

JOM 23844

## Reaktionen von Komplexliganden

# LVII \*. Amidinocarben-Chelatkomplexe des Chroms und Molybdäns: Synthese, Struktur und Cycloadditionen mit Alkinen \*\*

Karl Heinz Dötz<sup>1</sup>, Friedrich Kroll und Klaus Harms

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg (Deutschland)

(Eingegangen den 29. April 1993)

### Abstract

Tetracarbonyl(formamidinocarben)complexes of chromium and molybdenum **4a–j** are obtained from alkoxy-carbene or acetoxy-carbene complexes **1a–c** upon reaction with the formamidines **2a–e**. Pentacarbonyl(formamidinocarben) intermediates **3** can be isolated at temperatures  $< -10^{\circ}\text{C}$ . The molybdenum complex **4f** reveals a planar five-membered chelate ring containing a short metal-carbene bond. As indicated by their  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra the amidinocarben chelates **4** undergo rapid CO exchange even at low temperatures. Also, they undergo cycloaddition reactions with 3-hexyne to give 2,3-dihydropyrrolones **6,7** after oxidative workup.

### Zusammenfassung

Alkoxy-carben- und Acetoxy-carben-Komplexe des Chroms und Molybdäns **1a–c** reagieren mit den Formamidinen **2a–e** zu den Tetracarbonyl(formamidinocarben)-Chelatkomplexen **4a–j**. Bei Temperaturen  $< -10^{\circ}\text{C}$  können Pentacarbonyl(formamidinocarben)-Zwischenstufen **3** isoliert werden. Der Molybdän-Komplex **4f** weist einen planaren fünfgliedrigen Chelatring mit einer kurzen Metall-Carben-Bindung auf. Die Amidinocarben-Chelatkomplexe **4** zeigen anhand ihrer  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auch bei tiefen Temperaturen einen raschen CO-Austausch. Sie gehen mit 3-Hexin Cycloadditionen ein, wobei nach oxidativer Aufarbeitung 2,3-Dihydropyrrolone **6,7** erhalten werden.

## 1. Einleitung

Templatreaktionen mit Carbonyl-Carben-Komplexen des Fischer-Typs **1** bieten einen direkten Zugang zu polyfunktionalisierten Ringsystemen [2]. So wird die Carbenanellierung mit Alkinen – insbesondere unter der Produktkontrolle durch die Donoreigenschaft des Carbenliganden und durch das Metall – zum Aufbau von Sechsring- und Fünfring-Strukturen herangezogen:

Während Alkoxy-carben-Komplexe des Chroms Benz-anellierungsprodukte ergeben [3], bevorzugen analoge Aminocarben-Komplexe Fünfring-Anellierungsprodukte [4]. Da durch eine *N*-Akzeptorsubstitution (z.B. durch *N*-Acyl- oder *N*-BOC-Funktionen) wieder die Sechsringbildung begünstigt wird [5], nahmen wir nun eine Feinabstimmung des Carben-Donorcharakters über eine Amidino-Carbenseitenkette vor. In diese Arbeiten bezogen wir auch Carben-Komplexe des Molybdäns ein, deren Synthesepotential bisher erst an wenigen Beispielen aufgezeigt wurde [6].

## 2. Synthese und Struktur der Amidinocarben-Komplexe

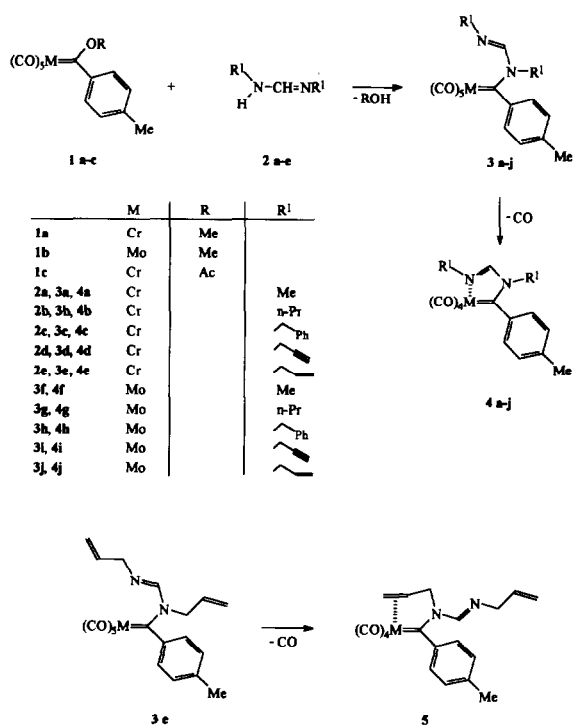
Die Pentacarbonyl[alkoxy(aryl)carben]-Komplexe **1a,b** reagieren in Ether bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit den symmetrischen

Correspondence to: Prof. Dr. K.H. Dötz.

\* LVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Herrn Prof. Dr. h.c. mult E.O. Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> Neue Adresse: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn, Deutschland.



Schema 1.

Formamidinen **2a–e** unter Amidinolyse zu den gelben Formamidinocarben-Komplexen **3a–j**. Diese können bei  $-15^{\circ}\text{C}$  IR-spektroskopisch nachgewiesen werden; bei Raumtemperatur allerdings decarbonylieren sie rasch zu den schwarzen Tetracarbonyl-Amidinocarben-(C,N)-Chelatkomplexen **4a–j**. Am Beispiel der Molybdän-Verbindungen **3g,h** wurde NMR-spektroskopisch nur ein Isomer bezüglich der partiellen  $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Doppelbindung nachgewiesen. Da eine thermisch induzierte *E/Z*-Isomerisierung erst unter wesentlich drastischeren Bedingungen erfolgt [7], schreiben wir auch den übrigen Pentacarbonyl-Komplexen **3** die in den Chelatkomplexen **4** fixierte *Z*-Konfiguration zu.

Alternativ sind die Amidinocarben-Komplexe des Chroms auch bei Temperaturen von  $-20$  bis  $-30^{\circ}\text{C}$  aus dem Acetoxycarben-Vorläufer **1c** zugänglich. Diese Route ist bei sterisch wenig anspruchsvollen Amidinen jedoch dem vorgenannten Verfahren aufgrund geringerer Ausbeuten unterlegen; allerdings konnte hiermit bei Verwendung des *N,N*-Diallylformamidins auch das *E*-Isomer des Amidinolyseprodukts durch Decarbonylierung zum Alken-Chelatkomplex **5** abgefangen werden. Die Acyloxycarben-Variante ist zudem nicht auf die Molybdän-Reihe übertragbar, da sich der zu **1c** homologe Molybdän-Komplex bereits bei  $-50^{\circ}\text{C}$  unter Decarbonylierung zersetzt. Alkoxy(*methyl*)carben-Komplexe werden – bedingt durch ihre CH-Acidität [8] – durch die stark basischen Amidine [9] zunächst deprotoniert und ergeben schließlich unter Ligandenaustausch (Amidin)pentacarbonylmetall-Komplexe.

Die Tetracarbonyl[amidinocarben(C,N)]-Komplexe des Chroms und Molybdäns zeigen bis herab zu Temperaturen von  $< 0^{\circ}\text{C}$  fluktuierendes Verhalten, wobei anhand der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ein rascher Austausch der CO-Liganden nachgewiesen wird. Dabei wurde für den Chrom-Komplex **5a** mit  $T_{\text{C}} = -20^{\circ}\text{C}$  eine geringfügig tiefere Koaleszenztemperatur als für die Molybdän-Verbindung **5g** ( $T_{\text{C}} = -15^{\circ}\text{C}$ ) gefunden. Ein ähnliches dynamisches Verhalten ist von (Diazadien)Mo(CO)<sub>4</sub>-Komplexen bekannt [10].

Von der Methylverbindung **4f** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Abb. 1). Sie zeigt ein verzerrt oktaedrisch konfiguriertes Metallzentrum, das in einen planaren Chelatring eingebaut ist. Auffällig, aber im Einklang mit vergleichbaren Chelat-Komplexen [11] ist die Verkürzung der zum Stickstoffliganden *trans*-ständigen Metall–CO-Bindung [196.2(4) pm], woraus ein ausgeprägter *trans*-Effekt zum Ausdruck kommt. Ähnlich charakteristisch ist der sehr kurze Molybdän–Carbenkohlenstoff-Abstand [214.1(3) pm], der zum einen eine lange Carbenkohlenstoff–Stickstoff-Bindung, zum anderen einen aufgeweiteten Molybdän–

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm), Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) und Torsionswinkel ( $^{\circ}$ ) von **4f**

Mo(1)–N(2)	220.5(3)	Mo(1)–C(1)	214.1(3)
Mo(1)–C(12)	201.6(4)	Mo(1)–C(13)	203.9(4)
Mo(1)–C(14)	196.4(4)	Mo(1)–C(15)	204.6(3)
N(1)–C(1)	136.3(5)	N(1)–C(9)	138.3(4)
N(1)–C(10)	148.5(6)	N(2)–C(9)	126.6(6)
N(2)–C(11)	147.0(5)	C(1)–C(2)	146.4(4)
N(2)–Mo(1)–C(1)	73.6(1)	C(13)–Mo(1)–C(15)	167.5(2)
Mo(1)–N(2)–C(9)	115.4(2)	Mo(1)–C(1)–N(1)	115.6(2)
Mo(1)–C(1)–C(2)	128.5(3)	N(1)–C(1)–C(2)	115.8(3)
N1–C9–N2–C11	179.6(4)	N1–C1–C2–C7	-128.8(4)
N2–C9–N1–C1	-0.6(5)	N2–C9–N1–C10	-176.8(4)

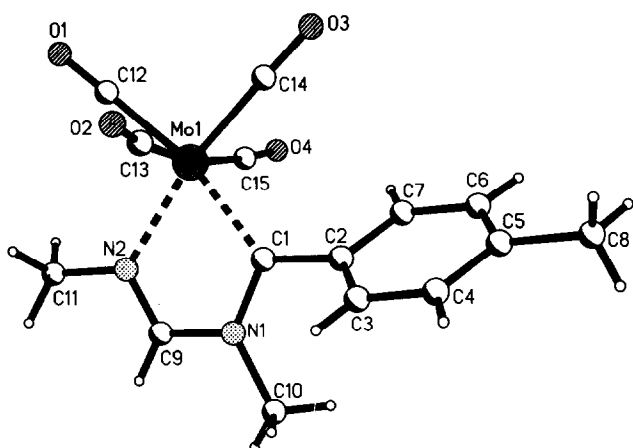


Abb. 1. Kristallstruktur des Amidinocarben-Chelatkomplexes 4f.

*trans*-CO-Abstand [210.6(4) pm] zur Folge hat. Die Verzerrung der Oktaederstruktur ist insbesondere durch die senkrecht zur Ebene des Chelatliganden angeordneten CO-Liganden bedingt.

### 3. Cycloadditionen mit Alkinen

Amino(aryl)carbenliganden werden im allgemeinen durch Alkine zu Inden-Derivaten anelliert [4], sind jedoch nach *N*-Akzeptorsubstitution auch einer Benzuanellierung unter CO-Einbau and Bildung von *p*-Aminophenolen zugänglich [5a]. Wir untersuchten nun

TABELLE 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 4f

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Mo(1)	282(1)	1966(1)	638(1)	41(1)
O(1)	3170(4)	787(2)	689(3)	107(2)
O(2)	-1505(4)	1310(2)	-1834(3)	109(2)
O(3)	1410(3)	3285(2)	-696(2)	76(1)
O(4)	2613(3)	2937(2)	2697(2)	78(1)
N(1)	-2775(3)	2179(2)	1348(3)	46(1)
N(2)	-871(4)	1197(2)	1615(3)	48(1)
C(1)	-1899(4)	2554(2)	742(3)	36(1)
C(2)	-2634(4)	3278(2)	185(3)	35(1)
C(3)	-4223(4)	3310(2)	-573(3)	44(1)
C(4)	-4827(5)	3981(2)	-1155(3)	51(2)
C(5)	-3907(5)	4646(2)	-1008(3)	49(2)
C(6)	-2330(5)	4626(2)	-230(3)	49(2)
C(7)	-1694(4)	3955(2)	336(3)	42(1)
C(8)	-4588(8)	5386(3)	-1641(5)	79(2)
C(9)	-2165(5)	1462(2)	1796(3)	54(2)
C(10)	-4241(5)	2484(3)	1636(4)	67(2)
C(11)	-259(6)	436(3)	2113(5)	77(2)
C(12)	2144(5)	1224(2)	672(3)	63(2)
C(13)	-923(5)	1518(2)	-925(4)	62(2)
C(14)	1008(4)	2784(2)	-213(3)	50(2)
C(15)	1757(4)	2555(2)	2016(3)	49(2)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

das Cycloadditionsverhalten der Formamidinocarben-Chelatkomplexe gegenüber Alkinen und beobachteten dabei in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster des Amidins verschiedene unerwartete Cycloadditionsprodukte.

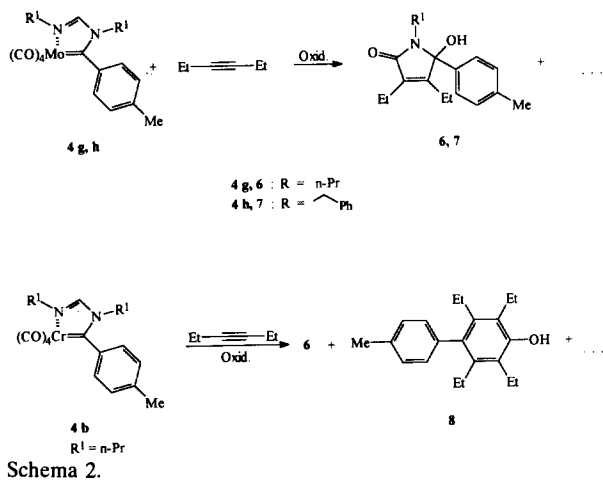
Die Formamidinocarben-Komplexe des Molybdäns 4g, h liefern beim Erwärmen mit 3-Hexin in THF bzw. Toluol nach oxidativer Aufarbeitung an der Luft die Hydroxydihydropyrrolone 6 und 7, in denen das Alkin mit einem CO-Liganden und dem Carbenliganden unter einer formalen Isonitrilabspaltung verknüpft ist. Setzt man die *N,N'*-Dibenzylverbindung 4h in Toluol mit dem Alkin um, so läßt sich nach der Luftoxidation des Reaktionsprodukts neben dem Hydroxypyrrolon 7 auch 3,4-Diethyl-2,3-dihydro-5-(4-methylphenyl)-*N*-benzyl-1*H*-pyrrol-2-on (9) isolieren. Bei der entsprechenden Reaktion des homologen Chrom-Komplexes 4b in Toluol fällt zusätzlich noch das Hydroxybiphenyl 8 an; hier beobachtet man eine vollständige Fragmentierung der Amidinofunktion, während aus zwei Alkinbausteinen, einem Carbonylliganden und dem Carbenkohlenstoff ein Phenolgerüst aufgebaut wird. In Anlehnung an die bei der Carbenanellierung diskutierten Teilschritte nehmen wir an, daß die C-C-Verknüpfung zum Dihydropyrrolon-Gerüst innerhalb der Koordinationssphäre des Metallcarbonyl-Templats mit einer Insertion des Alkins in die Metall-Carben-Bindung eingeleitet wird, an die sich eine Carbonylierung zu einer metallkoordinierten Vinylketenzwischenstufe anschließt. Deren Cyclisierung unter Angriff des carbengebunden Stickstoffs am Kettenkohlenstoff macht die Bildung des Pyrrolgerüsts verständlich, das nach Abspaltung einer Isonitrilfunktion und des Metallfragments zum Hydroxydihydropyrrolon oxidiert wird. Eine ähnliche Reaktionsfolge wurde kürzlich auch ausgehend von Amino- und Thiocarben-Komplexen und Alkinen beobachtet [12].

### 4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter  $N_2$ -Schutzgas mit getrockneten,  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Chromatographie wurde Kieselgel 60 (Fa. Merck) verwendet. Die Amidine wurden in Anlehnung an bekannte Verfahren [13] dargestellt. IR-Spektren: Nicolet 510. NMR-Spektren: Bruker AC-300, WH-400. Massenspektren: Varian MAT CH 7A (EI) und Varian Mat 711 (FD).

#### 4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Tetracarbonyl[*N,N'*-dialkylformamidino(4-methylphenyl)carben(C,N)]chrom-Komplexe 4a-e

Eine aus 1.05 g (2.71 mmol) Tetramethylammonium-pentacarbonyl(4-methylbenzoyl)chromat] 10 und 0.24



ml (2.98 mmol) Acetylbromid in 30 ml Dichlormethan bei  $-30^\circ\text{C}$  hergestellte Lösung des Acetoxycarben-Komplexes **1c** wird zuerst mit 0.53 ml (3.00 mmol) Diisopropylethylamin und nachfolgend mit 2 Äquivalenten Dialkylformamidin **2a–e** versetzt. Danach läßt man die Lösung auf Raumtemperatur kommen, wobei intermediär die gelben Pentacarbonylformamidino(4-methylphenyl)carben-Komplexe entstehen und das entstehende Ammoniumacetat ausfällt. Nach 6–12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur tritt Decarbonylierung unter Bildung der Tetracarbonyl-Carben-Chelatkomplexe **4a–e** ein, die nach Filtration über Kieselgel und Umkristallisation aus Petrolether/Ether bzw. Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ether (5/2 bis 1/1) als glänzende schwarze bzw. braune Kristalle erhalten werden.

#### 4.1.1. Tetracarbonyl[*N,N'*-dimethylformamidino(4-methylphenyl)carben(C,N)]chrom (**4a**)

Glänzende schwarze Kristalle, Ausb. 82% (bez. auf **10**). [Gef.: C, 53.39; H, 4.10; N, 8.30; Molmasse massenspektrometrisch (FDMS): 338 ( $\text{M}^+$ , 100%).  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{CrN}_2\text{O}_4$  ber.: C, 53.26; H, 4.17; N, 8.28%; Molmasse 338.28]. IR (Ether):  $\nu(\text{CO})$  2008w, 1930s, 1916vs, 1875s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 500 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ): 8.69 (d,  $J = 1.10$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Imin}}$ ), 7.32 (m, 2H), 7.11 (m, 2H) ( $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ), 3.71 (d,  $J = 1.10$  Hz, 3H), 3.56 (s, 3H) ( $\text{N-CH}_3$ ), 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 125 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ): 308.8 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 236.3, 231.0 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 216.6 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 161.0 ( $\text{C}_{\text{Imin}}$ ), 145.9, 138.0, 129.2, 123.3 ( $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 49.0, 39.0 ( $\text{N-CH}_3$ ), 21.1 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.1.2. Tetracarbonyl[*N,N'*-di-*n*-propylformamidino(4-methylphenyl)carben(C,N)]chrom (**4b**)

Braune Kristalle, Ausb. 49% (bez. auf **10**) [Gef.: C, 57.74; H, 5.62; N, 6.97; Molmasse massenspek-

trometrisch (FDMS): 394 ( $\text{M}^+$ , 100%).  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{CrN}_2\text{O}_4$  ber.: C, 57.86; H, 5.62; N, 7.10%; Molmasse 394.39]. IR (Ether):  $\nu(\text{CO})$  2008w, 1928s, 1917vs, 1876s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 300 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ): 8.75 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Imin}}$ ), 7.30–7.35 (m, 2H), 7.04–7.07 (m, 2H) ( $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ), 3.97 (t,  $J = 7.22$  Hz, 2H), 3.85 (t,  $J = 6.80$  Hz, 2H) ( $\text{N-CH}_2\text{-Et}$ ), 2.39 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.90 (sext,  $J = 7.20$  Hz, 2H), 1.60 (sext,  $J = 7.31$  Hz, 2H) ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Me}$ ), 1.11 (t,  $J = 7.39$  Hz, 3H), 0.73 (t,  $J = 7.40$  Hz, 3H) ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 125 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ): 310.4 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 237.0, 230.8 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 216.3 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 159.6 ( $\text{C}_{\text{Imin}}$ ), 146.2, 137.5, 129.3, 122.7 ( $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 62.8, 52.6 ( $\text{N-CH}_2\text{-Et}$ ), 24.2, 24.1 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Me}$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3$ ), 11.0, 10.9 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

Ausgehend vom Methoxycarben-Komplex **1a** (1.38 g, 4.23 mmol) und 2 Äquivalenten Formamidin **2b** (1.10 g, 8.46 mmol) erhält man nach Chromatographie an Kieselgel 1.13 g (68%, bez. auf **10**) des Chelatkomplexes **4b**.

#### 4.1.3. Tetracarbonyl[*N,N'*-dibenzylformamidino(4-methylphenyl)carben(C,N)]chrom (**4c**)

Schwarzes Pulver, Ausb. 83% (bez. auf **10**). [Gef.: C, 66.17; H, 4.36; N, 5.55; Molmasse massenspektrometrisch (FDMS): 490 ( $\text{M}^+$ , 100%).  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{CrN}_2\text{O}_4$  ber.: C, 66.12; H, 4.52; N, 5.71%; Molmasse 490.48]. IR (Ether):  $\nu(\text{CO})$  2010 w, 1933s, 1918vs, 1877s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 500 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ): 9.04 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{Imin}}$ ), 7.06 (m, 4H), 7.24–7.41 (m, 10H) ( $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ), 5.35 (s, 2H), 5.07 (s, 2H) ( $\text{N-CH}_2\text{-Ph}$ ), 2.30 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 125 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ): 310.8 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 236.4, 231.1 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 216.2 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 160.5 ( $\text{C}_{\text{Imin}}$ ), 146.0, 138.3, 137.9, 129.6, 129.3, 129.0, 128.9, 128.5, 128.3, 126.9, 123.0 ( $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 64.8, 54.4 ( $\text{N-CH}_2\text{-Ph}$ ), 21.00 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.1.4. Tetracarbonyl[*N,N'*-dipropargylformamidino(4-methylphenyl)carben(C,N)]chrom (**4d**)

Schwarze Nadeln, Ausb. 26% (bez. auf **10**). [Gef.: C, 58.96; H, 3.78; N, 7.27; Molmasse massenspektrometrisch (EIMS): 330 ( $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ , 30%).  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{CrN}_2\text{O}_4$  ber.: C, 59.07; H, 3.65; N, 7.25%; Molmasse 386.33]. IR (Ether):  $\nu(\text{CO})$  2013w, 1929vs, 1880s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 400 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ): 8.00 (d,  $J = 1.21$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{Imin}}$ ), 7.35 (m, 2H), 7.16 (m, 2H) ( $\text{H}_{\text{Aryl}}$ ), 4.83 (m, 2H), 4.82 (d,  $J = 2.00$  Hz, 2H) ( $\text{N-CH}_2\text{-}$ ), 3.42 (t,  $J = 2.40$  Hz, 1H), 3.36 (t,  $J = 2.56$  Hz, 1H) ( $\equiv\text{C-H}$ ), 2.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 100 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ): 310.5 ( $\text{C}_{\text{Carben}}$ ), 236.5, 231.0 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 216.4 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 156.3 ( $\text{C}_{\text{Imin}}$ ), 145.7, 138.5, 129.4, 123.5 ( $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ), 79.4, 78.8, 76.8, 76.7 ( $\text{N-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ ), 49.9, 40.9 ( $\text{N-CH}_2\text{-}$ ), 21.1 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.1.5. Tetracarbonyl[*N,N'*-diallylformamidino(4-methylphenyl)carben(*C,N*)]chrom (**4e**) und Tetracarbonyl[*N-η*<sup>2</sup>-allyl-*N*-allylformimino(4-methylphenyl)carben]-chrom (**5**)

Bei der Chromatographie an Kieselgel wird zuerst mit Petrolether/Ether (5/2) der  $\eta^2$ -Allyl-Komplex **5** und dann mit Petrolether/Ether (1/1) der *C,N*-Chelat-Komplex **4e** eluiert.

**4e**: Schwarze Kristalle, Ausb. 27% (bez. auf **10**). [Gef.: C, 58.10; H, 4.49; N, 6.91; Molmasse massenspektrometrisch (FDMS): 390 ( $M^+$ , 100%), 781 (2  $M^+$  + 1, 5%).  $C_{19}H_{18}CrN_2O_4$  ber.: C, 58.46, H, 4.65; N, 7.18%; Molmasse 390.34]. IR (Ether):  $\nu(CO)$  2010w, 1931s, 1919vs, 1878s  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CD_3COCD_3$ , 500 MHz,  $-30^\circ C$ ): 8.09 (2, 1H,  $H_{Imin}$ ), 7.28 (m, 2H), 7.02–7.05 (m, 2H) ( $H_{Aryl}$ ), 5.89–6.05 (m, 3H), 5.21–5.35 (m, 3H) (=CH<sub>2</sub>, =CH), 4.52–4.62 (m, 4H, N-CH<sub>2</sub>-), 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3COCD_3$ , 75 MHz,  $-30^\circ C$ ): 310.4 ( $C_{Carben}$ ), 236.4 ( $CO_{trans}$ ), 216.5 ( $CO_{cis}$ ), 160.1 ( $C_{Imin}$ ), 146.0, 137.9, 129.2, 122.6 ( $C_{Aryl}$ ), 135.8, 134.7, 118.8, 117.0 (=CH<sub>2</sub>, =CH), 63.8, 53.4 (N-CH<sub>2</sub>-), 21.1 (CH<sub>3</sub>).

**5**: Dunkelrotes Öl, Ausb. 14% (bez. auf **10**) IR (Ether):  $\nu(CO)$  2017w, 1946s, 1931vs. 1908s  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 7.49 (s, 1H,  $H_{Imin}$ ), 7.09 (m, 2H), 6.63 (m, 2H) ( $H_{Aryl}$ ), 5.77 (ddt,  $J = 17.50$  Hz, 10.10 Hz, 5.58 Hz, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH=CHH), 5.08–5.75 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH=CHH), 4.63–4.79 (m, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH=CHH), 3.81 (d,  $J = 5.60$  Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH=CHH), 3.34 (d,  $J = 12.31$  Hz, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH=CHH), 3.32 (d,  $J = 8.20$  Hz, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH=CHH), 2.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3COCD_3$ , 100 MHz): 302.6 ( $C_{Carben}$ ), 229.8, 228.6 ( $CO_{trans}$ ), 223.8, 223.0 ( $CO_{cis}$ ), 146.3 ( $C_{Imin}$ ), 145.3, 137.4, 129.0, 128.5, 127.7, 116.4 ( $C_{Aryl}$ ), 134.8, 119.1, 80.0, 60.0 (N-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>), 57.7, 57.5 (N-CH<sub>2</sub>-), 21.1 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Penta- und Tetracarbonyl[*N,N'*-Diallylformamidino(4-methylphenyl)carben(*C,N*)]molybdän-Komplexe **3g**, **h** und **4f**–**j**

Eine Lösung von 1.50 g (4.03 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(4-methylphenyl)carben]molybdän (**1b**) in 35 ml Ether wird bei  $-40^\circ C$  mit 1.5 Äquivalenten Dialkylformamidin **2a**–**e** versetzt. Bei 12-stündigem Rühren bei  $-10^\circ C$  bildet sich der Pentacarbonyl(formamidinocarben)-Komplex **3**, der nach Chromatographie an Kieselgel bei  $-20^\circ C$  mit Petrolether/Ether (2/1 bis 1/1) als gelber Feststoff isoliert werden kann. Bei Raumtemperatur in etherischer Lösung geht **3** unter Decarbonylierung in den Tetracarbonylcarben(*C,N*)-chelate-Komplex **4** über, der unter den vorstehend beschriebenen Chromatographiebedingungen nach **3** eluiert und aus Ether umkristallisiert wird.

#### 4.2.1. Tetracarbonyl[*N,N'*-dimethylformamidino(4-methylphenyl)carben(*C,N*)]molybdän (**4f**)

Ausb. 90% (bez. auf **1b**). [Gef.: C, 47.13; H, 3.61; N, 7.10; Molmasse massenspektrometrisch (FDMS): 384 ( $M^+$  bez. auf  $^{98}Mo$ , 100%).  $C_{15}H_{14}MoN_2O_4$  ber.: C, 47.14, H, 3.69; N, 7.33%; Molmasse 382.23]. IR (Ether):  $\nu(CO)$  2016w, 1962s, 1923vs, 1874s  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CD_3COCD_3$ , 400 MHz,  $-30^\circ C$ ): 8.68 (d,  $J = 1.27$  Hz, 1H,  $H_{Imin}$ ), 7.29 (m, 2H), 7.13 (m, 2H) ( $H_{Aryl}$ ), 3.77 (d,  $J = 1.10$  Hz, 3H), 3.59 (s, 3H) (N-CH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3COCD_3$ , 125 MHz,  $-30^\circ C$ ): 298.0 ( $C_{Carben}$ ), 228.5, 224.9 ( $CO_{trans}$ ), 207.6 ( $CO_{cis}$ ), 161.70 ( $C_{Imin}$ ), 146.0, 138.5, 129.3, 124.2 ( $C_{Aryl}$ ), 49.1, 39.2 (N-CH<sub>3</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>).

#### 4.2.2. Pentacarbonyl[*N,N'*-di-*n*-propylformamidino(4-methylphenyl)carben]molybdän (**3g**) und Tetracarbonyl[*N,N'*-di-*n*-propylformamidino(4-methylphenyl)carben(*C,N*)]molybdän (**4g**)

**3g**: Ausb. 85% (bez. auf **1b**). IR (Ether):  $\nu(CO)$  2075m, 1975w, 1952vs, 1947s  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CD_3COCD_3$ , 400 MHz,  $-10^\circ C$ ): 7.76 (s, 1H,  $H_{Imin}$ ), 7.24 (m, 2H), 6.81 (m, 2H) ( $H_{Aryl}$ ), 4.64–4.68 (m, 2H), 3.21 (dt,  $J = 6.73$  Hz, 1.10 Hz, 2H) (N-CH<sub>2</sub>-Et), 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.94 (m, 2H), 1.51 (m, 2H) (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.05 (t,  $J = 7.43$  Hz, 3H), 0.79 (t,  $J = 7.39$  Hz, 3H) (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3COCD_3$ , 100 MHz,  $-10^\circ C$ ): 283.0 ( $C_{Carben}$ ), 215.8 ( $CO_{trans}$ ), 206.3 ( $CO_{cis}$ ), 147.71 ( $C_{Imin}$ ), 150.8, 136.8, 129.8, 119.3 ( $C_{Aryl}$ ), 60.9, 57.9 (N-CH<sub>2</sub>-Et), 24.2, 23.3 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Me), 21.0 (CH<sub>3</sub>), 11.8, 10.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**4g**: Ausb. 81% (bez. auf **3g**). [Gef.: C, 52.38, H, 5.49; N, 6.35; Molmasse massenspektrometrisch (FDMS): 440 ( $M^+$  bez. auf  $^{98}Mo$ , 100%).  $C_{19}H_{22}MoN_2O_4$  ber.: C, 52.06, H, 5.06, N, 6.39%; Molmasse 438.33]. IR (Ether):  $\nu(CO)$  2016w, 1963s, 1923vs, 1878s  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CD_3COCD_3$ , 400MHz,  $-30^\circ C$ ), 8.85 (s, 1H,  $H_{Imin}$ ), 7.28 (m, 2H), 7.07 (m, 2H) ( $H_{Aryl}$ ), 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.00 (m, 2H), 3.82 (m, 2H) (N-CH<sub>2</sub>-Et), 1.87 (m, 2H), 1.62 (m, 2H) (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Me), 0.86 (t,  $J = 7.37$  Hz, 3H), 0.66 (t,  $J = 7.36$  Hz, 3H) (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3COCD_3$ , 100 MHz,  $-30^\circ C$ ): 299.4 ( $C_{Carben}$ ), 229.0, 224.4 ( $CO_{trans}$ ), 207.1 ( $CO_{cis}$ ), 160.0 ( $C_{Imin}$ ), 146.1, 137.8, 129.3, 123.4 ( $C_{Aryl}$ ), 63.0, 53.0 (N-CH<sub>2</sub>-Et), 24.4, 24.1 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 10.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

#### 4.2.3. Pentacarbonyl[*N,N'*-dibenzylformamidino(4-methylphenyl)carben]molybdän (**3h**) und Tetracarbonyl[*N,N'*-dibenzylformamidino(4-methylphenyl)carben(*C,N*)]molybdän (**4h**)

**3h**: Ausb. 62% (bez. auf **1b**). IR (Ether):  $\nu(CO)$  2073 w, 1977s, 1958vs, 1935s  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CD_3COCD_3$ ,

400 MHz, 0°C): 8.01 (s, 1H,  $H_{\text{Imin}}$ ), 7.26, 7.58 (m, 6H), 7.13 (m, 4H), 7.00 (m, 2H), 6.80–6.83 (m, 2H) ( $H_{\text{Aryl}}$ ), 6.15 (s, 2H), 4.39 (s, 2H) ( $N\text{-CH}_2\text{-}$ ), 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 100 MHz, 0°C): 288.8 ( $C_{\text{Carben}}$ ), 215.8 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 205.9 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 149.0 ( $C_{\text{Imin}}$ ), 150.7, 139.0, 137.2, 136.8, 129.8, 128.9, 128.0, 127.5, 127.2, 120.8 ( $C_{\text{Aryl}}$ ), 61.8, 59.1 ( $N\text{-CH}_2\text{-}$ ) 21.1 ( $\text{CH}_3$ ).

**4h**: Ausb. 84% (bez. auf **3h**). [Gef.: C, 60.72; H, 4.15; N, 5.20; Molmasse massenspektrometrisch (FDMS): 536 ( $M^+$ , bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ , 100%).  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{MoN}_2\text{O}_4$  ber.: C, 60.68; H, 4.15; N, 5.24%; Molmasse 534.42]. IR (Ether):  $\nu(\text{CO})$  2018w, 1963s, 1924vs, 1879s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 400 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ): 9.06 (s, 1H,  $H_{\text{Imin}}$ ), 7.29–7.39 (m, 8H), 7.21–7.23 (m, 2H), 7.06–7.10 (m, 4H) ( $H_{\text{Aryl}}$ ), 5.38 (s, 2H), 5.06 (s, 2H) ( $N\text{-CH}_2\text{Ph}$ ), 2.27 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 100 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ): 299.4 ( $C_{\text{Carben}}$ ), 229.0, 224.9 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 207.1 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 160.8 ( $C_{\text{Imin}}$ ), 146.0, 138.4, 138.2, 137.3, 129.0, 129.3, 129.1, 129.0, 128.6, 128.5, 127.2, 123.7 ( $C_{\text{Aryl}}$ ), 65.0, 54.9 ( $N\text{-CH}_2\text{Ph}$ ), 21.1 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.2.4. Tetracarbonyl[*N,N'*-dipropargylformamidino(4-methylphenyl)carben(*C,N*)]molybdän (**4i**)

Ausb. 78% (bez. auf **1b**). [Gef.: C, 52.99; H, 3.25; N, 6.47; Molmasse massenspektrometrisch (FDMS): 430 ( $M^+$  bez. auf  $^{96}\text{Mo}$ , 5%).  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{MoN}_2\text{O}_4$  ber.: C, 53.04; H, 3.28; N, 6.51%; Molmasse 430.27]. IR (Ether):  $\nu(\text{CO})$  2021w, 1930vs, 1883s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 400 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ): 9.09 (d,  $J = 1.36$  Hz,  $H_{\text{Imin}}$ ), 7.32–7.39 (m, 2H), 7.22 (m, 2H) ( $H_{\text{Aryl}}$ ), 4.87–4.89 (m, 2H), 4.84 (d,  $J = 2.53$  Hz, 2H) ( $N\text{CH}_2\text{-}$ ), 3.41–3.43 (m, 2H,  $\equiv\text{CH}$ ), 2.37 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 125 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ): 298.4 ( $C_{\text{Carben}}$ ), 228.2, 224.6 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 207.3 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 160.0 ( $C_{\text{Imin}}$ ), 145.5, 139.0, 129.4, 124.4 ( $C_{\text{Aryl}}$ ), 79.4, 77.8 ( $N\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ ), 78.8, 77.1 ( $N\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ ), 50.1, 41.3 ( $N\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ ), 21.2 ( $\text{CH}_3$ ).

#### 4.2.5. Tetracarbonyl[*N,N'*-diallylformamidino(4-methylphenyl)carben(*C,N*)]molybdän (**4j**)

Ausb. 89% (bez. auf **1b**) [Gef.: C, 52.35; H, 4.09; N, 6.34; Molmasse massenspektrometrisch (FDMS): 436 ( $M^+$  bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ , 100%).  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{MoN}_2\text{O}_4$  ber.: C, 52.55; H, 4.18; N, 6.45%; Molmasse 434.30]. IR (Ether):  $\nu(\text{CO})$  2017w, 1925vs, 1880s  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 500 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ): 8.75 (s, 1H,  $H_{\text{Imin}}$ ), 7.27 (m, 2H), 7.10 (m, 2H) ( $H_{\text{Aryl}}$ ), 5.94–6.06 (m, 2H), 5.29–5.32 (m, 2H) ( $N\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ ), 5.34 (dd,  $J = 17.1$  Hz, 1.47 Hz, 1H), 5.25 (m, 1H) ( $N\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ ), 4.66 (m, 2H), 4.54 (d,  $J = 5.80$  Hz, 2H) ( $N\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ ), 2.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 125 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ): 299.5 ( $C_{\text{Carben}}$ ), 228.8, 224.6 ( $\text{CO}_{\text{trans}}$ ), 207.3 ( $\text{CO}_{\text{cis}}$ ), 160.6 ( $C_{\text{Imin}}$ ), 145.8,

138.2, 129.2, 123.3 ( $C_{\text{Aryl}}$ ), 134.6, 135.7, 118.9, 117.4 ( $\equiv\text{CH}_2$ ,  $=\text{CH}$ ), 21.1 ( $\text{CH}_3$ ).

### 4.3. Darstellung der 2,3-Dihydropyrrol-2-one **6**, **7** und **9**

#### 4.3.1. 3,4-Diethyl-2,3-dihydro-5-hydroxy-5-(4'-methylphenyl)-*N*-(*n*-propyl)pyrrol-2-on (**6**)

Eine Lösung von 0.35 g (0.78 mmol) Formamidinocarben-Chelatkomplex **4g** und 0.10 ml (0.90 mmol) 3-Hexin in 15 ml THF wird 3 h auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt. Anschließend wird das Reaktionsprodukt an der Luft oxidiert. Radialchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Ether liefert einen farblosen Feststoff. Ausb. 0.04 g (18% bez. auf **4g**). [Gef. C, 74.73; H, 8.61; N, 4.70; Molmasse massenspektrometrisch (EIMS): 287 ( $M^+$ , 40%).  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}_2$  ber.: C, 75.28; H, 8.77; N, 4.88%; Molmasse 287.19].  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 7.33 (m, 2H), 7.13–7.16 (m, 2H) ( $H_{\text{Aryl}}$ ), 3.28 (ddd,  $J = 5.96$  Hz, 9.90 Hz, 13.85 Hz, 1H,  $N\text{-CHH-Et}$ ), 2.80 (ddd,  $J = 5.82$  Hz, 9.85 Hz, 13.87 Hz, 1H,  $N\text{-CHH-Et}$ ), 2.88 (s, breit, 1H, OH), 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.32 (m, 2H,  $N\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.40–1.47 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.14 (t,  $J = 7.53$  Hz, 3H,  $N\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 0.84 (t,  $J = 7.68$  Hz, 3H), 0.77 (t,  $J = 7.41$  Hz, 3H) ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 171.3 ( $\text{C=O}$ ), 156.9, 137.9, 134.3, 133.2, 129.1, 126.1 ( $C_{\text{Aryl}}$ ,  $=\text{C}$ ), 92.7 ( $\text{C-5}$ ), 41.3 ( $N\text{-CH}_2\text{-}$ ), 22.3, 21.1, 18.3, 16.9, 13.5, 13.4, 11.7 ( $C_{\text{Aryl}}$ ).

Beim Erwärmen des homologen Chrom-Komplexes **4b** (0.50 g, 1.26 mmol) mit 3-Hexin (0.29 ml, 2.50 mmol) in 5 ml Toluol auf  $100^\circ\text{C}$  erhält man nach entsprechender radialchromatographischer Aufarbeitung neben **6** (0.06 g, 17% bez. auf **4b**) auch 4-(4'-Methylphenyl)-2,3,5,6-tetraethylphenol (**8**) (0.05 g, 14% bez. auf **4b**) als farblosen Feststoff.

**8**: [Gef.: C, 84.48; H, 9.69; Molmasse massenspektrometrisch (FDMS): 296 ( $M^+$ , 100%).  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}$  ber.: 85.08; 9.52; Molmasse 296.45].  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 7.16–7.19 (m, 2H), 7.05–7.08 (m, 2H) ( $H_{\text{Aryl}}$ ), 4.73 (s, 1H, OH), 2.66 (q,  $J = 7.62$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.29 (q,  $J = 7.55$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.23 (t,  $J = 7.63$  Hz, 6H), 0.91 (t,  $J = 7.53$  Hz, 6H) ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz): 151.0, 138.9, 138.8, 135.6, 134.4, 130.1, 128.4, 124.8 ( $C_{\text{Aryl}}$ ), 23.5, 21.3, 19.8, 15.8, 14.4 ( $C_{\text{Alkyl}}$ ).

#### 4.3.2. 3,4-Diethyl-2,3-dihydro-5-hydroxy-5-(4'-methylphenyl)-*N*-benzylpyrrol-2-on (**7**) und 3,4-Diethyl-2,3-dihydro-5-(4'-methylphenyl)-*N*-benzyl-1*H*-pyrrol-2-on (**9**)

Eine Lösung von 0.70 g (1.31 mmol) Formamidinocarben-Chelatkomplex **4h** und 0.23 ml (1.93 mmol) 3-Hexin in 20 ml Toluol wird 2 h auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach mehrtägiger Oxidation des Reaktionsproduktes an der Luft und radialchromatographischer

Reinigung an Kieselgel mit Petrolether/Ether erhält man die Dihydropyrrolone **7** und **9** als farblose Öle.

**7:** Ausb. 0.04 g (9% bez. auf **4h**). [Molmasse massenspektrometrisch (FDMS): 335 ( $M^+$ , 11%).  $C_{22}H_{25}NO_2$ : Molmasse 335.44].  $^1H$ -NMR ( $CD_3COCD_3$ , 300 MHz): 7.08–7.32 (m, 9H,  $H_{Aryl}$ ), 4.56 (d,  $J = 15.25$  Hz, 1H, CHH-Ph), 3.91 (d,  $J = 15.25$  Hz, 1H, CHH-Ph), 2.27 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.24–2.33 (m, 2H), 2.06–2.21 (m, 2H) ( $CH_2-CH_3$ ), 1.08 (t,  $J = 7.43$  Hz, 3H), 0.79 (t,  $J = 7.69$  Hz, 3H) ( $CH_2-CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3COCD_3$ , 75 MHz): 171.6 (C=O), 157.9, 140.3, 138.4, 136.6, 133.6, 129.7, 129.3, 128.6, 127.7, 127.2 ( $C_{Aryl}$ , =C), 93.1 (C-5), 43.7 ( $CH_2-Ph$ ), 21.1, 19.1, 17.6, 13.8 ( $C_{Alkyl}$ ).

**9:** Ausb. 0.04 g (10% bez. auf **4h**). [Molmasse massenspektrometrisch (FDMS): 319 ( $M^+$ , 91%)  $C_{22}H_{25}NO$ : Molmasse 319.44].  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz): 7.16–7.26 (m, 3H), 7.04–7.11 (m, 4H), 6.83–6.86 (m, 2H) ( $H_{Aryl}$ ), 5.75 (d,  $J = 14.90$  Hz, 1H, CHH-Ph), 4.53 (s, 1H, H-5), 4.47 (d,  $J = 14.90$  Hz, 1H, CHH-Ph), 2.30 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.27–2.36 (m, 2H,  $CH_2-CH_3$ ), 2.18–2.27 (m, 1H, CHH- $CH_3$ ), 1.76–1.92 (m, 1H, CHH- $CH_3$ ), 1.10 (t,  $J = 7.53$  Hz, 3H), 0.80 (t,  $J = 7.62$  Hz, 3H) ( $CH_2-CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz): 172.1 (C=O), 155.6, 138.3, 138.0, 133.3, 132.7, 129.7, 128.6, 128.4, 127.8, 127.3 ( $C_{Aryl}$ , =C), 65.0 ( $CH_2-Ph$ ), 43.7 (C-5), 21.2, 19.7, 17.2, 13.8, 13.4 ( $C_{Alkyl}$ ).

#### 4.4. Kristallstrukturanalyse von **4f**

Ein Kristall der Größe  $0.20 \times 0.25 \times 0.30$  mm wurde für die Messung der Reflexintensitäten benutzt. Summenformel  $C_{15}H_{14}MoN_2O_4$ , Molmasse 382.2;  $F(000) = 768$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ , Int. Tab. Nr. 14 Gitterkonstanten  $a$  845.6(1),  $b$  1717.5 (1),  $c$  1234.0(2),  $\beta$  107.67(1)°,  $V$  1701.2(4)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>, ermittelt nach Zentrierung von 25 Reflexen mit  $\theta \geq 10^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $D(\text{ber.}) = 1.492$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu$  0.768 mm<sup>-1</sup>, Messung mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Cu-K $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator), Meßtemperatur 293(5) K, Meßbereich  $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ,  $h(0/10)$ ,  $k(-20/20)$ ,  $l(-14/13)$ ,  $\omega$ -scan, Scanbreite (0.8 + 0.14 tg $\theta$ )°  $\pm 25\%$  vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe: alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 250 Reflexe je drei auf Orientierung. Nach Lp-Korrektur und Mittelung verblieben von 6396 gemessenen Reflexen 2978 ( $R_{\text{int}} = 0.0147$ ), von denen 2263 mit  $F_o \geq 4\sigma(F_o)$  als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit der Patterson-Methode und Verfeinerung mit der "Full-matrix-least-squares"-Methode mit Siemens SHELXTL PLUS (VMS)-Programmsystem [14], alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome verfeinert mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren,  $R = 0.0306$ ,  $wR = 0.0226$ . Gewichtung  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ , 243 Parameter, Mittlerer "Shift/Error" 0.000 im letzten Verfeinerungszyklus,

maximale Restelextronendichte 0.40 e/A<sup>3</sup>. Vollständige Listen der Atomkoordinaten und thermischen Parameter wurden hinterlegt [15].

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260), dem Graduiertenkolleg Metallorganische Chemie und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur

- 1 LVI. Mitteilung: K.H. Dötz und J. Glänzer, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 2 Übersichten: (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587; (b) W.D. Wulff, in L. Liebeskind (Hrsg.), *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 1, JAI Press, Greenwich, 1989; (c) L.S. Hegedus, *Pure Appl. Chem.*, 62 (1990) 691; (d) K.H. Dötz, *New J. Chem.*, 14 (1990) 644.
- 3 Erste Beispiele: (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 672; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 644; (b) K.H. Dötz und R. Dietz, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1555; K.H. Dötz und R. Dietz, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2517.
- 4 Erste Beispiele: (a) K.H. Dötz und I. Pruskil, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2059; (b) A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 5915; (c) K.H. Dötz, H.-G. Erben und K. Harms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 692; (d) C. Alvarez, A. Parlier, H. Rudler, R. Yefsah, J.C. Daran, C. Knobler, *Organometallics*, 8 (1989) 2253; (e) Übersicht: D.B. Grotjahn und K.H. Dötz, *Synlett.*, (1991) 381.
- 5 (a) K.H. Dötz, D.B. Grotjahn und K. Harms, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1384; (b) D.B. Grotjahn, F.E.K. Kroll, T. Schäfer, K. Harms und K.H. Dötz, *Organometallics*, 11 (1992) 298.
- 6 (a) K.H. Dötz und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1356; (b) E.O. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3966; (c) D.F. Harvey und M.F. Brown, *Tetrahedron Lett.*, 31 (1990) 2529; (d) D.F. Harvey und M.F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 7806; (e) K.H. Dötz und H. Larbig, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) C 38.
- 7 (a) E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 13 (1968) 387; (b) K.H. Dötz, R. Noack, K. Harms und G. Müller, *Tetrahedron* 46 (1990) 1235.
- 8 (a) C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 402; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 390; (b) C.P. Casey und R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1230.
- 9 (a) J.D. Halliday, E.A. Symons und P.E. Bindner, *Can. J. Chem.*, 56 (1978) 1470; (b) E. Raczynska und J. Oszczapowicz, *Tetrahedron*, 41 (1985) 5175.
- 10 H. tom Dieck, T. Mack, K. Peters und H.G. v. Schnering, *Z. Naturforsch. Teil. B*, 38 (1983) 568.
- 11 K.H. Dötz, H. Larbig und K. Harms, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 2143.
- 12 (a) B. Denise, P. Dubost, A. Parlier, M. Rudler, H. Rudler, J.C. Daran, J. Vaissermann, F. Delgado, A.R. Arevalo, R.A. Toscano und C. Alvarez, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 377; (b) A. Parlier, H. Rudler und C. Alvarez, *J. Organomet. Chem.* 379 (1989) 271.
- 13 (a) E.C. Taylor und W.A. Ehrhart, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 1108; (b) G. Lehmann, H. Seefluth und G. Hilgetag, *Chem. Ber.*, 97

- (1964) 299; (c) Ch. Grundmann und A. Kreuzberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6559; (d) Ch. Grundmann, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 393.
- 14 SHELXTL PLUS Release 4.2, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc.
- 15 Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400170, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.