

Darstellung substituierter Metalla-aziridine durch Reaktion von $C_5H_5(CO)_2M$ -Chelat-Komplexen ($M = Mo, W$) mit Nucleophilen

Henri Brunner*, Heinrich Schwägerl und Joachim Wachter

Institut für Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 5. Oktober 1978

Die Komplexe $[C_5H_5(CO)_2MNN']Cl$ ($M = Mo, W$) **1a–e** und **2a–c** mit fünfgliedrigem Chelatring MNN' (NN' = Schiffbase aus 2-Pyridincarbaldehyd und verschiedenen Aminen) reagieren mit CH_3Li , C_6H_5Li und $p-R'C_6H_4MgBr$ ($R' = H, CH_3, OCH_3, Cl$) zu den neutralen Metalla-aziridinen **3–6**. 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren deuten auf einen stereospezifischen Ablauf der Ringverengung.

Synthesis of Substituted Metalla-aziridines by the Reaction of $C_5H_5(CO)_2M$ -Chelate Complexes ($M = Mo, W$) with Nucleophiles

The complexes $[C_5H_5(CO)_2MNN']Cl$ ($M = Mo, W$) **1a–e** and **2a–c** containing the five-membered chelate rings MNN' (NN' = Schiff base derived from 2-pyridinecarbaldehyde and various amines) react with CH_3Li , C_6H_5Li , and $p-R'C_6H_4MgBr$ ($R' = H, CH_3, OCH_3, Cl$) to form the neutral metalla-aziridines **3–6**. 1H and ^{13}C NMR spectra indicate a stereospecific course of the ring contraction.

Bei der Umsetzung von $(-)_365-[C_5H_5(CO)_2MoNN']PF_6$ (NN' = Schiffbase aus 2-Pyridincarbaldehyd und (*S*)-1-Phenylethylamin) mit C_6H_5Li wurde eine stereospezifische Addition des Nucleophils an das C-Atom der CN-Doppelbindung angenommen¹⁾. Ähnlich reagiert CH_3Li mit den Komplexen $[C_5H_5(CO)_2MNN']Cl$ ($M = Mo, W$) **1a–e** und **2a–c**. Wie an einem ausgewählten Beispiel bereits gezeigt werden konnte, nimmt die Reaktion nicht den ursprünglich angenommenen Verlauf, sondern führt über eine ungewöhnliche Ringverengung zu mehrfach substituierten Metalla-aziridinen²⁾. Die Röntgenstrukturanalyse der *N*-(1-Phenylethyl)-Verbindung **5e** ergibt für den Dreiring, den man auch als Methylenamino-Komplex³⁾ betrachten kann, *trans*-Stellung der großen Reste. Der Phenylethyl-Rest liegt dabei bezüglich des C_5H_5 -Rings unter der Ligandenebene.

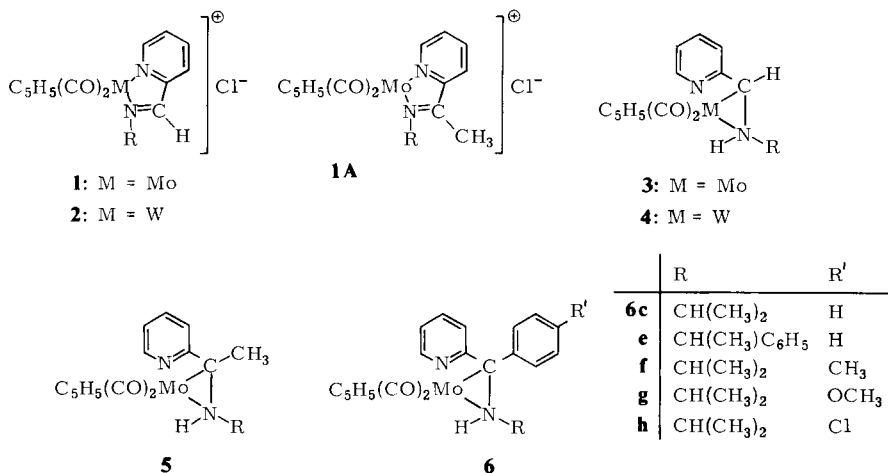
Der Reaktionsverlauf hängt ab von der verwendeten Aminokomponente, dem Zentralmetall (*Mo* oder *W*) und der Natur des eingesetzten Nucleophils. In diesem Zusammenhang wurde die Umsetzung der Komplexe **1** und **2** mit CH_3Li , C_6H_5Li und verschiedenen Grignard-Reagenzien eingehend untersucht.

Präparative Ergebnisse

a) Reaktion von Methylolithium und Phenyllithium mit den Komplexen **1** und **2**

Die Umsetzung der Chloride **1a–e** mit CH_3Li findet am besten in siedendem THF bei doppeltem Überschuß an CH_3Li statt. Dabei entstehen die *Mo*-Komplexe **3a–e** und

5c, e in Ausbeuten zwischen 3 und 23 % (Tab. 4), **5a, b, d** dagegen nur in Spuren. Bei den W-Verbindungen **2a–c**, die eine ungefähr doppelte Reaktionsdauer benötigen, lassen sich nur die Komplexe **4a–c** in Ausbeuten von 6–19 % isolieren. Charakteristisch für die durchgeführten Reaktionen ist eine große Menge an Zersetzungsprodukten und das Auftreten von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}$ bzw. W)⁴⁾. Die gelben bis roten Produkte **3–5** sind in festem Zustand mäßig luftempfindlich, ihre Lösungen zersetzen sich dagegen rasch unter Einwirkung von Sauerstoff und Säurespuren.



R	CH ₃	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ C ₆ H ₅	CH(CH ₃)C ₆ H ₅
1–5	a	b	c	d	e

Die von 2-Acetylpyridin abgeleiteten Komplexe **1Aa, c** bilden unter den gleichen Bedingungen in ausnahmslos sehr schlechten Ausbeuten nur Produkte, die sich durch Vergleich von IR- und ¹H-NMR-Spektren als identisch mit den Komplexen **5a, c** erweisen.

Über die Umsetzung des PF₆-Salzes von **1e** mit C₆H₅Li zu **6e** wurde bereits berichtet¹⁾. Eine Ausweitung der Reaktion auf die Chloride **1a–c** zeigt, daß ein dem Typ **6** entsprechender Komplex nur noch ausgehend von **1c** entsteht. Zusätzlich liefern **1b** und **c** geringe Mengen von **3b, c**.

b) Reaktionen von Grignardverbindungen mit den Komplexen 1

Die Komplexe **1** verhalten sich gegenüber Grignardverbindungen uneinheitlich. Während sich beim Einsatz von CH₃MgBr nicht die gewünschten Reaktionsprodukte **3** und **5** isolieren lassen, entsteht bei Verwendung von (CH₃)₂CHMgBr als einziges Produkt unter kompletter Abspaltung des Liganden und Rekombination der verbleibenden Bruchstücke das erst seit einiger Zeit bekannte $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$, charakterisiert durch IR-Spektren und Massenspektrum⁵⁾.

Interessant ist das Verhalten der Grignardreagenzien $p\text{-R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}$) gegenüber **1a** bzw. **c**. Die Umsetzungen in siedendem THF bei einem Molverhältnis von 2:1 liefern ausgehend vom N-Methyl-Komplex **1a** rotorangefarbene

Produkte von noch nicht geklärter Konstitution, die zwei addierte Arylreste und nur noch eine $C \equiv O$ -Gruppe enthalten. Die Lösungen dieser Verbindungen in $CHCl_3$ bilden in kurzer Zeit blaue, äußerst luftempfindliche Komplexe⁶⁾. Ähnlich tiefblaue Verbindungen treten auch bei sämtlichen beschriebenen Reaktionen mit Lithiumorganylen auf; sie konnten jedoch wegen ihrer extremen Empfindlichkeit bisher noch nicht näher charakterisiert werden.

1Aa reagiert dagegen mit C_6H_5MgBr zu **5a**. Dieses Derivat entsteht bei der Reaktion von **1a** mit CH_3Li nur in Spuren. Der *N*-Isopropyl-Komplex **1c** bildet, ähnlich wie bei den Umsetzungen mit C_6H_5Li , die Komplexe **6c**, **f–h**. Die Ausbeuten liegen für $R' = H$, CH_3 und OCH_3 zwischen 27 und 36%, für $R' = Cl$ dagegen nur bei 4%. Produkte vom Typ **3** werden nicht beobachtet.

Das Diastereomereengemisch von **1e** reagiert mit C_6H_5MgBr zum Diastereomereengemisch **6e**, dessen Komponenten sich in ihren 1H -NMR-Spektren unterscheiden.

Da in den Komplexen **1** und **2** das Zentralmetall ein Asymmetriezentrum darstellt, liegen die (*S*)-1-Phenylethylamin-Derivate **e** als Diastereomerenpaare vor⁷⁾. Bei den Umsetzungen mit Lithium- bzw. Magnesiumorganylen wurden sowohl Diastereomeregemische als auch optisch reine Diastereomere eingesetzt. Über den stereochemischen Verlauf dieser Reaktionen wird in einer gesonderten Veröffentlichung berichtet.

Spektren

Die *Infrarot-Spektren* (KBr) der Komplexe **3–6** enthalten im Bereich von $3230–3145\text{ cm}^{-1}$ eine mittelstarke Bande, die sich einer $N-H$ -Streckschwingung zuordnen läßt. Eine Deuterierung wurde an den Komplexen **3a**, **c** und **5c** in CCl_4 -Lösung mittels D_2O durchgeführt. Dabei treten $N-D$ -Banden bei 2380 cm^{-1} und zwischen 1220 und 1270 cm^{-1} auf, entsprechend einem ν_{ND}/ν_{NH} -Verhältnis von 0.74 ± 0.01 .

Die Carbonylbanden von **3–6** liegen im Bereich von $1900–1925$ und $1800–1825\text{ cm}^{-1}$. Gegenüber den Ausgangsverbindungen⁸⁾ bedeutet dies eine Verschiebung von etwa 50 bzw. 75 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen. Eine bei $1590–1600\text{ cm}^{-1}$ auftretende mittelstarke Bande wird der ν_{CN} -Schwingung des Pyridinrings zugeordnet.

Die *Massenspektren* der Komplexe **3–6** sind gekennzeichnet durch eine große Anzahl gleich intensiver Fragmente, aus denen nur wenige stabilere herausragen. Einwandfrei feststellbar sind jedoch sämtliche Molekülpeaks und die anschließende sukzessive Abspaltung zweier CO-Gruppen. In Konkurrenz hierzu tritt in **3d**, **e**, **4c**, **5c**, **e** die Fragmentierung des *N*-Alkylrestes mit nachfolgendem Verlust der CO-Gruppen. Die Zuordnung dieses für Dicarbonylkomplexe mit starken Donorliganden ungewöhnlichen Verlaufs⁹⁾ wird insbesondere durch die entsprechende Fragmentierung der *N*-Benzylverbindung **3d** gestützt. Das in allen Spektren auftauchende Ion $m/e = 241$ bzw. 327 kann dem Bruchstück $C_5H_5MC_5H_4N$ ($M = Mo$ bzw. W) zugeordnet werden und zeugt von einer Umordnung der Koordinationspartner im Sinne der Ausgangsverbindungen.

In den 1H -NMR-Spektren aller Komplexe **3–6** (Tab. 1) ergeben die Cyclopentadienylprotonen jeweils ein scharfes Singulett. Da die Ausgangsverbindung **1e** als Diastereomerenpaar eingesetzt wurde⁷⁾, tritt in **3e** und **6e** je ein C_5H_5 -Signal pro Diastereomer auf. Eine entsprechende Verdoppelung der Signale ist auch für die Protonen des *N*-(1-Phenylethyl)-Restes zu beobachten. In **5e** ist diese Aufspaltung dagegen nicht vorhanden.

Tab. 1. ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **3–6** in CDCl_3 -Lösung: τ -Werte^{a)}, Multiplizitäten^{b)} und Kopplungskonstanten J (Hz)

Verb.	CH_3 ($J_{\text{CH}-\text{CH}_3}$)	NCH_3 ($J_{\text{NH},\text{CH}_3}$)	CH (J_{CH_2})	$\alpha\text{-CH}$ ($J_{\text{NH},\text{CH}}$)	C_5H_5	C_6H_5	3-H	4-H ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)	5-H	6-H
3a	—	27.17 (5.5)	—	26.25 (7)	5.02	—	m 2.49	^{e)}	m 3.19	m 1.84
3b^{f)}	—	—	—	5.33 ^{d)}	4.92	m 2.82	m 2.47	^{e)}	^{e)}	m 1.73
3c^{f)}	28.59, 28.74 (6)	—	m 7.92	26.22 (7)	5.02	—	m 2.49	m 2.87	m 3.19	m 1.85
3d^{c)}	—	—	26.32, 25.70 (15)	6.09	5.00	m 2.74	^{e)}	^{e)}	m 3.25	m 1.96
(+)-3e^{g)}	28.47 (7)	—	^{c)}	26.00 (7)	5.10	m 2.69	^{e)}	^{e)}	^{e)}	m 1.90
(-)-3e^{c,g)}	28.26 (7)	—	46.86	6.30	4.95	m 2.87	^{e)}	^{e)}	m 3.27	m 1.85
4a	—	26.99 (6)	—	26.27 (6)	4.92	—	m 2.55	^{e)}	m 3.19	m 1.84
4b	—	—	—	5.35 ^{d)}	4.83	m 2.83	^{e)}	^{e)}	^{e)}	m 1.76
4c	28.62, 28.74 (6.5)	—	m 7.84	26.17 (6.5)	4.87	—	m 2.47	^{e)}	m 3.19	m 1.82
5a^{h)}	—	27.05 (5.5)	—	—	5.09	—	m 2.64	m 2.64	m 3.18	m 1.90
5cⁱ⁾	28.49, 28.70 (6)	—	m 7.05	—	5.05	—	m 2.57	m 2.57	m 3.18	m 1.88
5e^{j)}	28.21 (6.6)	—	m 6.33	—	5.02	m 2.80	^{e)}	^{e)}	^{e)}	m 1.84
6c	28.57, 29.27 (6)	—	m 7.51	—	5.07	m 2.79	^{e)}	^{e)}	m 3.18	m 1.91
(+)-6e^{g)}	28.29 (7)	—	m 6.73	—	4.93	m 3.06	^{e)}	^{e)}	^{e)}	m 1.77
(-)-6e^{g)}	28.91 (7)	—	m 6.41	—	5.34	m 2.60	^{e)}	^{e)}	m 3.13	m 1.79
6f^{k)}	28.56, 29.18 (6)	—	^{e)}	—	5.03	^{e)}	^{e)}	^{e)}	m 3.13	m 1.86
6g^{l)}	28.56, 29.17 (6)	—	m 7.57	—	5.03	^{e)}	^{e)}	^{e)}	m 3.20	m 1.88
6h	28.54, 29.16 (6)	—	m 7.54	—	5.03	^{e)}	^{e)}	^{e)}	m 3.14	m 1.85

^{a)} Bezogen auf TMS; Gerät Varian T-60. — ^{b)} Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten, m = Multipl. mit angegebenem Schwerpunkt; keine Angaben: Singulett. — ^{c)} Nach Zusatz von 4 Tropfen D_2O . — ^{d)} Siehe Text. — ^{e)} Überlagerung durch andere Signalgruppen. — ^{f)} Gerät Bruker WH-90. — ^{g)} Drehsinn bei 365 nm. — ^{h)} $\alpha\text{-CH}_3$ τ = 7.96. — ⁱ⁾ $\alpha\text{-CH}_3$ τ = 7.90. — ^{j)} $\alpha\text{-CH}_3$ τ = 8.26. — ^{k)} $\text{CH}_3\text{-Ar}$ τ = 7.69. — ^{l)} CH_3O τ = 6.23.

Die Signale der *N*-Alkylgruppen erscheinen verdoppelt, bedingt durch eine Kopplung mit dem benachbarten NH-Proton. Nach Zusatz von etwas D₂O erhält man für die NCH₃-Resonanzen in **3a** und **4a** je ein Singulett. Ebenso reduzieren sich die vorher komplizierten Aufspaltungsmuster der Methinprotonen in den übrigen *N*-Alkylresten auf ein Pseudoquintett für **3c**, **4c**, **5c** und **6c**, **f–h** sowie auf ein Quartett in **3e**, **5e**, **6e**. Die diastereotopen Methylenprotonen des *N*-Benzylrests in **5d** erscheinen nach D₂O-Zusatz als AB-System. Die magnetische Nichtäquivalenz der Methylgruppen in den *N*-Isopropylresten von **3c**, **4c**, **5c** und **6c**, **f–h** äußert sich im Auftreten von zwei Dubletts. Während die Unterschiede der chemischen Verschiebungen in **3c**, **4c** und **5c** zwischen 7.2 und 12.6 Hz liegen, bewirkt die Einführung der Phenylgruppe in den Chelatring von **6c**, **f–h** eine Vergrößerung auf 36–38 Hz.

Die Substituenten an den C- und N-Atomen des Chelatrings können relativ zum C₅H₅-Rest unter oder über der Ligandenebene angeordnet sein. Die Röntgenstrukturanalysen der C-substituierten Metalla-aziridin-Derivate **5e**, **6c**, **e** zeigen übereinstimmend, daß sich der Alkyl- oder Arylsubstituent R am Stickstoff auf der dem C₅H₅-Rest abgewandten Seite befindet, während der Pyridinylrest am Kohlenstoff *trans*-ständig in bezug auf den Stickstoffsubstituenten ist, wobei sich in allen untersuchten Fällen eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Pyridinstickstoff und dem NH-Proton ausbildet^{2,10}. Diese stereochemisch einheitliche Anordnung wird in den Komplexen **5a**, **c**, **e** durch die Stellung der Methylgruppe am Metalla-aziridin-Ring bestätigt. Die gegenüber unterschiedlichen räumlichen Orientierungen besonders empfindliche CH₃-Gruppe¹¹ ergibt nur ein Singulett.

Die gleiche Anordnung der Substituenten am Chelatring wird auch für die Verbindungen **3** und **4** angenommen. In Übereinstimmung hiermit erscheint das Dublett (bzw. Singulett nach Zusatz von D₂O) des CH-Ringprotons in allen Komplexen **3** und **4** nur einmal. Die Größe der Kopplungskonstanten $J_{\text{NH, CH}}$ von 6–7 Hz ist eher vergleichbar mit der entsprechenden Kopplung von 8 Hz in *trans*-2,3-Diphenylaziridin als mit der Kopplung von 9.4 Hz in der analogen *cis*-Verbindung¹².

Das Signal des Protons am Dreiring in den Spektren von **3b** und **4b** ist stark verbreitert ebenso wie das des betreffenden Kohlenstoffs im ¹³C-NMR von **3b**. Nach Zugabe von D₂O erhält man für das Dreiringproton ein relativ scharfes Singulett.

Aufspaltungsmuster und Kopplungskonstanten der Pyridinprotonen stimmen überein mit denen der bereits ausführlich beschriebenen Ausgangsverbindungen **1** und **2**⁸. Entsprechend ist der Gang nach höherem Feld 6-, 3-, 4-, 5-H.

Zur Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren wurden die in besseren Ausbeuten erhältlichen Komplexe **3a–c**, **4a**, **5c** und **6c** ausgewählt (Tab. 2).

Die Signalgruppen der *N*-Alkylreste entsprechen in allen untersuchten Verbindungen bekannten Werten. Der Ringkohlenstoff erweist sich gegenüber strukturellen Veränderungen als relativ empfindlich. Laut teilgekoppelten Spektren trägt er in **3a–c** und **4a** einen Wasserstoff, während er in **5c** und **6c** erwartungsgemäß als tertiärer Kohlenstoff vorliegt. Die Substitution von H durch CH₃ bzw. C₆H₅ drückt sich in einer Verschiebung von ca. 5 ppm nach tieferem Feld aus. Der Einbau von W in den Chelatring anstelle von Mo in **4a** bewirkt dagegen eine Hochfeldverschiebung von ca. 11 ppm gegenüber den übrigen Komplexen. Eine Kopplung ¹⁸³W-¹³C kann aufgrund der störenden Nachbarschaft des Ringstickstoffs nicht beobachtet werden.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **3a** – **c**, **4a**, **5c** und **6c** in CDCl_3 -Lösung (unter Zusatz von 0.05 M $\text{Cr}(\text{acac})_3$): δ -Werte (i-TMS)^{a)}

Verb.	$\text{CH}_3^b)$	$\alpha\text{-CH}_3$	N-CH_3	$\text{CH}^b)$	M-C-N	C_5H_5	CO	C-2	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ C-3 bis C-6
3a	—	—	46.6	—	48.0	93.1	247.9 251.4	165.3	119.1 – 148.1
3b ^{c)}	—	—	—	—	48.6	93.5	246.3 249.3	165.2	119.4 – 148.2
3c	22.2 25.0	—	—	60.4	47.0	93.2	248.5 250.7	166.1	119.1 – 148.1
4a	—	—	48.2	—	37.4	92.2	216.4 222.0	165.6	119.1 – 148.0
5c	22.6 23.7	23.6	—	54.3	53.5	93.4	248.4 249.8	168.0	119.2 – 147.0
6c ^{d)}	22.5 23.9	—	—	65.4	53.9	93.9	248.5 247.7	166.7	119.5 – 147.0

^{a)} Gerät Bruker WH-90 (22.63 MHz), Breitbandentkopplung. — ^{b)} Isopropylrest. — ^{c)} C_6H_5 C-1 149.3, C-2 bis C-6 119.9 bis 129.2. — ^{d)} C_6H_5 C-1 139.4, C-2 bis C-6 124.4 bis 127.7.

Eine auffallende Verbreiterung des Signals des metallierten Kohlenstoffs in **3b** im ^{13}C -Spektrum entspricht der im ^1H -NMR-Spektrum beobachteten Signal-Verbreiterung des an dieses C-Atom gebundenen Wasserstoffs. Auch die Signale der CO-Kohlenstoffatome von **3b** erscheinen verbreitert. Da **3b** verglichen mit den übrigen Komplexen äußerst zersetzlich ist, kann nicht durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Spektren entschieden werden, ob ein dynamischer Vorgang die Ursache dieser Verbreiterungen ist.

Die diastereotopen Carbonylgruppen der übrigen Komplexe **3**–**6** ergeben bei Raumtemperatur zwei Signale; gleiches gilt für die Methylgruppen in den Isopropylresten. Dies weist auf Konfigurationsstabilität der Verbindungen hin, die bereits früher für das optisch aktive Derivat **6e** nachgewiesen worden ist, das bis 90°C nicht isomerisiert¹⁾. Im Gegensatz dazu sind die CO-Gruppen im nahe verwandten Imidoylkomplex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NCH}_3)$ bei 65°C äquivalent, während sie bei 0°C zwei getrennte Signale liefern¹³⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF AG* und der *Dynamit-Nobel AG* für Unterstützung dieser Arbeit. Herrn *Th. Burgemeister* danken wir für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren und den Herren *Dr. K. K. Mayer* und *E. Fischer* für Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden unter Ausschluß von Luft und unter Verwendung von trockenen und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Eigenschaften und analytische Daten der neu dargestellten Komplexe sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Chloride **1** und **2** werden in siedendem Benzol aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (M = Mo, W) und den entsprechenden Schiffbasen dargestellt⁸⁾.

1. *Umsetzung der Komplexe 1 und 2 mit Methylolithium*: Zur Suspension von 5.6 mmol der Komplexe **1a** – **e** bzw. **2** in 100 ml THF tropft man bei Raumtemp. 11.2 mmol einer CH_3Li -Etherlösung. Nach 30 min Erhitzen unter Rückfluß (**2a** – **c** 60 min) ist eine schwarzbraune Lösung entstanden.

Den nach Abzug des Lösungsmittels verbleibenden zähen Rückstand löst man in 10 ml Benzol und chromatographiert an SiO_2 . Dabei läuft stets rotes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ in geringen Mengen den entstandenen Komplexen voraus; salzartig verkrustete, schwarzbraune bis blaue Zersetzungsprodukte verbleiben an Kieselgel adsorbiert. Die Elution der Produkte ist in Tab. 4 näher beschrieben. Die nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibenden braunen Öle kristallisieren beim Verreiben mit Pentan zu hellen Pulvern. Diese werden bei Raumtemp. in der kleinstmöglichen Menge Ether aufgenommen, dem notfalls etwas Benzol zugesetzt wird. Die Lösungen werden über SiO_2 filtriert und mit Pentan im angegebenen Verhältnis (Tab. 4) versetzt. Die Kristallisation erfolgt bei -35°C .

Tab. 3. Eigenschaften und analytische Daten der Komplexe 3–6

-3-(2-pyridyl)-1-azonia-2-[dicarbonyl(cyclopentadienyl)molybdata bzw. wolframata]-cyclopropan	Aussehen/Schmp. ($^\circ\text{C}$)	Summenformel (Molmasse) ^{a)}	Analyse		
			C	H	N
1-Methyl- (3a)	Weinrote Prismen, 78 (Zers.)	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{MoN}_2\text{O}_2$ (338)	Ber. 49.70 Gef. 49.82	4.14 4.29	8.28 8.27
1-Phenyl- (3b)	Rotbraune Nadelchen, 127 (Zers.)	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{MoN}_2\text{O}_2$ (400)	Ber. 57.03 Gef. 57.13	3.99 4.16	6.99 7.29
1-Isopropyl- (3c)	Orange Nadelchen, 120 (Zers.)	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{MoN}_2\text{O}_2$ (366)	Ber. 52.45 Gef. 52.64	4.91 4.98	7.65 7.92
1-Benzyl- (3d)	Rotbraune Rhomben, 123–123.5	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{MoN}_2\text{O}_2$ (413)	Ber. 57.98 Gef. 58.06	4.35 4.31	7.73 7.73
(–)-1-(1-Phenylethyl)- ((–)-3e)	Bernsteinfarbige Nadeln, 115 (Zers.)	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{MoN}_2\text{O}_2$ (428)	Ber. 58.91 Gef. 59.00	4.67 4.45	6.54 6.64
1-Methyl- (4a)	Rote hexagonale Plättchen, 90 (Zers.)	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{W}$ (426)	Ber. 39.47 Gef. 39.22	3.28 3.17	6.57 6.57
1-Phenyl- (4b)	Braune Plättchen, 133 (Zers.)	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{W}$ (488)	Ber. 46.76 Gef. 46.83	3.28 3.44	5.73 5.73
1-Isopropyl- (4c)	Rote Nadeln, 110 (Zers.)	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{W}$ (454)	Ber. 42.32 Gef. 42.56	3.96 3.92	6.16 5.98
1-Isopropyl-3-methyl- (5c)	Gelbe Rhomben, 80.5 (Zers.)	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{MoN}_2\text{O}_2$ (380)	Ber. 53.68 Gef. 53.71	5.26 5.19	7.36 7.10
3-Methyl-1-(1-phenylethyl)- (5e)	Orangerote Prismen, 116 (Zers.)	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{MoN}_2\text{O}_2$ (442)	Ber. 59.74 Gef. 59.98	5.01 5.16	6.33 6.52
1-Isopropyl-3-phenyl- (6c)	Rotorange Nadeln, 150 (Zers.)	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{MoN}_2\text{O}_2$ (442)	Ber. 59.74 Gef. 59.65	5.01 5.01	6.33 6.24
(+)-3-Phenyl-1-(1-phenylethyl)- ((+)-6e)	Rotorange Nadeln, 149 (Zers.)	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{MoN}_2\text{O}_2$ (504)	Ber. 64.29 Gef. 64.17	4.79 4.80	5.55 5.55
(–)-3-Phenyl-1-(1-phenylethyl)- ((–)-6e)	Rotorange Nadeln, 141 (Zers.)	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{MoN}_2\text{O}_2$ (504)	Ber. 64.29 Gef. 64.45	4.79 4.78	5.55 5.78
1-Isopropyl-3-(4-methylphenyl)- (6f)	Rotorange Nadeln, 164–166	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{MoN}_2\text{O}_2$ (456)	Ber. 60.52 Gef. 60.19	5.30 5.31	6.14 6.06
1-Isopropyl-3-(4-methoxyphenyl)- (6g)	Rotorange Nadeln, 181–183	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{MoN}_2\text{O}_3$ (472)	Ber. 58.48 Gef. 58.42	5.12 5.07	5.93 5.88
3-(4-Chlorphenyl)-1-isopropyl- (6h)	Rotorange Nadeln, 176–177	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClMoN}_2\text{O}_2$ (476)	Ber. 55.41 Gef. 55.69	4.44 4.47	5.87 5.84

^{a)} Sämtliche Molmassen sind massenspektrometrisch bestätigt.

Tab. 4. Schema zur Chromatographie^{a)} der Komplexe 3–5

Ausgangskomplex	Elutionsmittel	Farbe der Zone	Produkt	Ausb. (%)	Umkristallisation aus
1a	C ₆ H ₆ /Et ₂ O (30:1)	gelb rotorange	5a 3a	^{b)} 23	Et ₂ O/Pentan (2:1)
1b	C ₆ H ₆ /Et ₂ O (35:1)	gelb rot, breit	5b 3b	^{b)} 15	Et ₂ O/Pentan (2:1)
1c	C ₆ H ₆	orange rotorange	5c 3c	10 18	Et ₂ O/Pentan (2:1) Et ₂ O/Pentan (2:1)
1d	C ₆ H ₆	gelb, breit	3d	5	Et ₂ O/Pentan/C ₆ H ₆ (4:2:1)
1e	C ₆ H ₆ C ₆ H ₆ /Et ₂ O (100:1)	gelborange rotorange	5e 3e	7 3	Et ₂ O/Pentan (2:1) Et ₂ O/Pentan (2:1)
2a	C ₆ H ₆ C ₆ H ₆ /Et ₂ O (10:1)	gelb rotorange, breit	^{c)} 4a	^{b)} 19	Et ₂ O/Pentan (2:1)
2b	C ₆ H ₆	gelb rotorange	^{c)} 4b	^{b)} 6	— Et ₂ O/C ₆ H ₆ (5:1)
2c	C ₆ H ₆	gelb rotorange, breit	^{c)} 4c	^{b)} 7	— Et ₂ O/Pentan/C ₆ H ₆ (4:2:1)

^{a)} Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.200 mm) der Fa. Merck (Darmstadt), stickstoffgesättigt, nicht ausgeheizt; Säule 50 cm × 3.5 cm. — ^{b)} Spuren, die zur IR-spektroskopischen Identifizierung ausreichen. — ^{c)} Auf Grund von IR-Spektren analog zu den Komplexen 5a–c.

2. Umsetzung von **1** mit *p*-R'C₆H₄MgBr (R' = H, CH₃, OCH₃, Cl): Zu einer Suspension von 3.3 mmol **1Aa**, **1c** bzw. **e** tropft man bei Raumtemp. eine 6.4 M Grignardlösung in 50 ml THF und hält anschließend 30 min am leichten Sieden. Die dunkelrotbraune Lösung wird nach Entfernen des Solvens an SiO₂ chromatographiert. Die rotorangefarbenen Produkte werden mit Benzol eluiert.

Literatur

- ¹⁾ H. Brunner und J. Wachter, J. Organomet. Chem. **113**, C58 (1976).
- ²⁾ H. Brunner, H. Schwägerl, J. Wachter, G. M. Reisner und I. Bernal, Angew. Chem. **90**, 478 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 453 (1978).
- ³⁾ E. W. Abel, R. J. Rowley, R. Mason und K. M. Thomas, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 72; E. W. Abel und R. J. Rowley, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1096; C. W. Fong und G. Wilkinson, ebenda **1975**, 1100.
- ⁴⁾ G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. **76**, 209 (1954); T. S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 104 (1956).
- ⁵⁾ R. J. Klingler, W. Butler und M. D. Curtis, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3535 (1975).
- ⁶⁾ H. Brunner und J. Wachter, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ⁷⁾ H. Brunner, Chem. Unserer Zeit **11**, 157 (1977).
- ⁸⁾ H. Brunner und W. A. Herrmann, Chem. Ber. **105**, 3600 (1972).
- ⁹⁾ H. Brunner, K. K. Mayer und J. Wachter, Chem. Ber. **110**, 730 (1977).
- ¹⁰⁾ J. Bernal, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹¹⁾ H. Brunner, E. Bauer und J. Wachter, Chem. Ber. **111**, 379 (1978).
- ¹²⁾ R. Martino, A. Lopez und A. Lattes, Org. Magn. Reson. **8**, 332 (1976).
- ¹³⁾ R. D. Adams und D. F. Chodos, Inorg. Chem. **17**, 41 (1978).