

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 31¹⁾***N*-Benzylketenimin-Komplexe – Reaktivitätssteuerung von Additions- und Umlagerungsreaktionen durch unterschiedliche Metallreste**

Rudolf Aumann* und Heinrich Heinen

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

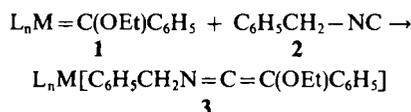
Eingegangen am 27. April 1988

N-Benzylketenimin-Komplexe, $L_nM[C_6H_5CH_2N=C=C(OEt)C_6H_5]$ **3** [$L_nM = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5, Mn(CO)_2(CH_3-C_5H_4), Fe(CO)_4$] werden durch Addition von Benzylisocyanid an Carbenkomplexe **1** erhalten. Sie isomerisieren leicht unter 1,3-*N*/*C*-Wanderung des Benzylrestes zu 3-Phenylpropanitril-Komplexen **5**. Die Umlagerungstendenz hängt stark vom jeweiligen Metallrest ab und läßt sich durch folgende Reihe charakterisieren: $Mo > Cr > W \gg Mn, Fe$. Abfangreaktionen unter Addition protischer Nucleophile an **3** führen zu Aminocarben-Komplexen **6**. Abfangreaktionen mit weiterem Benzylisocyanid liefern Di(imino)indan und/oder Azetidinylden-Komplexe (**11** und/oder **12** bzw. **13**). Der Einfluß des jeweiligen Metallrests auf die Produktverteilung wird durch Konkurrenzversuche charakterisiert. An Chrom- und Molybdän-Komplexen dominiert die Bildung von Di(imino)indanen, an Mangan- und Eisen-Komplexen die Bildung von Azetidinen. Wolfram-Komplexe nehmen eine Mittelstellung ein und bilden beide Systeme in etwa gleichen Anteilen.

Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 31¹⁾***N*-Benzylketenimine Complexes – Metal Influence on Rearrangement and Addition Reactions**

N-Benzylketenimine complexes, $L_nM[C_6H_5CH_2N=C=C(OEt)C_6H_5]$ **3** [$L_nM = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5, Mn(CO)_2(CH_3-C_5H_4), Fe(CO)_4$] are obtained on addition of benzyl isocyanide to metal carbene complexes **1**. They can be easily isomerized by a 1,3-*N*/*C* migration of the benzyl group to give 3-phenylpropanenitrile complexes **5**. The tendency for this rearrangement is strongly influenced by the nature of the metal and follows the sequence $Mo > Cr > W \gg Mn, Fe$. This is demonstrated by competition experiments involving the addition of methanol to give aminocarbene complexes **6** and the addition of a further equivalent of benzyl isocyanide to give di(imino)indane complexes and/or azetidinyldene complexes (**11** and/or **12** and **13**, respectively). One observes the formation of di(imino)indanes with chromium and molybdenum complexes, but with manganese and iron complexes azetidines are formed. Tungsten complexes play an intermediate role in so far as both systems are obtained.

Durch Addition von Isocyaniden an Carben-Komplexe lassen sich unter sehr milden und neutralen Bedingungen Kettenimin-Komplexe herstellen. Diese eignen sich zum Aufbau organischer Verbindungen nach neuen, metallinduzierten Verknüpfungsmustern²⁾. Wir beschrieben kürzlich [3,3]-*N*/*C*-Umlagerungen von *N*-Allylketenimin- zu Pentenitril-Komplexen³⁾ in der Ligandensphäre von $(CO)_5Cr$ - oder $(CO)_5W$ -Gruppen. Wir beobachten *N*/*C*-Umlagerungen jetzt auch bei *N*-Benzylketenimin-Komplexen **3**, die durch Umsetzung von **1** mit **2** leicht zugänglich sind.

 L_nM : $Cr(CO)_5$ (a), $Mo(CO)_5$ (b), $W(CO)_5$ (c), $Mn(CO)_2(\pi-C_5H_4CH_3)$ (d), $Fe(CO)_4$ (e)

Die Umlagerungstendenz von **3** läßt sich durch den Metallrest variieren. Es ergeben sich erhebliche Reaktivitätsunterschiede zwischen den Cr-, Mo-, W-, Mn- und Fe-Komplexen **3a**–**e**. Wir beschreiben den Einfluß des Metalls auf miteinander konkurrierende Umlagerungs- und Additionsreaktionen in Gegenwart eines protischen Nucleophils bzw. eines weiteren Äquivalents Isocyanid.

Strukturen der *N*-Benzylketenimin-Komplexe **3**

Ketenimin-Liganden können über das freie Elektronenpaar am Stickstoff, über die C=N- oder die C=C-Bindung sowie über Substituenten am N=C=C-Gerüst gebunden sein²⁾. Wir zeigen, daß unterschiedliche Koordinationsverhältnisse zu jeweils unterschiedlichen Reaktivitäten der Komplexe führen.

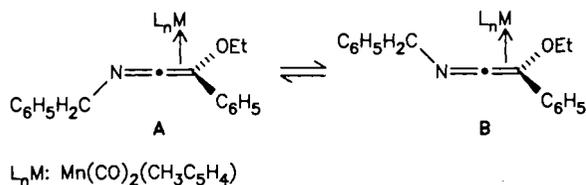
Aus der Reihe der Ketteniminkomplexe **3** haben wir lediglich **3d** rein und kristallin isoliert. **3a**–**c** konnten wegen ihrer hohen Isomerisierungstendenz zu **5a**–**c**, **3e** wegen seiner ausgeprägten Neigung zur Addition von weiterem **2** unter Bildung von **12e** nicht in Substanz gefaßt werden. Aufgrund der Erfahrung mit anderen Kettenimin-Komplexen gehen wir davon aus, daß in **3a** (wahrscheinlich auch in **3b**, **c**) der Metallrest an das freie Elektronenpaar am Stickstoff^{2,4)} gebunden ist. Demgegenüber besteht bei **3d** (wahrscheinlich auch bei **3e**) laut NMR-Untersuchungen eine Koordination über die C=C-Bindung.

Da **3d** bis 80°C beständig ist, konnte die Moleküldynamik dieses Komplexes anhand von NMR-Spektren über einen vergleichsweise weiten Temperaturbereich untersucht werden. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigen sich AB-Systeme bei 25°C für die NCH₂- ($J = -13$ Hz, $\delta = 5.40$ und 5.25 in C₆D₆) und OCH₂-Gruppen ($J = -9$ Hz, $\delta = 3.69$ und 3.57) durch den Einfluß der chiralen Heterokumuleneinheit. Bis

+ 70°C treten praktisch keine Änderungen auf, wenn man von geringfügigen paramagnetischen Linienverbreiterungen als Folge partieller Zersetzung absieht. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist zwei Signale für die deastereotopen Kohlenstoffe der $\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Einheit bzw. für C-2,5 des $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)$ -Rings auf. Beim Abkühlen machen sich sowohl in den ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektren Signalverdoppelungen bemerkbar. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich bei -60°C zwei Komplexe **A** und **B** im Verhältnis ca. 3:1 nebeneinander beobachten.

Diagnostisch aufschlußreich sind die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale der mittleren und endständigen C-Atome der $\text{N}=\text{C}=\text{C}$ -Einheit ($\delta = 200.54$ bzw. 62.27 , 25°C , C_6D_6). Diese sind im Vergleich zu $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_3\text{N}=\text{C}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}_3]$ ($\delta = 229.81$ bzw. 111.61) oder $(\text{CO})_5\text{Cr}[c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{N}=\text{C}=\text{C}(\text{OEt})\text{CH}_3]$ ($\delta = 226.02$ bzw. 114.68) stark nach hohem Feld verschoben. Wir werten dies als Hinweis, daß der Mangan- im Gegensatz zum Chrom-Rest über die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung koordiniert ist. Der Mangan-Komplex **3d** weist zumindest in Lösung andere Koordinationsverhältnisse auf als der Chrom-Komplex **3a**.

Wir ordnen den Isomeren von **3d** die Strukturen **A** und **B** zu. Diese könnten sich durch Inversion⁵⁾ am Stickstoff ineinander umlagern. Der Anteil an **B** sollte aus sterischen Gründen energetisch wenig begünstigt sein.



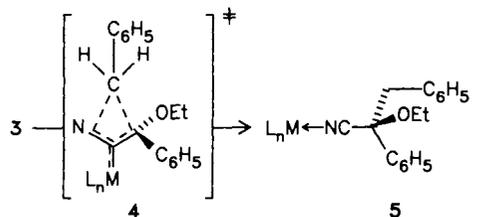
Konkurrenz von *N/C*-Isomerisierung und Addition

Der Einfluß des Metalls auf die Isomerisierungstendenz der *N*-Benzylketenimin-Komplexe **3** läßt sich anhand von Konkurrenzexperimenten abschätzen. **3a–c** ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) sind sehr thermolabil und isomerisieren spontan schon bei 0°C , **3d** ($\text{M} = \text{Mn}$) hingegen erst ab 100°C zu den 3-Phenylpropanitril-Komplexen **5a–d**. Am Eisen-Komplex **3e** ist die Isomerisierung zu **5e** viel langsamer als die Addition von weiterem Isocyanid zu **12e** (s. u.). Somit zeichnet sich ab, daß mit zunehmendem Donorcharakter der Metall-Reste Additionsreaktionen unter Ausbildung von Aminocarben-Strukturen gegenüber *N/C*-Isomerisierung begünstigt sind.

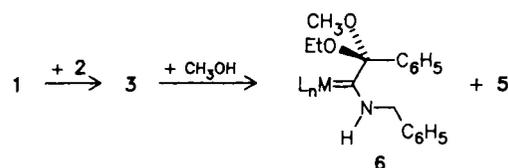
Wir stellen uns vor, daß bei der Umlagerung von **3** nach **5** ein Übergangszustand **4** durchlaufen wird, in dem die $\text{N}=\text{C}=\text{C}$ -Einheit des Ketenimin-Liganden abgewinkelt und so der räumliche Abstand zwischen Ausgangs- und Zielatom verkürzt ist.

Aussagen über relative Umlagerungstendenzen der Ketenimin-Komplexe **3** ermöglichen Konkurrenzexperimente, bei denen **3** aus **1** und **2** in Gegenwart von Methanol als protisch-nucleophilem Reaktionspartner hergestellt wurde. Bereits innerhalb der Gruppe $\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen den relativen Geschwindigkeiten der Umlagerung von **3** zum jeweiligen Nitrilkomplex **5**

und der Addition von Methanol zum Aminocarben-Komplex **6**. Beim Molybdän-Komplex **3b** überwiegt die Umlagerung zu **5b**, bei den Wolfram-, Mangan- und Eisen-Komplexen **3c–e** tritt bevorzugt Addition zu **6c–e** ein. Am Chrom-Komplex **3a** verlaufen Isomerisierung und Addition etwa gleich schnell.

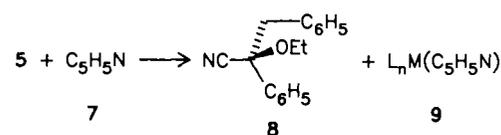


5	L_nM
a	$\text{Cr}(\text{CO})_5$
b	$\text{Mo}(\text{CO})_5$
c	$\text{W}(\text{CO})_5$
d	$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)$



6	L_nM	Konkurrenzverhältnis
a	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	6a : 5a = 1 : 3
b	$\text{Mo}(\text{CO})_5$	6b : 5b = 1 : 10
c	$\text{W}(\text{CO})_5$	6c : 5c = 50 : 1 ^{a)}
d	$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)$	bevorzugt 6d
e	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	bevorzugt 6e

^{a)} Zur *cis/trans*-Isomerie von **6** vgl. Lit.⁶⁾.



(L_nM): $\text{Cr}(\text{CO})_5$ (a), $\text{W}(\text{CO})_5$ (c)

Ligandenabspaltung durch aprotische Nucleophile

Es ist uns bisher nicht gelungen, durch aprotische Nucleophile aus **3** *N*-Benzylketenimine freizusetzen. Unsere diesbezüglichen Versuche führten stets zu unerwünschten Nebenreaktionen. Die Abspaltung von Nitril-Liganden **8** aus **5**, den Isomerisierungsprodukten von **3**, gelingt jedoch sehr leicht, z. B. mit Pyridin (**7**). Die Gesamtreaktion **1** + **2** → **8** entspricht einer metallinduzierten Insertion eines Carben-Liganden in die $\text{CN}-\text{C}$ -Bindung von Benzylisocyanid.

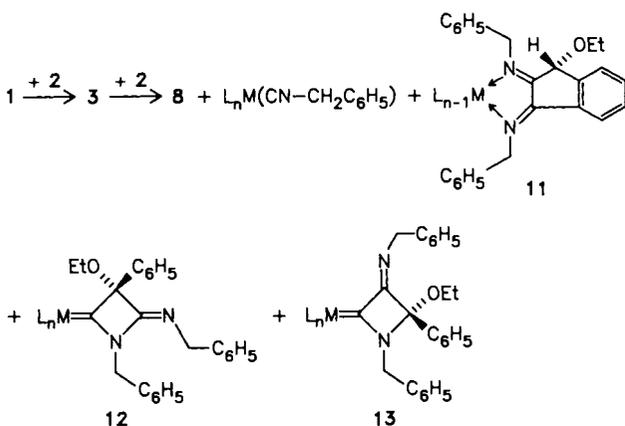
1:2-Addukte von Carben-Komplexen und Isocyaniden

Neben der Isomerisierung von **3** muß mit einer (spontan ablaufenden) Addition von (in der Reaktionslösung verhan-

denem) Benzylisocyanid am Ketenimin-Ligand gerechnet werden. Abhängig vom Metallrest erhält man dabei entweder Azetidin-Komplexe **12** und **13** (durch [3 + 1]- bzw. [2 + 2]-Cycloaddition⁹⁾) oder Di(imino)indan-Komplexe **11** (durch [4 + 1]-Cycloaddition unter Einbeziehung des C-Arylrestes). Die relativen Geschwindigkeiten von Isomerisierung und Addition hängen stark vom Metallrest ab. In Schema 1 sind zum Vergleich die Produktverhältnisse bei der Addition von **2** an **1** jeweils im Verhältnis 1:2 angegeben.

1,2-Di(imino)indan-Komplexe **11** entstehen vor allem am Chrom und Molybdän⁷⁾, 2-Azetidinyliden-Komplexe am Eisen⁸⁾ und Mangan⁹⁾, 3-Azetidinyliden-Komplexe **13** ausschließlich am Mangan⁷⁾. Eine Sonderstellung nimmt Wolfram ein¹⁰⁾, insofern als nur an diesem Element **11** und **12** nebeneinander gebildet werden. Die Annahme liegt nahe, daß **12** (und **13**) bevorzugt aus Ketenimin-Komplexen erhalten werden, die über die C=C-Bindung koordiniert sind, **11** hingegen bevorzugt aus solchen, die über den Stickstoff gebunden sind.

Scheme 1



L_nM	8 : 10 : 11 : 12 : 13
a Cr(CO) ₅	7 : 1 - -
b Mo(CO) ₅	5 : 1 - -
c W(CO) ₅	1.5 : 1 : 0.7 -
d Mn(CO) ₂ (CH ₃ C ₅ H ₄)	2 : 2 : 0 : 1 wenig
e Fe(CO) ₄	0 : 0 : 0 : 1 -

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Versuchsbedingungen wie in Lit.⁹⁾; Darstellung der Carbenkomplexe **1** nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift¹¹⁾, **1a**–**c** vgl. Lit.¹²⁾, **1d** vgl. Lit.⁹⁾, **1e** vgl. Lit.¹³⁾.

(*N*-Benzyl-2-ethoxy-2-phenylethenimin-*N*)dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan (**3d**): 325 mg (1.00 mmol) **1d** und 117 mg (1.00 mmol) **2** in 3 ml trockenem Ether (Benzol, Hexan) werden in einem luftdicht verschraubten 3-ml-Glasgefäß erwärmt (3 h, 50°C). Anhand von DC-Tests [Petrolether/Dichlormethan (4:1)] wird gezeigt, daß **1d** dabei verschwindet. **3d** läßt sich an Kieselgel nicht chromatographieren sondern hydrolysiert rasch zu [Benzoyl(ben-

zylamino)carben]dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan; IR (Hexan): $\nu_{C\equiv O}$ 1929 cm⁻¹ (100%), 1867 (100), $\nu_{C=O}$ 1734 (5). Der Fortgang der Reaktion kann auch anhand der $\nu_{C\equiv O}$ -Banden von **1** und **3d** im IR-Spektrum (Hexan) verfolgt werden, wenn Feuchtigkeitsspuren (aus der sehr verdünnten Lösung!) sorgfältig ausgeschlossen werden. **3d** scheidet sich bei -15°C zunächst als dunkles Öl ab, aus dem sich in 3–30 d hellgelbe Kristalle bilden [360 mg (82%), Schmp. 69°C]. ¹H-NMR (C₆D₆, 25°C): δ = 7.71, 7.61 (je 2H, je „d“, je 2,6-H C₆H₅), 7.33, 7.12 (je 2H, je „t“, je 3,5-H C₆H₅), 7.19, 7.12 (je 1H, je „t“, je 4-H C₆H₅), 5.40, 5.25 (je 1H, AB-System, J = -13.0 Hz, =NCH₂), 4.23, 4.10 (je 1H, je m, 2,3-H MeCp), 3.80, 3.40 (je 1H, jeweils br., 2,5-H MeCp), 3.69, 3.57 (je 1H, q eines AB-Systems, J = -9.0 Hz, diastereotope OCH₂), 1.52 (3H, s, CH₃ Cp), 0.97 (3H, t, CH₃ Et). - ¹³C-NMR (C₆D₆, 25°C): δ = 230.02, 229.35 [je 1 C, Mn(CO)₂], 200.52 (N=C=C), 145.40, 140.98 (je 1 C, je C-1 C₆H₅), 128.87, 128.50, 128.11, 127.17, 126.45, 126.12, 125.34 [z.T. dynamisch verbreiterte Linien, je C-(2–6) C₆H₅], 103.17 (C-1 MeCp), 89.40, 84.04 (je 1 C, C-2,5 MeCp, jeweils verbreitert), 88.19, 87.34 (je 1 C, C-3,4 MeCp), 63.36, 62.60 (je 1 C, NCH₂, OCH₂), 62.27 (N=C=C, verbreitert), 15.52 (CH₃ Et), 13.07 (CH₃ MeCp). - IR (Hexan): $\nu_{C\equiv O}$ 1996 cm⁻¹ (100%), 1939 (100), $\nu_{(N=C=C)}$ 1979 (20). - MS (70 eV): m/z (%) = 441 (1) [M⁺], 385 (2) [M⁺ - 2 CO], 350 (2) [M⁺ - C₇H₇], 294 (4) [350 - C₇H₇], 265 (7) [294 - Et], 225 (8), 197 (4), 160 (12), 134 (10), 132 (22), 106 (10), 105 (100).

C₂₅H₂₄MnNO₃ (441.4) Ber. C 68.03 H 5.48 N 3.17
Gef. C 68.22 H 5.55 N 3.22

Pentacarbonyl(2-ethoxy-2,3-diphenylpropannitril-*N*)chrom(0) (**5a**): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man unter lebhaftem Rühren bei ca. 20°C zu 326 mg (1.00 mmol) **1a** in 1 ml Petrolether 117 mg (1.00 mmol) **2** in 3 ml Petrolether. Nach 12 h bei 20°C wird an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2 cm). Man eluiert mit Petrolether wenig nicht-umgesetztes **1a**, dann mit Petrolether/Dichlormethan (10:1) **5a** [233 mg (53%) blaßgelbes Öl, R_f = 0.4 in Petrolether/Dichlormethan (4:1)], anschließend mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) etwas tiefblaues **11a** (s. u.). ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.09 [3H, m, (3–5)-H C₆H₅], 7.01 (5H, m, C₆H₅), 6.88 (2H, „d“, 2,6-H C₆H₅), 3.09, 2.92 (je 1H, q eines AB-Systems, ² J = -7.5, ³ J = 7.0, OCH₂), 3.03, 2.68 (je 1H, AX-System, ² J = -13.5 Hz, CH₂Ph), 1.04 (3H, t, CH₃). - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 218.85, 214.30 [je s, 1:4, *trans*-, *cis*-CO Cr(CO)₅], 136.61, 133.69 (je s, je C-1 C₆H₅), 130.76, 129.25, 128.58, 125.72 (je d, 2:2:2:2, je C-2,3,5,6 C₆H₅), 129.90 (s, C≡N), 129.79, 128.00 (je d, je C-4 C₆H₅), 84.67 (s, C-OEt), 63.21 (t, OCH₂), 49.84 (t, CH₂Ph), 14.86 (q, CH₃). - MS (70 eV): m/z (%) = 251 (4) [M⁺ - 5 CO], 160 (46) [251 - C₇H₇], 132 (54) [160 - C₂H₄], 105 (60) [132 - HCN], 91 (56) [C₇H₇], 52 (100).

C₂₂H₁₇CrNO₆ (443.4) Ber. C 59.60 H 3.86 N 3.16
Gef. C 59.68 H 4.01 N 3.16

Pentacarbonyl(2-ethoxy-2,3-diphenylpropannitril-*N*)molybdän(0) (**5b**): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man unter lebhaftem Rühren bei ca. 20°C zu 370 mg (1.00 mmol) **1b** in 1 ml Petrolether 117 mg (1.00 mmol) **2** in 3 ml Petrolether. Nach 12 h bei 20°C wird wie bei **5a** aufgearbeitet. ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.07 [3H, m, (3–5)-H C₆H₅], 7.00 (5H, m, C₆H₅), 6.88 (2H, „d“, 2,6-H C₆H₅), 3.44, 3.12 (je 1H, q eines AB-Systems, ² J = -8.5, ³ J = 7.0, OCH₂), 3.20, 2.95 (je 1H, AX-System, ² J = -13.6 Hz, CH₂Ph), 1.05 (3H, t, CH₃).

Pentacarbonyl(2-ethoxy-2,3-diphenylpropannitril-*N*)wolfram(0) (**5c**): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man unter lebhaftem Rühren bei ca. 20°C zu 458 mg (1.00 mmol) **1c** in 1 ml Petrolether 117 mg (1.00 mmol) **2** in 3 ml Petrolether. Auf-

arbeitung wie bei **5a** [$R_f = 0.7$ in Petrolether/Dichlormethan (4:1)]. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.20\text{--}7.10$ (8H, m), 6.85 (2H, „t“), 3.18, 2.85 (je 1H, AX-System, $^2J = -13.5$ Hz, CH_2Ph), 3.18, 3.10 (je 1H, diastereotope OCH_2), 101 (3H, t, CH_3 Et). — IR (Hexan): $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 2075 cm^{-1} (5%), 1975 (1), 1946 (100), 1929 (40).

Dicarbonyl(2-ethoxy-2,3-diphenylpropanitril-N)(methylcyclopentadienyl)mangan (5d): **3d** in C_6D_6 (ca. 10proz. Lösung) wird in einer geschlossenen Ampulle erwärmt (3 h bei 100°C). Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lagert **3d** dabei zu ca. 90% in **5d** um. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.20, 7.00$ (2:8, je m, 2 C_6H_5), 4.92, 4.83 (je 2H, (2-5)-H MeCp), 3.47, 3.08 (je 1H, diastereotope OCH_2), 3.27, 2.98 (je 1H, AB-System, $^2J = -13$ Hz, CH_2Ph), 1.42 (3H, s, CH_3 MeCp).

(1-Benzylamino-2-ethoxy-2-methoxy-2-phenylethyliden)pentacarbonylchrom(0) (6a): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man unter lebhaftem Rühren bei ca. 20°C zu 326 mg (1.00 mmol) **1a** in 1 ml trockenem Methanol 117 mg (1.00 mmol) **2** in 3 ml Petrolether. Nach 1 h wird vollständig eingedampft (20°C, 15 Torr). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer C_6D_6 -Lösung des Rückstands zeigt die Zusammensetzung **6a**:**5a** = 1:3. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 10.45$ (1H, s.br., NH), 7.2–7.0 (10H, m, 2 C_6H_5), 5.05, 5.03 (je 1H, AB-System, $^2J = -15$ Hz, NCH_2), 3.28, 3.07 (je 1H, AX-System, OCH_2), 2.91 (3H, s, OCH_3), 1.05 (3H, t, CH_3 Et).

(1-Benzylamino-2-ethoxy-2-methoxy-2-phenylethyliden)pentacarbonylmolybdän(0) (6b): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man unter lebhaftem Rühren bei ca. 20°C zu 370 mg (1.00 mmol) **1b** in 1 ml trockenem Methanol 117 mg (1.00 mmol) **2** in 3 ml Petrolether. Nach 1 h wird wie bei **6a** verfahren. **6b**:**5b** = 1:10. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 10.41$ (1H, s.br., NH), 7.2–7.0 (10H, m, 2 C_6H_5), 5.05, 5.03 (je 1H, AB-System, $^2J = -15$ Hz, NCH_2), 3.30, 3.10 (je 1H, AX-System, OCH_2), 2.91 (3H, s, OCH_3), 1.05 (3H, t, CH_3 Et).

(1-Benzylamino-2-ethoxy-2-methoxy-2-phenylethyliden)pentacarbonylwolfram(0) (6c): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man unter lebhaftem Rühren bei ca. 20°C zu 458 mg (1.00 mmol) **1b** in 1 ml trockenem Methanol 117 mg (1.00 mmol) **2** in 3 ml Petrolether. Nach 1 h wird wie bei **6a** verfahren. **5c**:**6c** = 50:1. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 10.39$ (1H, s.br., NH), 7.2–7.0 (10H, m, 2 C_6H_5), 4.94, 4.92 (je 1H, AB-Systems, $^2J = -14.8$ Hz, $^3J_{\text{NH-CH}} = 5.3$ Hz, NCH_2), 3.28, 3.05 (je 1H, AX-System, OCH_2), 2.92 (3H, s, OCH_3), 1.05 (3H, t, CH_3 Et).

(1-Benzylamino-2-ethoxy-2-methoxy-2-phenylethyliden)dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan (6d): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man unter lebhaftem Rühren bei ca. 20°C zu 325 mg (1.00 mmol) **1d** in 1 ml trockenem Methanol 117 mg (1.00 mmol) **2** in 3 ml Petrolether. Nach 4 d bei 20°C hat sich ein orangefarbenes Öl abgeschieden. Man kühlt (3 h bei -15°C), dekantiert und erhält 300 mg (63%) **6d** als Öl (mindestens 95% rein). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 10.37$ (1H, s.br., NH), 7.50 (2H, bei 20°C dynamisch verbreitert), 7.20–7.10 (8H, m), 5.00 (2H, s.br. durch dynamische Effekte, NCH_2), 3.52, 3.49 [je 2H, (2-5)-H MeCp], 3.35, 3.11 (je 1H, diastereotope OCH_2), 2.96 (3H, s, OCH_3), 1.66 (3H, s, CH_3 MeCp), 0.87 (3H, t, CH_3 Et). — IR (Hexan): $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 1952 cm^{-1} (100%), 1986 (100).

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{MnNO}_4$ (473.5) Ber. C 65.96 H 5.96 N 2.96
Gef. C 65.88 H 5.96 N 3.00

(1-Benzylamino-2-ethoxy-2-methoxy-2-phenylethyliden)tetracarbonylisen(0) (6e): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man unter lebhaftem Rühren bei ca. 20°C zu 302 mg (1.00 mmol) **1e** in 1 ml trockenem Methanol 117 mg (1.00 mmol) **2** in 3 ml Petrolether. Nach 3 h bei 20°C haben sich gelbe Kristalle

[320 mg (71%)] von **6e** abgeschieden. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 10.24$ (1H, s.br., NH), 7.44, 7.15–7.05 (2:8, je m, 2 C_6H_5), 5.02, 4.98 (je 1H, AB-System, NCH_2), 3.38, 3.07 (je 1H, diastereotope OCH_2), 2.85 (3H, s, OCH_3), 1.03 (3H, t, CH_3 Et). — IR (Hexan): $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 2046 cm^{-1} (40%), 1973 (40), 1944 (80), 1925 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{FeNO}_6$ (451.3) Ber. C 58.56 H 4.69 N 3.10
Gef. C 58.56 H 4.55 N 3.07

2-Ethoxy-2,3-diphenylpropanitril (8): **8** entsteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beim Erwärmen (1.2 h bei 45°C in C_6D_6) von **5a–c** mit einem Äquivalent Pyridin neben **9a–c** (zusätzlich identifiziert anhand von DC-Tests durch Vergleich mit authentischem Material). $^1\text{H-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 7.24, 7.09, 7.01, 6.94$ (2:3:3:2, je m, 2 C_6H_5), 3.45, 3.11 (je 1H, q eines AB-Systems, $J = -9.0$ Hz, diastereotope OCH_2), 3.21, 2.96 (je 1H, AB-System, $J = -13$ Hz, CH_2Ph), 1.02 (3H, t, CH_3 Et). — $^{13}\text{C-NMR}$ [$\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ (1:1)]: $\delta = 137.74, 134.17$ (je s, je C-1 C_6H_5), 131.20, 129.22, 127.78 [2:1:2, je d, C-(2-6) C_6H_5], 128.92, 128.24, 127.62 [2:2:1, C-(2-6) C_6H_5], 118.12 (s, $\text{C}\equiv\text{N}$), 82.19 [s, C(OEt)CN], 62.52 (t, OCH_2), 49.88 (t, CH_2Ph), 15.14 (q, CH_3 Et). — IR (Film): $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 2280 cm^{-1} . — MS (70 eV): m/z (%) = 251 (8) [M^{\oplus}], 225 (12) [$\text{M}^{\oplus} - \text{CN}$], 197 (8) [225 - C_2H_4], 171 (28), 160 (80) [$\text{M}^{\oplus} - \text{C}_7\text{H}_7$], 132 (100) [160 - C_2H_4], 105 (100) [132 - HCN], 91 (100) [C_7H_7].

(N,N'-Dibenzyl-3-ethoxy-1,2-indandiimin)tetracarbonylchrom (11a) und (Benzylisocyanid)pentacarbonylchrom (10a): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man unter lebhaftem Rühren bei -20°C zu 326 mg (1.00 mmol) **1a** in 3 ml Petrolether 234 mg (2.00 mmol) **2** in 3 ml Petrolether. Nach 1 h bei 20°C wird an Kieselgel chromatographiert [Säule 20 × 2 cm, Dichlormethan/Petrolether (4:1)]. Man eluiert blaßgelbes **10a** [$R_f = 0.9$, 180 mg (58%)], dann tiefblaues **11a** [$R_f = 0.6$, 40 mg (8%), Schmp. 67°C, aus Dichlormethan/Petrolether (1:20) bei -78°C].

10a: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.07, 6.88$ (3:2, je m, C_6H_5), 3.91 (2H, s, CH_2Ph). — IR (Hexan): $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ 2162 cm^{-1} (10%), $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 2064 (20), 1960 (100).

11a: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.38$ (2H, „d“), 7.30–7.00 (10H, m), 6.94, 6.82 (je 1H, je „t“), 5.40 (2H, s, 2-N- CH_2), 5.45, 5.18 (je 1H, AB-System, $^2J = -12.7$ Hz, 1-N- CH_2), 4.85 (1H, s, CH-OEt), 3.03, 2.90 (je 1H, diastereotope OCH_2), 0.89 (3H, t, CH_3 Et). — IR (Hexan): $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 2008 cm^{-1} (100%), 1929 (100), 1923 (90), 1875 (70). — MS (70 eV): m/z (%) = 532 (0.6) [M^{\oplus}], 504 (0.1) [$\text{M}^{\oplus} - \text{CO}$], 420 (26) [$\text{M}^{\oplus} - 4\text{CO}$], 375 (8) [420 - OEt], 284 (6) [374 - C_7H_7], 84 (100).

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{CrN}_2\text{O}_5$ (532.5) Ber. C 65.41 H 4.54 N 5.26
Gef. C 65.49 H 4.94 N 4.98

(N,N'-Dibenzyl-3-ethoxy-1,2-indandiimin)tetracarbonylmolybdän (11b) und (Benzylisocyanid)pentacarbonylmolybdän (10b): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man unter lebhaftem Rühren bei ca. 20°C zu 370 mg (1.00 mmol) **1b** in 3 ml Petrolether 234 mg (2.00 mmol) **2** in 3 ml Petrolether. Es scheidet sich wenig dunkles Öl ab. Nach 1 h bei 20°C wird die gesamte Reaktionsmischung an Kieselgel chromatographiert [Säule 20 × 2 cm, Dichlormethan/Petrolether (1:1)]. Man eluiert blaßgelbes **10b** [$R_f = 0.9$, 170 mg (48%)], dann tiefblaues **11b** [$R_f = 0.5$, 50 mg (9%), Schmp. 60°C, aus Dichlormethan/Petrolether (1:20) bei -78°C].

10b: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.03, 6.74$ (3:2, je m, C_6H_5), 3.79 (2H, s, CH_2Ph). — IR (Hexan): $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ 2164 cm^{-1} (5%), $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ 2070 (20), 1962 (100).

11b: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.36$ (2H, „d“), 7.30 (1H, „d“), 7.20–7.05 (10H, m), 6.92 (1H, „t“), 5.37 (2H, s, 2-N- CH_2), 5.36,

5.11 (je 1 H, AB-System, $^2J = -12.4$ Hz, 1-N-CH₃), 4.94 (1 H, s, CH-OEt), 3.08, 2.96 (je 1 H, diastereotope OCH₂); 0.93 (3 H, t, CH₃ Et). – IR (Hexan): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 2016 cm⁻¹ (100%), 1928 (100), 1917 (70), 1877 (70). – MS (FD): $m/z = 578$ [M⁺, ⁹⁸Mo].

C₂₉H₂₄MoN₂O₅ (576.5) Ber. C 60.42 H 4.20 N 4.86
Gef. C 59.46 H 4.23 N 4.57

(*N,N'*-Dibenzyl-3-ethoxy-1,2-indandimin)tetracarbonylwolfram (11c), [*1*-Benzyl-4-(benzylimino)-3-ethoxy-3-phenyl-2-azetidinylden]pentacarbonylwolfram (12c) und (Benzylisocyanid)pentacarbonylwolfram (10c): In einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß tropft man unter lebhaftem Rühren bei ca. 20°C zu 454 mg (1.00 mmol) 1c in 1 ml Petrolether 234 mg (2.00 mmol) 2 in 3 ml Petrolether. Dabei scheidet sich ein dunkles Öl ab, das rasch partiell kristallisiert. Nach 1 h bei 20°C wird an Kieselgel chromatographiert [Säule 20 × 2 cm, Dichlormethan/Petrolether (4:1)]. Man eluiert blaßgelbes 10c ($R_f = 0.8$, 60 mg (14%)), gelbes 5c ($R_f = 0.7$, 100 mg (17%), s.o.), ockergelbes 12c ($R_f = 0.2$, 50 mg, (7%)), blaues 11c ($R_f = 0.1$, 70 mg (10%), Schmp. 56°C).

10c: ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 7.05$, 6.82 (3:2, C₆H₅) 4.07 (2H, s, NCH₂). – IR (Hexan) $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2164 cm⁻¹ (5%), 2066 (10), 1956 (100).

11c: ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 7.36$ (2H, „t“), 7.30–7.10 (10H, m), 6.92 (1H, „t“), 5.46 (2H, s, 2-N-CH₃), 5.50, 5.22 (je 1H, AB-System, $^2J = -12.6$ Hz, 1-N-CH₃), 4.86 (1H, s, CH-OEt), 2.99 (2 H, diastereotope OCH₂), 0.94 (3 H, t, CH₃ Et). – IR (Hexan): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 2014 cm⁻¹ (80%), 1927 (100), 1920 (80), 1879 (50). – MS (FD): $m/z = 664$ [M⁺, ¹⁸⁴W].

C₂₉H₂₄N₂O₅W (664.4) Ber. C 52.43 H 3.64 N 4.22
Gef. C 52.24 H 3.72 N 4.54

12c: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): $\delta = 7.46$, 7.30, 6.96 (je 2H, je „d“, je 2,6-H C₆H₅), 7.10–7.00 (9 H, m), 5.01, 4.82 (je 1H, AX-System, $^2J = -14.2$ Hz, diastereotope NCH₂ Ring), 4.19 (2H, s, =NCH₃), 3.58, 3.27 (je 1H, diastereotope OCH₂), 1.18 (3H, t, CH₂ Et). – IR (Hexan): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 2070 cm⁻¹ (30%), 1956 (100), 1929 (70), $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 1732 (5). – MS (70 eV): m/z (%) = 692 (2) [M⁺, ¹⁸⁴W], 552 (2) [M⁺ – 5 CO], 517 (2.5), 491 (1), 463 (4), 301 (12) [552 – C₆H₅-CH₂N=C=C(OEt)C₆H₅], 251 (100) [C₆H₅CH₂N=C=C(OEt)-C₆H₅], 160 (100), 132 (100), 105 (100), 91 (100).

C₃₀H₂₄N₂O₆W (692.4) Ber. C 52.45 H 3.47 N 4.04
Gef. C 52.50 H 3.88 N 3.87

[*1*-Benzyl-4-(benzylimino)-3-ethoxy-3-phenyl-2-azetidinylden]-dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan(I) (12d) und [*1*-Benzyl-3-(benzylimino)-4-ethoxy-4-phenyl-2-azetidinylden]-dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan(I) (13d) neben 8 und (Benzylisocyanid)dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan (10d): 325 mg (1.00 mmol) 1d und 234 mg (2.00 mmol) 2 in 3 ml trockenem Toluol werden in einem luftdicht verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß erwärmt (3.5 h, bei 100°C). Man chromatographiert an Kieselgel [Säule 20 × 2 cm, Petrolether/Dichlormethan (4:1)]. Nach einem gelben Vorlauf von 10d ($R_f = 0.4$, 200 mg (65%) Öl) erhält man orangefarbenes 13d ($R_f = 0.3$, sehr wenig), farbloses 8 ($R_f = 0.3$, 190 mg (76%) Öl, s.o.). Mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) läßt sich anschließend gelbes 12d eluieren [160 mg (29%) Öl].

10d: ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: $\delta = 7.11$ [3H, m, (3–5)-H C₆H₅], 7.04 (2H, „d“, 2,6-H C₆H₅), 4.22 (2H, s, CH₂Ph), 4.20, 4.15 (je 2H, je m, MeCp), 1.71 (3H, s, MeCp). – IR (Hexan): $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2106 cm⁻¹ (20%), $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 1954 (100), 1908 (100).

12d: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ (1:1)]: $\delta = 7.53$, 7.37, 6.88 (je 2H, je „d“, je 2,6-H C₆H₅), 7.17–6.98 [9H, m, je (3–5)-H von 3 C₆H₅], 5.06, 5.02 (je 1H, AB-System, $J = -13.0$, =NCH₂) 4.62, 4.50, 4.25,

4.10 (je 1H, je m, MeCp), 4.18, 4.12 (je 1H, AB-System, $J = -13.0$ Hz, NCH₂ Ring), 3.70, 3.30 (je 1H, AB-System, $J = -9.0$ Hz, OCH₂), 1.60 (3H, s, CH₃ MeCp), 1.15 (3H, t, CH₃ Et). – IR (Film): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 1955 cm⁻¹ (100%), 1890 (100), $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 1725, 1705 (Doppelbande aufgrund *cis/trans*-Isomerie). – MS (70 eV): m/z (%) = 558 (1) [M⁺], 502 (0.2) [M⁺ – 2 CO], 385 (0.8) [502 – C₇H₇NC], 251 (64) [385 – C(OEt)C₆H₅], 134 (46) [251 – C₇H₇NC], 105 (100) [C₆H₅CO].

C₃₃H₃₁MnN₂O₃ (558.6) Ber. C 70.96 H 5.59 N 5.02
Gef. C 70.69 H 5.86 N 5.08

13d: ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: $\delta = 7.38$ (2H, „d“), 7.10–7.05 (11H, m), 6.94 (2H, m), 5.23, 4.20 (je 1H, AB-System, $^2J = -14.5$ Hz, =NCH₂), 5.14, 5.10, 4.91, 4.83 [je 1H, (2–4)-H MeCp], 4.20 (2H, AB-System, NCH₂), 3.03 (2H, diastereotope OCH₂), 1.87 (3 H, s, CH₃ MeCp), 0.60 (3H, t, CH₃ Et). – IR (Hexan): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 1944 cm⁻¹ (100%), 1883 (90), $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 1709.

[*1*-benzyl-4-(benzylimino)-3-ethoxy-3-phenyl-2-azetidinylden]-tetracarbonylisen (12e): In einem luftdicht verschraubbaren 3-ml-Glasgefäß tropft man zu 30 mg (0.10 mmol) 1e bei 20°C 23 mg (0.20 mmol) 2 in 1 ml C₆D₆. Die Lösung wird mit 1 ml CS₂ versetzt und nach 1 h bei 20°C zentrifugiert, um geringe Mengen paramagnetischer Zersetzungsprodukte abzutrennen. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ausschließlich Signale von 12e [$R_f = 0.5$ in Petrolether/Dichlormethan (4:1), gelbe Kristalle, Schmp. 76°C, aus Petrolether bei –15°C]. – ¹H-NMR [C₆D₆/CS₂ (1:1)]: $\delta = 7.55$, 7.47 (je 2H, je „d“, je 2,6-H C₆H₅), 7.20–6.90 [11H, m, je (3–5)-H von 3 C₆H₅], 4.99, 4.96 (je 1H, AB-System, =NCH₂), 4.20 (2H, s, NCH₂ Ring), 3.72, 3.24 (je 1H, diastereotope OCH₂), 1.12 (3H, t, CH₃ Et). – IR (Hexan): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 2058 cm⁻¹ (90%), 1991 (60), 1967 (70), 1946 (100), $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 1736 (10). – MS (70 eV): m/z (%) = 536 (4) [M⁺], 508 (12), 452 (14), 424 (32), 391 (6), 307 (100) [424 – C₆H₅CH₂NC], 278 (80), 105 (98), 91 (96).

C₂₉H₂₄FeN₂O₅ (536.4) Ber. C 64.94 H 4.51 N 5.52
Gef. C 64.84 H 4.58 N 5.22

CAS-Registry-Nummern

1a: 26160-57-6 / 1b: 107271-23-8 / 1c: 36834-98-7 / 1d: 113220-43-2 / 1e: 35797-87-6 / 2: 10340-91-7 / 3a: 115270-99-0 / 3b: 115271-00-6 / 3c: 115271-01-7 / 3d: 115270-83-2 / 3e: 115271-02-8 / 5a: 115270-84-3 / 5b: 115270-85-4 / 5c: 115270-86-5 / 5d: 115270-87-6 / 6a: 115270-88-7 / 6b: 115270-89-8 / 6c: 115270-90-1 / 6d: 115270-91-2 / 6e: 115288-65-8 / 8: 115271-03-9 / 9a: 14740-77-3 / 9c: 14586-49-3 / 10a: 84240-98-2 / 10b: 109316-13-4 / 10c: 77826-99-4 / 10d: 83111-35-7 / 11a: 115270-92-3 / 11b: 115270-93-4 / 11c: 115270-94-5 / 12c: 115270-95-6 / 12d: 115270-96-7 / 12e: 115270-98-9 / 13d: 115270-97-8

¹⁾ 30. Mitteilung: R. Aumann, H.-D. Melchers, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

²⁾ Übersichtsartikel: R. Aumann in *Organometallics in Organic Synthesis* (A. de Meijere, H. tomDieck, Hrsg. S. 69, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1987; R. Aumann, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.

³⁾ R. Aumann, E. Kuckert, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1293.
⁴⁾ R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3141.

⁵⁾ J. C. Jochims, F. A. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 5524.

⁶⁾ C. P. Casey, A. J. Shusterman, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2417.

⁷⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4186.

⁸⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1297.

⁹⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.*, im Druck.

¹⁰⁾ R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger, K. Angermund, *Angew. Chem.* **99** (1987) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 563.

¹¹⁾ R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101** (1968) 954.

¹²⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4186.

¹³⁾ M. F. Semmelhack, R. Tamura, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4099.