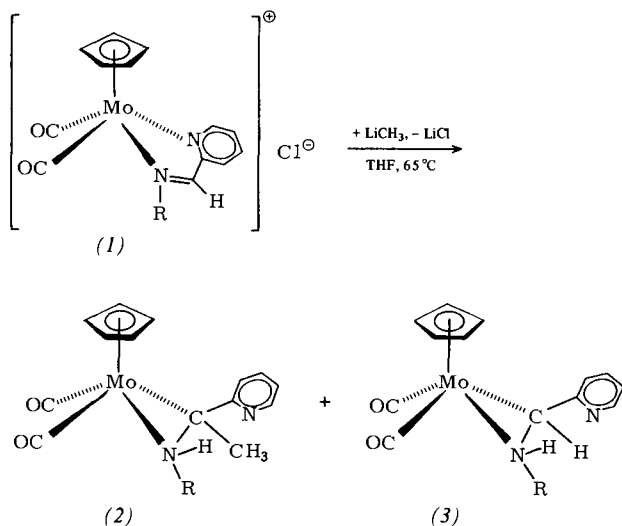


H gegen CH₃ am Azomethinkohlenstoff, Anlagerung von H an den Iminostickstoff, Spaltung der Mo—N(Pyridin)-Bindung und Knüpfung der neuen Mo—C-Bindung unter Bildung eines dreigliedrigen Rings aufzufassen sind.



R = CH₃, C₆H₅, CH(CH₃)₂, CH₂C₆H₅, CH(CH₃)C₆H₅

Die kationischen Pyridinecarbaldimin-Komplexe (1) reagieren mit CH₃Li im Überschuß zu den neutralen Verbindungen (2) und (3). Einer starken N—H-Valenzschwingung im IR-Spektrum entspricht im ¹H-NMR-Spektrum eine Kopplung NH-CH im N-Alkylrest von (2) und (3) und eine Kopplung NH-CH im Dreiring von (3), die beide bei Zusatz von D₂O zusammenbrechen. Für den in die Komplexe (2) eingeführten Methylsubstituenten beobachtet man ein Singulett. Die strukturelle Verwandtschaft beider Komplextypen (2) und (3) wird auch in den ähnlichen ¹³C-NMR-Spektren deutlich.

Verbindung (2) mit R = CH(CH₃)C₆H₅ bildet orangefarbene, monokline Kristalle (Raumgruppe P2₁/a) mit den Zellkonstanten a = 17.053(9), b = 11.185(5), c = 11.011(3) Å, β = 104.48(3)°; V = 2033.5 Å³, d_{ber} = 1.44 g·cm⁻³; Z = 4. Von 6364 gemessenen Reflexen (Mo K_α-Strahlung, λ = 0.71069 Å) wurden 3268 zur Verfeinerung der Struktur herangezogen (R-Wert 5.4 %). Das dominierende Strukturelement im Molekül ist ein η²-Amino-

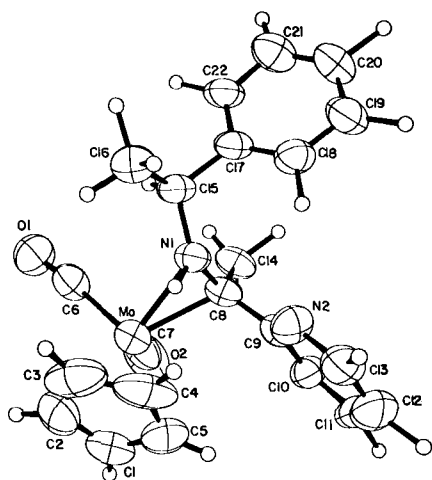


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von (2), R = CH(CH₃)C₆H₅. Bindungslängen: Mo—N1 2.178(8), Mo—C8 2.223(12), C8—N1 1.418(16), Mo—C6 1.933(12), Mo—C7 1.932(13), Mo—Cp 2.348–2.407, C—C(Phenyl- und Pyridylring) 1.381–1.415, C—N(Pyridylring) 1.356(17) und 1.344(13) Å; Bindungswinkel: N1—Mo—C8 37.6(4), N1—Mo—C6 92.3(4), C6—Mo—C7 78.4(6), C7—Mo—C8 78.9(5), Mo—N1—C8 72.9(6), Mo—C8—N1 69.5(6)°.

methyl-Ligand mit *trans*-Anordnung der großen Pyridyl- und α-Phenylethylsubstituenten. Übereinstimmend mit der ausschließlichen Bildung der *trans*-Formen tritt in den NMR-Spektren von (2) und von (3) jeder Satz von Signalen nur einfach auf.

Die Verbindungen (2) und (3) entsprechen einem bereits beschriebenen Komplexotyp^[3]; Abstände und Winkel im Dreiring von (2) sind denen in (CO)₄MnCH₂NR₂^[4] vergleichbar.

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 5.6 mmol (1) in 100 ml Tetrahydrofuran tropft man bei Raumtemperatur 11.2 mmol LiCH₃ in Diethylether. Die Reaktion wird durch 30 min Erhitzen unter Rückfluß vervollständigt. Bei Chromatographie an SiO₂ wird mit Benzol zunächst [C₅H₅(CO)₃Mo]₂ eluiert, dann (2), bei Zusatz von wenig Ether auch (3). Die Produkte werden aus Ether/Pentan bei -35°C umkristallisiert. Ausbeuten (2) und (3) 3–23%, abhängig von den Substituenten R.

Eingegangen am 3. April 1978 [Z 978]

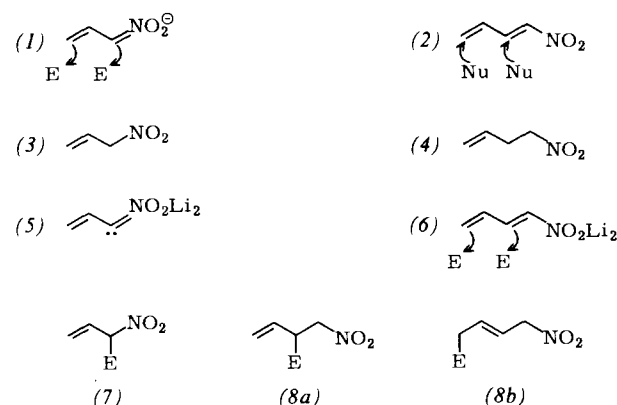
- [1] H. Brunner, J. Wachter, J. Organomet. Chem. 113, C58 (1976).
 [2] S. J. LaPlaca, I. Bernal, H. Brunner, W. A. Herrmann, Angew. Chem. 87, 379 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 353 (1975).
 [3] C. W. Fong, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 1100.
 [4] E. W. Abel, R. J. Rowley, R. Mason, K. M. Thomas, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 72; E. W. Abel, R. J. Rowley, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 1096.

Doppelte Deprotonierung von 3-Nitropropen und 4-Nitro-1-buten: Derivate ihrer Dianionen als neuartige Reagentien zur CC-Verknüpfung

Von Dieter Seebach, Rainer Henning und Friedrich Lehr^[*]

C—C-Verknüpfungsreaktionen mit dem allylischen Nitronat (1) sind unseres Wissens bisher unbekannt, an das Nitrobutadien (2) können sich Nucleophile in 2- oder 4-Stellung addieren^[1].

Unter den schon früher von uns beschriebenen Bedingungen (2 Äquivalente *n*-Butyllithium bei -80 bis -90°C in HMPTA-haltigem THF)^[2] zur Erzeugung einfacher Nitroalkan-Dianionen entstehen aus der Allylverbindung (3)^[3] unter α,α-Doppeldeprotonierung (5), aus dem Homoallylderivat (4)^[4] dagegen tiefrote Lösungen des Produktes (6) der α,β-Abstraktion. Dies beweisen die Umsetzungen von (5) und (6) mit Elektrophilen.



[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. F. Lehr
 Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
 Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
 Dr. R. Henning
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen