

- Chem. Soc. 1957, 498; d) T. Hashimoto, *Yakugaku Zasshi* 87, 524 (1967); c) 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. Cerfontain, 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, $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})_2\text{W}(\text{OR})_3\text{W}(\text{CO})_2\text{-}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8$ [**]

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 $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{OR})_3\text{Mo}(\text{CO})_2\text{-}\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7$ (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 $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})_2\text{W}(\text{OR})_3\text{W}(\text{CO})_2\text{-}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8$ (3) [R = 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 ^1H -NMR-Spektren, Massenspektren sowie im Falle von (3a) durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert^[3] (Abb. 1).

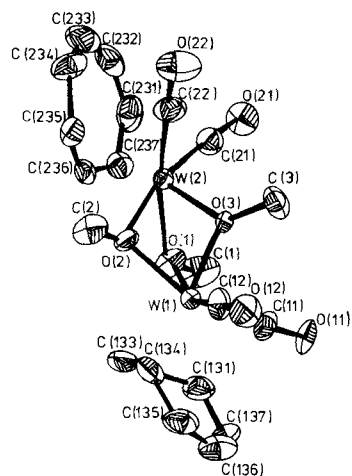


Abb. 1. Kristallstruktur von $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})_2\text{W}(\text{OCH}_3)_3\text{W}(\text{CO})_2\text{-}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8$ (3a); Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit.

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 Wolframatomte 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 Ionenquelle 150°C, Ionisierungsenergie 70 eV, Verdampfungstemperatur 148°C) traten lediglich bei (3b) die Fragmente $(\text{M}-\text{CO})^+$, $(\text{M}-2\text{CO})^+$ und $(\text{M}-3\text{CO})^+$ mit schwacher Intensität auf.

Die ^1H -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 methoxoverbrückten Molybdänverbindungen vergleichbar^[6]; die Lage des dritten Signals ($\delta=4.85$) deutet auf eine andere chemische Umgebung dieser Methoxogruppe 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 $\eta^3\text{-C}_7\text{H}_7(\text{CO})_2\text{W}(\text{OCD}_3)_3\text{W}(\text{CO})_2\text{-}\eta^4\text{-C}_7\text{H}_7\text{D}$ (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 ^1H -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 CH_2Cl_2 /Petrolether (60–70°C) (1:2)] kristallisiert monoklin, Raumgruppe $\text{C}_{2h}^2\text{-P2}_1/\text{c}$; $a=1175.6(3)$, $b=1174.6(3)$, $c=1571.4(2)$ pm, $\beta=91.52(2)^\circ$; $Z=4$. 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] ^1H -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) (ungenügend aufgelöste, teilweise überlagerte Multipletts von C_7H_7 und C_7H_8).
- [6] E. F. Ashworth, J. C. Green, M. L. H. Green, J. Knight, R. B. A. Parry, 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^[1]. Sie addieren Azide^[1a] und reagieren mit Heterocumulenen^[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