, 6H, H-3 und H-5 pz); 6.31 (t, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4 pz); 6.22 (t, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4 pz); 6.21 (t, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4 pz); 4.70 (ddd, 1H, $^3J = 8.0$, 4.0, 4.0 Hz, H-1 Allyl); 4.25 (d, 1H, $^3J = 9.3$ Hz, H-3 Allyl); 4.04 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz, H-8); 3.55 (t, 1H, $^3J = 9.0$ Hz, H-2 Allyl); 3.48–3.37 (m, 1H, H-4 α); 2.65–2.30 (m, 2H); 2.35 (s, 3H, CH_3); 2.25 (s, 3H, CH_3); 1.50–1.25 (m, 2H); 1.08–0.95 (m, 1H); 0.60–0.45 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 230.46 (q, C=O); 228.81 (q, C=O); 205.32 (q, Keto C=O); 204.10 (Keto C=O); 147.81, 143.73, 141.04, 136.62, 134.87 (t, 6C, C-3 und C-5 pz); 106.24, 105.89, 105.71 (t, 3C, C-4 pz); 83.87 (t, C-3 Allyl); 78.24 (t, C-1 Allyl); 77.80 (t, C-8); 72.99 (t, C-2 Allyl); 42.69 (t, C-4); 32.93, 32.03, 31.80 (p, C-9); 29.80 (p, C-9); 23.67. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 2490 (BH); 1930, 1825, 1730 und 1700 (C=O). Gef.: C, 49.70; H, 4.73; N, 14.87. $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{BMoN}_6\text{O}_4$ (558.26) ber.: C, 49.49; H, 4.88; N, 15.05%.

[$\text{TpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_7\text{H}_{10}\text{-4-CH}(\text{COCH}_3)(\text{CO}_2\text{Et}))$], 4-[(Acetyl-carboxyethyl)-methyl]- η^3 -cycloheptenylhydridotrispyrazolyl-boratomolybdändicarbonyl (**10c**). Gelber Feststoff, Schmp. 149–150°C, Ausbeute: 72%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8.63–7.40 (m, 6H, H-3 und H-5 pz); 6.26 (t, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4 pz); 6.17 (t, 2H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4 pz); 4.70–4.62 (m, 1H, H-1 Allyl); 4.45 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz, H-3

Allyl); 4.25 (q, 2H, CH₂ Ester); 3.67 (d, 1H, ³J = 7.0 Hz, H-8); 3.57 (t, 1H, ³J = 8.8 Hz, H-2 Allyl); 3.32–3.45 (m, 1H, H-4α); 2.60–2.40 (m, 2H); 2.30 (s, 3H, CH₃); 1.50–1.35 (m, 2H); 1.29 (s, 3H, ³J = 7.5 Hz, CH₃-Ester); 1.15–1.10 (m, 1H); 0.63–0.45 (m, 1H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 230.16 (q, C=O); 228.04 (q, C=O); 203.09 (q, Keto C=O); 169.53 (q, C=O Ester); 147.46, 143.76, 140.35, 135.99, 134.16 (t, 6C, C-3 und C-5 pz); 105.74, 105.35, 105.20 (t, 3C, C-4 pz); 83.86 (t, 1C, C-3 Allyl); 76.48 (t, 1C, C-1 Allyl); 72.55 (t, 1C, C-2 Allyl); 68.96 (s, 1C, CH₂-Ester); 61.39 (t, 1C, C-8); 41.57 (t, 1C, C-4); 32.67 (s, 1C, C-5); 32.09, 31.28 (s, 2C, C-6 und C-7); 23.30 (p, 1C, C-9); 14.20 (p, 1C, CH₃). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2500 (BH); 1930, 1830, 1740 und 1710 (C=O). Gef.: C, 49.01; H, 4.80; N, 13.89. C₂₄H₂₉BMoN₆O₅ (588.28) ber.: C, 49.00; H, 4.97; N, 14.29%.

Umsetzung von **6a** mit Kaliumcyanid

Eine Suspension von 885 mg (1.5 mmol) **6a** in 30 ml Acetonitril wird bei Raumtemperatur mit 330 mg KCN (5 mmol) in fester Form versetzt. Nach Zugabe von 2 ml Wasser wird 3–4 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird in 100 ml Wasser eingegossen und zweimal mit je 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Trocknen der organische Phase über MgSO₄ wird das Lösungsmittel entfernt. Durch die Filtration am saurem Al₂O₃ mit CH₂Cl₂ erhält man ein Isomerenmisch der beiden Verbindungen **8d** und **11** im Verhältnis 3/1. Eine Trennung der beiden Isomeren ist durch präparative HPLC möglich, wobei jedoch nur Verbindung **8d** isolierbar ist, während **11** aus der Isomerenmischung identifiziert wird.

4-Cyano-η³-cyclohexenylhydridotrispyrazolylboratomolybdändicarbonyl (8d). Gelber Feststoff, Schmp. 238–239°C, Ausbeute: 69%. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.56–7.49 (m, 6H, H-3 und H-5 pz); 6.31 (t, 1H, ³J = 2.3 Hz, H-4 pz); 6.20 (t, 1H, ³J = 2.3 Hz, H-4 pz); 6.18 (t, 1H, ³J = 2.3 Hz, H-4 pz); 4.41–4.48 (m, 1H, H-1 Allyl); 4.24–4.19 (m, 1H, H-3 Allyl); 3.83 (t, 1H, ³J = 7.0 Hz, H-2 Allyl); 3.07 (dd, 1H, ³J = 5.6 und 3.4 Hz, H-4α); 2.52–2.41 (m, 1H, H-6β); 2.12–2.03 (m, 1H, H-6α); 1.44 (dd, 1H, ²J = 14.5 und ³J = 5.6 Hz, H-5β); 0.73 (dddd, 1H, ²J = 14.5, ³J = 12.3, 5.8 und 5.7 Hz, H-5α). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 225.67 (q, C=O); 225.00 (q, C=O); 147.18, 141.69, 141.64, 136.26, 136.23, 134.49 (t, 6C, C-3 und C-5 pz); 123.36 (q, C≡N); 106.05, 105.48, 105.45 (t, 3C, C-4 pz); 72.50 (t, C-3 Allyl); 66.25 (t, C-1 Allyl); 64.67 (t, C-2 Allyl); 25.60 (t, C-4); 23.37 (s, C-5); 20.25 (s, C-6). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2500 (BH); 2260 (C≡N) 1945 und 1840 (C=O). Gef.: C, 45.80; H, 3.84; N, 20.80. C₁₈H₁₈BMoN₇O₂ (471.14) ber.: C, 45.89; H, 3.85; N, 20.81%.

1-Cyano-η³-cyclohexenylhydridotrispyrazolylboratomolybdän-dicarbonyl (11). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 230.27 (q, C=O); 225.21 (q, C=O); 146.91, 141.75, 139.18, 136.78 (t, C-3 und C-5 pz); 124.72 (q, C≡N); 105.97, 105.76, 105.30 (t, C-4 pz); 77.94 (t, C-3 Allyl); 62.60 (t, C-2 Allyl); 57.08 (q, C-1 Allyl); 26.59 (s, C-6); 22.12 (s, C-5); 18.90 (s, C-4).

4-[1,1-Di-cyano]-ethyl]-η³-cyclohexenylhydridotrispyrazolylboratomolybdändicarbonyl (12). 600 mg des Malodinitril-Komplexes **8b** (1.18 mmol) werden in 35 ml THF gelöst und bei –78°C mit 1.3 Äquivalenten ⁿBuLi (in Hexan) versetzt. Nach 15 min werden 280 mg Methyljodid (2 mmol) hinzugefügt, dann wird die Reaktionsmischung nach Entfernung des Kältebades und weiteren 15 min Reaktionszeit in 100 ml Wasser eingegossen. Das gelbe Produkt, welches sich in fester Form teilweise abscheidet, wird mit CH₂Cl₂ extrahiert und nach Trocknung der

organischen Phase durch eine Säulenchromatographie (Al_2O_3 , neutral/ CH_2Cl_2) gereinigt. Es werden 550 mg (89%) **12** vom Schmp. 158–159°C erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 8.59–7.50 (m, 6H, H-3 und H-5 pz); 6.29 (t, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4 pz); 6.19 (t, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4 pz); 6.17 (t, 1H, $^3J = 2.2$ Hz, H-4 pz); 4.52–4.46 (m, 1H, H-1 Allyl); 4.34–4.28 (m, 1H, H-3 Allyl); 4.06 (t, 1H, $^3J = 7.0$ Hz, H-2 Allyl); 2.63–2.52 (m, 1H, H-6 β); 2.47 (dd, 1H, $^3J = 6.4$ und 2.5 Hz, H-4 α); 2.03–1.92 (m, 1H, H-6 α); 1.92 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 1.42 (dd, 1H, $^2J = 15.6$ und $^3J = 6.1$ Hz, H-5 β); 0.91–0.78 (m, 1H, H-5 α). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 226.31 (q, 1C, C=O); 225.76 (q, 1C, C=O); 147.37, 142.15, 141.28, 136.31, 136.23, 135.51 (t, 6C, C-3 und C-5 pz); 116.82 (q, 1C, CN); 116.58 (q, 1C, CN); 106.07, 105.66, 105.48 (t, 3C, C-4 pz); 70.58 (t, 1C, C-1 Allyl); 69.33 (t, 1C, C-3 Allyl); 65.85 (t, 1C, C-2 Allyl); 42.58 (p, 1C, CH_3); 38.56 (q, 1C, C-7); 23.43 (t, 1C, C-4); 20.73 (s, 1C, C-5); 20.11 (s, 1C, C-6). IR (KBr): ν (cm^{-1}) 2495 (BH); 2260 (CN); 1935 und 1850 (C=O). Gef.: C, 47.95; H, 4.06; N, 20.87. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BMoN}_8\text{O}_2$ (524.20) ber.: C, 48.12; H, 4.04; N, 21.38%.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

References

- 1 J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton und R.G. Finke, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, CA, 2. Auflage, 1987.
- 2 K.H. Dötz und R.W. Hoffmann (Hrsg.), Organic Synthesis via Organometallics, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1991.
- 3 (a) J.W. Faller, H.H. Murray, D.L. White und K.H. Chao, Organometallics, 2 (1983) 400; (b) A.J. Pearson, N.I. Khan, J.C. Clardy und H.J. Cun-Heng, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 2748; (c) S. Hansson, J.F. Miller und L.S. Liebeskind, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 9660.
- 4 J. Feldman und J.C. Calabrese, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1991) 134.
- 5 M. Green, S. Greenfield, M.J. Grismshire, M. Kersting, A.G. Orpem und R.A. Rodrigues, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1987) 97.
- 6 S. Trofimenko, in S.J. Lippard (Hrsg.), Progress in Inorganic Chemistry (Vol. 34), John Wiley & Sons, New York, 1986.
- 7 J. Ipaktschi und W. Sulzbach, J. Organomet. Chem., 426 (1992) 59.
- 8 M.D. Curtis, K.B. Shiu und W.M. Butler, Organometallics, 2 (1983) 1475.
- 9 C.A. Rusik, T.L. Tonker und J.L. Tempelton, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 4652.
- 10 T. Desmond, F.J. Lalor, G. Ferguson, B. Ruhl und M. Parvez, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1983) 55
- 11 M.D. Curtis und K.-B. Shiu, Inorg. Chem., 24 (1985) 1213.
- 12 M.D. Curtis, K.-B. Shiu und J.C. Huffman, Organometallics, 2 (1983) 936
- 13 M.D. Curtis, K.-B. Shiu, W.M. Butler und J.C. Huffman, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 3335.
- 14 S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 588.
- 15 S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 3183.
- 16 S. Trofimenko, P. Meakin und J.P. Jesson, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 5677.
- 17 A.J. Pearson und N.I. Khan, J. Org. Chem., 50 (1985) 5276.
- 18 H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart (1973).
- 19 S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 6288; *ibid.*, 89 (1967) 3170.