

- Chem. Soc. 1957, 498; d) T. Hashimoto, *Yakugaku Zasshi* 87, 524 (1967); e) C. Eaborn, D. R. M. Walton, D. J. Young, J. Chem. Soc. B 1969, 15; f) C. Eaborn, P. M. Jackson, *ibid.* B 1969, 21.
- [5] a) R. A. Benkeser, P. E. Brumfield, J. Am. Chem. Soc. 74, 253 (1952); b) L. Summers, Iowa State Coll. J. Sci. 1952, 292; c) R. A. Benkeser, H. R. Krysiak, J. Am. Chem. Soc. 75, 2421 (1953); d) Y. Sakata, T. Hashimoto, *Yakugaku Zasshi* 79, 875, 881 (1959); e) T. Hashimoto, *ibid.* 80, 730 (1960); f) R. C. Neville, J. Org. Chem. 24, 870 (1959).
- [6] Siehe dazu P. K. Maarsen, H. Cervontain, J. Chem. Soc. Perkin II 1976, 1006; Org. Synth. Collect. Vol. 2, 471 (1943).
- [7] Siehe z. B. Org. Synth. Collect. Vol. 3, 661 (1955).
- [8] Org. Synth. Collect. Vol. 1, 84 (1941).
- [9] Siehe R. L. Augustine: Oxidation. Marcel Dekker, New York 1969, Vol. I, S. 251 ff., zit. Lit.

Unsymmetrische, dreifach OR-verbrückte Zweikernkomplexe des Wolframs, $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})_2\text{W(OR)}_3\text{W(CO)}_2\text{-}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8^{[**]}$

Von Wolfgang Schulze, Klaus Weidenhammer und Manfred L. Ziegler^[*]

Bei der Umsetzung von $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Br}$ mit Natriumalkoholaten oder -phenolaten in den entsprechenden Alkoholen bzw. CH_2Cl_2 erhielten wir Spezies des Typs $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo(OR)}_3\text{Mo}(\text{CO})_2\text{-}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7$ (1)^[1]. Beim Versuch, diese Reaktion auf das analoge Wolframsystem $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{I}$ (2) zu übertragen, entstanden überraschenderweise Verbindungen des Typs $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})_2\text{W(OR)}_3\text{W(CO)}_2\text{-}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8$ (3) [$\text{R}=\text{CH}_3$ (3a), C_2H_5 (3b), C_3H_7 (3c), C_6H_5 (3d)]. Unseres Wissens sind dies die ersten dreifach OR-verbrückten Zweikernkomplexe des Wolframs; ungewöhnlich ist auch der η^4 -gebundene Cycloheptatrienring, wie er bisher lediglich bei $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ ^[2] angenommen wurde. Die Verbindungen (3) wurden durch Elementaranalyse, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, Massenspektren sowie im Falle von (3a) durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert^[3] (Abb. 1).

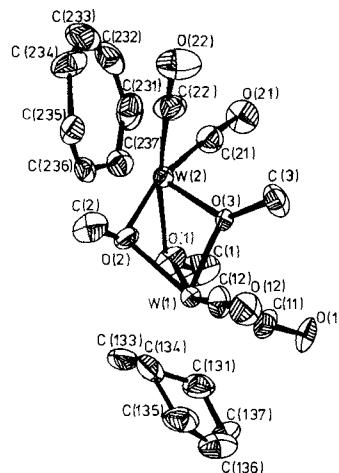


Abb. 1. Kristallstruktur von $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})_2\text{W(OCH}_3)_3\text{W(CO)}_2\text{-}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8$ (3a); Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

Die Verbindungen (1) und (3) sind Beispiele dafür, wie die Homologen Molybdän und Wolfram gleichartige Elektronenprobleme auf verschiedene Weise lösen. Die ungerade Zahl (neun) an Elektronen, die durch die drei Brückenliganden auf die beiden Zentralatome übertragen werden, wird im Molybdänsystem nicht ausgeglichen; es entstehen die paramagnetischen Verbindungen (1) mit zwei verschiedenwertigen

[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. W. Schulze, Dipl.-Chem. K. Weidenhammer

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Molybdänatomen. Im Wolframsystem dagegen wird ein Cycloheptatrienylligand durch Aufnahme eines Hydridions zu einem Cycloheptatrienliganden reduziert. Durch dessen η^4 -Bindung entstehen die diamagnetischen Komplexe (3), in denen für beide Wolframatome die 18-Elektronen-Regel gilt. Erwartungsgemäß sind die CO-Banden von (3) gegenüber denen von (2) nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben^[4]. Im Massenspektrum (Varian MAT CH7, Temperatur der Ionquelle 150 °C, Ionisierungsenergie 70 eV, Verdampfungstemperatur 148 °C) traten lediglich bei (3b) die Fragmente $(M-\text{CO})^+$, $(M-2\text{CO})^+$ und $(M-3\text{CO})^+$ mit schwacher Intensität auf.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren^[5] lassen erkennen, daß die Ringliganden nicht mehr wie in (2) η^7 -gebunden sind. Zwei der Signale für die Methoxoprotonen in (3a) sind mit denen von ähnlich dreifach methoxyverbrückten Molybdänverbindungen vergleichbar^[6]; die Lage des dritten Signals ($\delta=4.85$) deutet auf eine andere chemische Umgebung dieser Methoxygruppe hin. Nach der Röntgen-Strukturanalyse verbrückt O(3) sp^2 -konfiguriert die beiden W-Atome.

Die Hydridübertragung auf den Cycloheptatrienylliganden wird bei der Synthese von (3a) durch das Lösungsmittel Methanol bewirkt; bei der Umsetzung von (2) mit NaOCD_3 in CD_3OD unter Argon konnte $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})_2\text{W(OCD}_3)_3\text{W(CO)}_2\text{-}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7\text{D}$ (4a) isoliert werden. Lage und Intensitäten der ν_{CO} -Banden von (4a) stimmen mit denen von (3a) überein^[4].

Von den Multipletts für die Methylenprotonen des Cycloheptatrienrings von (3a) erscheint im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (4a) nur noch ein Multiplett bei $\delta=2.31$ entsprechend der Gruppierung $>\text{CHD}$. Die restlichen Signale von (4a) stimmen mit denen von (3a) überein^[5]; die Signale der Methoxygruppen fehlen.

Eingegangen am 12. Januar 1979 [Z 207]

- [1] D. Mohr, H. Wienand, M. L. Ziegler, J. Organomet. Chem. 134, 281 (1977).
[2] A. Reckziegel, M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. 3, 341 (1965).
[3] (3a) [aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petrolether}$ (60–70 °C) (1:2)] kristallisiert monoklin, Raumgruppe $C_{2h}^5\text{-P}2_1/c$; $a=1175.6(3)$, $b=1174.6(3)$, $c=1571.4(2)$ pm, $\beta=91.52(2)$ °, $Z=4$. Es wurden 5437 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe mit einem Automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Fa. Siemens gemessen; $R=5.6$ %.
[4] ν_{CO} (CH_2Cl_2): (3a) 1990, 1920 (sh), 1830; (3b) 1985, 1915, 1900, 1830; (3c) 1985, 1920, 1900, 1830; (3d) 1995, 1930 (sh), 1840; (4a) 1990, 1920 (sh), 1830 cm^{-1} .
[5] $^1\text{H-NMR}$ (HFX-90, Fa. Bruker; CDCl_3 , TMS): (3a), $\delta=4.13$ s (3), 4.20 s (3), 4.85 s (3) (OCH_3), 1.76 (1 H_B), 2.31 (1 H_A in C_7H_8 ; $J_{\text{AB}}=21$ Hz), 3.1–5.0 m (10), 5.1–5.5 m (2), 6.0 m (1) (ungeügend aufgelöst, teilweise überlagernde Multipletts von $\text{C}-\text{H}_\text{7}$ und $\text{C}-\text{H}_8$).
[6] E. F. Ashworth, J. C. Green, M. L. H. Green, J. Knight, R. B. A. Pardy, N. J. Wainwright, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 18, 1693 (1977).

β -Stannylierte Inamine als Aminoethinylierungs-Reagens

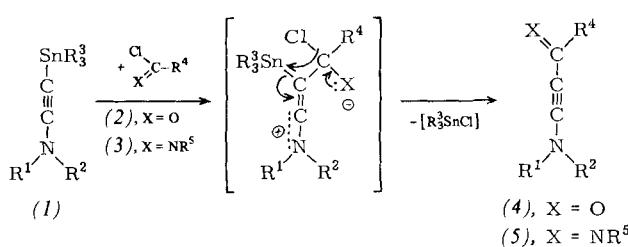
Von Gerhard Himbert^[*]

(Stannylethynyl)amine (1) sind leicht zugänglich, lassen sich durch Umkristallisation ($\text{R}^3=\text{Ph}$) oder Destillation ($\text{R}^3=\text{Me}$, Bu) reinigen und im Kühlschrank einige Monate unzersetzt aufbewahren^[1a]. Sie addieren Azide^[1a] und reagieren mit Heterocumulen^[2] und Acetylendicarbonsäureestern^[1b,c] unter (Aminoethynyl)metallierung zu neuen Inaminen.

Wir haben nun gefunden, daß sich die stannylierten Inamine (1) mit Carbonsäurechloriden (2) und Imidsäurechloriden

[*] Dr. G. Himbert
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

(3) präparativ einfach und mit guten Ausbeuten zu den substituierten Inaminen (4) und (5) umsetzen. Eine Additions-Eliminierungs-Sequenz erklärt in plausibler Weise den Reaktionsverlauf.



Bisher sind nur wenige Acylinamine (4) synthetisiert worden^[3, 4]. Das neue Verfahren besticht durch die Freiheit bei der Wahl der Acylkomponente (2), die Einfachheit der Handhabung und Aufarbeitung sowie die höheren Ausbeuten (vgl. Tabelle 1). Die Umsetzungen von (1) mit (2) oder (3) ver-

Die Konstitutionen von (4), (5) und (7) werden durch die Spektren (Tabelle 1), die analytischen Daten und bei (7a)^[1a] und (7b)^[5] zusätzlich durch IR-Vergleich mit authentischen Proben bestätigt.

Arbeitsvorschriften

Synthese von (*E*)-5-(*N*-Methylanilino)-1-phenyl-1-penten-4-in-3-on (4c): Die Mischung von 4.2 g (10 mmol) *N*-Methyl-*N*-(tributylstannylethyl)anilin^[1d] und 1.7 g (10 mmol) Zimtsäurechlorid in 30 ml Ether wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Petrolether (40–70 °C) kristallisiert (4c) innerhalb 10 min aus.

Synthese von *N*-(Diphenylarsinoethyl)-*N*-methylanilin (7b): Die Mischung von 4.2 g (10 mmol) *N*-Methyl-*N*-(tributylstannylethyl)anilin und 2.7 g (10 mmol) Chlor(diphenyl)arsan in 40 ml Ether wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gibt man 30 ml Petrolether zu, kühlt auf –70 °C und reibt an.

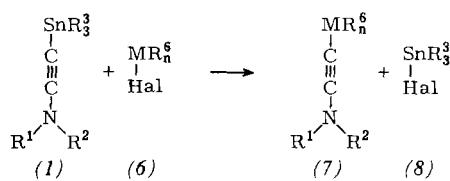
Eingegangen am 13. Februar 1979 [Z 200]

Tabelle 1. Präparative und spektroskopische Daten der Verbindungen (4), (5) und (7).

| | R ¹ | R ² | R ⁴ | R ⁵ | Ausb. [a] [%] | Kp [°C/Torr] Fp [°C] (Solvans) | C≡C | IR (KBr) [cm ^{−1}] [d] (4): C=O (5): C=N | NMR (CDCl ₃) [δ-Werte] Charakt. Signale [f] |
|----------|----------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| (4a) | Me | Ph | iPr | | 60 [b] | 125/0.15 [b] 43–44 (Petrolether) | 2180, 2174 sh | 1638 | 1.21 (d, 6 H, CHMe ₂), 2.64 (hept, 1 H, CHMe ₂), 3.33 (s, 3 H, NMe) |
| (4b) | Me | Ph | CH(OAc)Ph | | 81 | 124–125 (CHCl ₃ /Ether) | 2184 sh, 2177 2158 sh | 1740, 1654 | 2.19 (s, 3 H, COMe), 3.31 (s, 3 H, NMe), 6.13 (s, 1 H, CH) |
| (4c) | Me | Ph | CH=CHPh(<i>E</i>) | | 54 | 138–139 (Ether) | 2180 | 1631 | 3.48 (s, 3 H, NMe), δ _A = 6.80, δ _B = 7.72 (J _{AB} = 16 Hz) |
| (4d) | Et | Et | C ₆ H ₄ —NO ₂ (<i>p</i>) | | 57 | 87–89 (Ether) | 2160 | 1613, 1586 | 1.36 (t, 6 H, NCCH ₃), 3.31 (q, 4 H, NCH ₂) |
| (4e) | Ph | Ph | C ₆ H ₄ —CH ₃ (<i>p</i>) | | 53 | 110–111 (Ether) | 2188 | 1628, 1615 | 2.40 (s, 3 H, Aryl Me) |
| (4f) | Me | Ph | CO ₂ Me | | 72 | 77–78 (Ether) | 2180, 2170 | 1727, 1643 | 3.50 (s, 3 H, NMe), 3.93 (s, 3 H, OMe) |
| (4g) | Me | Ph | C ₆ H ₄ —CO ₂ SnMe ₃ (<i>o</i>) | | 77 | 129–130 (Zers.) (CH ₂ Cl ₂ /Ether) | 2180 | 1621 | 0.60 (s, 9 H, SnMe ₃), 3.46 (s, 3 H, NMe) |
| (5a) | Me | Ph | Ph | Ph | 42 | 140–141 (Ether) | 2200 sh, 2190 | 1557 | 3.23 (s, 3 H, NMe) |
| (5b) | Me | Ph | Ph | NHPh | 43 | 105–106 (Ether) | 2204 | 3315 [e] | 3.52 (s, 3 H, NMe), 8.52 (s, 1 H, NH) |
| (5c) | Ph | Ph | Ph | NHTos | 69 | 200–201 (Ether) | 2200 | 3260 [e] | 2.38 (s, 3 H, Aryl Me), 8.19 (s, 1 H, NH) |
| (5d) | Et | Et | —N=C(Cl)—N=C(Cl)— | | 65 | 95–96 (Ether) | 2180 | 1568, 1515 | 1.32 (t, 6 H, NCCH ₃), 3.31 (q, 4 H, NCH ₂) |
| (7a) [c] | Me | Ph | MR _n ⁶ =GePh ₃ | | 55 | 101–102 (Petrolether) | 2160 | — | 3.32 (s, 3 H, NMe) |
| (7b) [c] | Me | Ph | MR _n ⁶ =AsPh ₂ | | 96 | 69–70 (Petrolether) | 2152 | — | 3.27 (s, 3 H, NMe) |

[a] Ausbeuten (nicht optimiert) bezogen auf 10 mmol Ansatz in 30 ml Acetonitril [bei (5a) und (5b)] bzw. 30 ml Ether [bei allen übrigen] und Verwendung von (1), R³=Me [bei (4a), (4e) und (4g)] bzw. von (1), R³=Bu [bei allen übrigen]; bei der Synthese von (4g) wird Phthalsäureanhydrid umgesetzt. [b] Bei (4a) wird nach der Umsetzung mit 100 ml Ether und 3 g Triethylamin versetzt, mit drei Portionen Wasser à 50 ml ausgeschüttelt (Entfernung von Me₃SnOH), die etherische Phase über CaCl₂ getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand im Kugelrohr destilliert und das erstarrte Destillat aus Petrolether umkristallisiert. [c] (7a) [1a] und (7b) [5] sind bereits aus dem entsprechenden Lithiumacetylid mit BrGePh₃ bzw. ClAsPh₂ dargestellt worden. Die gleichen Elementhalogenide sind hier verwendet worden [d] Gerät: Perkin Elmer IR-Spektrometer 394. [e] NH-Absorption. [f] Gerät: Varian EM 390, TMS int., ³J_{H,H} bei Ethyl- und Isopropylprotonen = 7 Hz.

laufen innerhalb 1–3 h bei Raumtemperatur in Ether oder Acetonitril; die neuen Inamine (4) und (5) werden (meist) durch Zusatz von Petrolether, Kühlung und Anreiben isoliert. Carbonsäureanhydride können prinzipiell die Säurechloride ersetzen; bei der Aufarbeitung stören jedoch die meist schwerlöslichen Stannylcarboxylate.



Mit Elementhalogeniden (6) können die (Stannylethyl)amine (1) unter Metathese reagieren. Als Beispiele sind das Germanium- (7a) und das Arsen-Derivat (7b) in Tabelle 1 angeführt.

CAS-Registry-Nummern:

(1), R¹=Me, R²=Ph, R³=Me: 67370-99-4 / (1), R¹=Me, R²=Ph, R³=Bu: 69943-09-5 / (1), R¹=R²=Et, R³=Bu: 69943-10-8 / (1), R¹=R²=Ph, R³=Me: 67857-50-5 / (2a): 79-30-1 / (2b): 1638-63-7 / (2c): 17082-09-6 / (2d): 122-04-3 / (2e): 874-60-2 / (2f): 5781-53-3 / (2g): 69943-11-9 / (3a): 4903-36-0 / (3b): 7598-88-1 / (3c): 31910-69-7 / (3d): 108-77-0 / (4a): 69943-12-0 / (4b): 69943-13-1 / (4c): 69943-14-2 / (4d): 69943-15-3 / (4e): 69943-16-4 / (4f): 69943-17-5 / (4g): 69943-18-6 / (5a): 69943-19-7 / (5b): 69943-20-0 / (5c): 69943-21-1 / (5d): 69943-22-2 / (6): MR_n⁶=GePh₃: 3005-32-1 / (6): MR_n⁶=AsPh₂: 712-48-1 / (7a): 58528-66-8 / (7b): 69943-23-3.

[1] a) G. Himbert, D. Frank, M. Regitz, Chem. Ber. 109, 370 (1976); b) G. Himbert, J. Chem. Res. 1978, (S) 102; (M) 1445; c) ibid. 1979, im Druck; d) die Tributylstannyl-Verbindungen (1) werden analog den Trimethylstannyl-Derivaten (1) synthetisiert; unveröffentlicht.

[2] G. Himbert, W. Schwickerath, Tetrahedron Lett. 1978, 1951.

[3] U. Lienhard, H.-P. Fahrni, M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 61, 1609 (1978).

[4] a) M. E. Kuehne, P. J. Sheeran, J. Org. Chem. 33, 4406 (1968); b) G. Himbert, M. Regitz, Synthesis 1972, 571.

[5] M. Regitz, D. Frank, G. Himbert, unveröffentlichte Ergebnisse.