

Journal of Organometallic Chemistry, 378 (1989) 185–197
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20215

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen

XXXIX *. Thio- und Selenoketenimine aus Thio- und Selenocarben-Komplexen von Chrom, Wolfram, Mangan und Isocyaniden

Rudolf Aumann *, **Jochen Schröder**,

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Orleans-Ring 23, D-4400 Münster (B.R.D.)

Carl Krüger und Richard Goddard

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Lembeckstraße 5, D-4330 Mülheim/Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. Juni 1989)

Abstract

Thio- and selenocarbene complexes $L_nM=C(XR)C_6H_5$ (I) ($XR = S-C_6H_5$, $S-c-C_6H_{11}$, $S-t-C_4H_9$, $SCH_2C_6H_5$, SeC_6H_5) of chromium, tungsten and manganese [$L_nM = Cr(CO)_5$, $W(CO)_5$, $Mn(CO)_2(CH_3C_5H_4)$] give thio- and selenoketene imine complexes $L_nM[R^1N=C=C(XR)C_6H_5]$ (III) on addition of isocyanides R^1NC II ($R^1 = CH_3$, $c-C_6H_{11}$, $t-C_4H_9$, C_6H_5) by an insertion of II into the $M=C$ bond of I. The ketene imine ligand is coordinated through the lone pair of the heteroatom X. Novel thio- and selenoketene imines V can be readily obtained from III in good yields by disengagement with aprotic nucleophiles such as II or pyridine. V can also be directly obtained from the reaction of I with two equivalents of II.

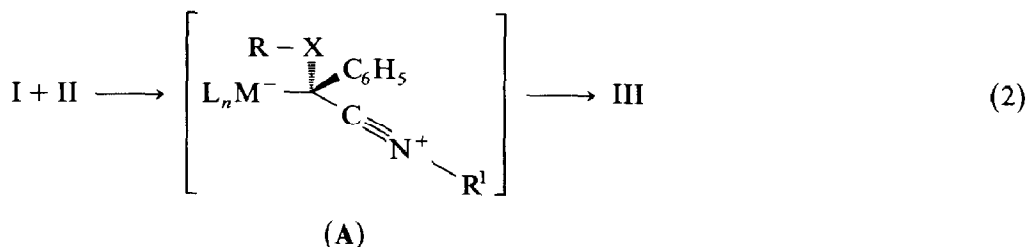
Zusammenfassung

Thio- und Selenocarbenkomplexe $L_nM=C(XR)C_6H_5$ (I) ($XR = SC_6H_5$, $S-c-C_6H_{11}$, $S-t-C_4H_9$, $SCH_2C_6H_5$, SeC_6H_5) von Chrom, Wolfram und Mangan [$L_nM = Cr(CO)_5$, $W(CO)_5$, $Mn(CO)_2(CH_3C_5H_4)$] addieren Isocyanide R^1NC II ($R^1 = CH_3$, $c-C_6H_{11}$, $t-C_4H_9$, C_6H_5) und bilden dabei Thio- bzw. Selenoketeniminkomplexe $L_nM[R^1N=C=C(XR)C_6H_5]$ (III) unter Insertion von II in die $M=C$ -Bindung von I. Der Keteniminligand ist über ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms X koor-

* XXXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Bildungsweise und Spektroskopie der Thio- und Selenoketeniminokomplexe III

Wir stellen uns vor, daß durch Addition von II an I zunächst ein Ylidkomplex A entsteht (Gl. 2), der anschließend (unter Ladungsausgleich) zu III isomerisiert.



Grundsätzlich bestehen für (multifunktionelle) Keteniminliganden unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten. Die N=C=C-Einheit kann seitlich über die C=C- oder die C=N-Bindung bzw. endständig über das freie Elektronenpaar am Stickstoff gebunden werden [2]. In den hier vorgestellten Komplexen III wird keine dieser Möglichkeiten realisiert. Vergleicht man die Chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Resonanzsignale $\delta(C-1)$ und $\delta(C-2)$ der Komplexe III mit den jeweiligen Liganden V (Tab. 2 und 6), so ergeben sich nur geringfügige Unterschiede von 4–6 ppm. Somit liegt die Vermutung nahe, daß die N=C=C-Einheit nicht an den Metallrest gebunden ist. Zum gleichen Resultat gelangt man beim Vergleich der $\nu(N=C=C)$ -Banden im IR-Spektrum der Komplexe III mit denen der metallfreien Liganden V. Erstere zeigen (neben den für den Rest $L_n M$ jeweils typischen $\nu(C=O)$ -Banden) eine breite Bande bei ca. 2020 cm^{-1} , die wir der $\nu(N=C=C)$ -Schwingung zuordnen. Auch hier ist die Abweichung von ca. 10 cm^{-1} geringer als im Fall einer Koordination der N=C=C-Einheit zu erwarten wäre. Somit kann man davon ausgehen, daß die Keteniminliganden von III nicht über die N=C=C-Einheit sondern (seitlich) über den Schwefel bzw. über Selen gebunden sind. Ein ähnlicher Strukturtyp ist bei Thioketenen bereits früher beobachtet worden [5].

Tabelle 2

Substitutionsmuster, Ausbeuten und charakteristische spektroskopische Daten der Keteniminokomplexe III

III	$L_n M$	X-R	R^1	Ausbeute (%)	$\delta(C-1)$ (ppm) ^a	$\delta(C-2)$ (ppm) ^a	$\nu(N=C=C)$ (cm^{-1})
a	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	SC_6H_5	c- C_6H_{11}	64	173.8	70.3	2027.2
b	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	S-c- C_6H_{11}	c- C_6H_{11}	74	174.7	68.2	2023.3
c	$\text{W}(\text{CO})_5$	S-t- C_4H_9	CH_3	84	177.5	70.5	2036.8
d	$\text{W}(\text{CO})_5$	S-t- C_4H_9	c- C_6H_{11}	83	173.9	70.3	2024.3
e	$\text{W}(\text{CO})_5$	S-t- C_4H_9	C_6H_5	87	182.5	74.1	2011.8
f	$\text{W}(\text{CO})_5$	S-c- C_6H_{11}	CH_3	80	178.1	69.1	2036.8
g	$\text{W}(\text{CO})_5$	S-c- C_6H_{11}	t- C_4H_9	74	172.8	70.5	2025.3
h	$\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	CH_3	75	176.9	70.3	2036.8
i	$\text{W}(\text{CO})_5$	SC_6H_5	c- C_6H_{11}	83	173.7	75.0	2021.4
k	$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{MeCp})$	S-c- C_6H_{11}	c- C_6H_{11}	^b			
l	$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{MeCp})$	SC_6H_5	c- C_6H_{11}	^b			
m	$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{MeCp})$	S-c- C_6H_{11}	t- C_4H_9	^b			
n	$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{MeCp})$	S-t- C_4H_9	c- C_6H_{11}	^b			

^a Bei 75.47 MHz, 25 °C, in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1. ^b Nicht isoliert.

Kristallstruktur von IIIb

Der anhand spektroskopischer Untersuchungen für III vorgeschlagene Strukturtyp wird durch eine Kristallstrukturanalyse von IIIb (Tabellen 3–5, Fig. 1) bestätigt. Anders als bei Pentacarbonyl[*c*-C₆H₁₁N=C=C(OCH₃)CH₃]chrom [6] ist der Metallrest nicht über den Stickstoff der Ketenimineinheit sondern über den Schwefel gebunden. Die Koordinationssphäre des Schwefelatoms [Cr–S–C6 115.0(1), Cr–S–C14 116.0(1), C6–S–C14 101.8(1)°] zeigt, daß eines (der beiden) freien Elektronenpaare an Chrom gebunden ist. Im Einklang damit ist der Cr–S-Abstand [2.452(1) Å] ähnlich wie bei (CO)₅Cr[S(Et)CH₂Ph] [7] [2.458(2) Å]. Auch die Geometrie der N=C=C-Einheit weist keine ungewöhnlichen Strukturmerkmale auf: die Atome S, C6, C8, C7 liegen in einer Ebene (maximale Abweichung 0.02 Å) und bilden mit der Ringebene der Phenylgruppe einen Winkel von 19°. Die Bindungsabstände C6–C7 = 1.330(5) Å und C7–N = 1.202(5) Å sind identisch mit den für (*N*-Tolyl)diphenylketenimin gefundenen Werten [8]. Der N=C=C-Valenzwinkel liegt mit 170.9(3)° im gleichen Bereich wie bei den metallfreien Keteniminen [8], für die Abweichungen von 5–10° von der Linearität beobachtet werden.

Thioketenimine aus 3

Die Stabilität der Keteniminkomplexe III hängt deutlich vom jeweiligen Metallrest ab. So erhält man aus Chrom- und Wolframkomplexen Ia–g bei (20 °C, 30 min) die kristallin isolierbaren Keteniminkomplexe IIIa–i. Hingegen sind die Mangankomplexe unter Synthesebedingungen (100–110 °C, 15 min) nicht beständig und

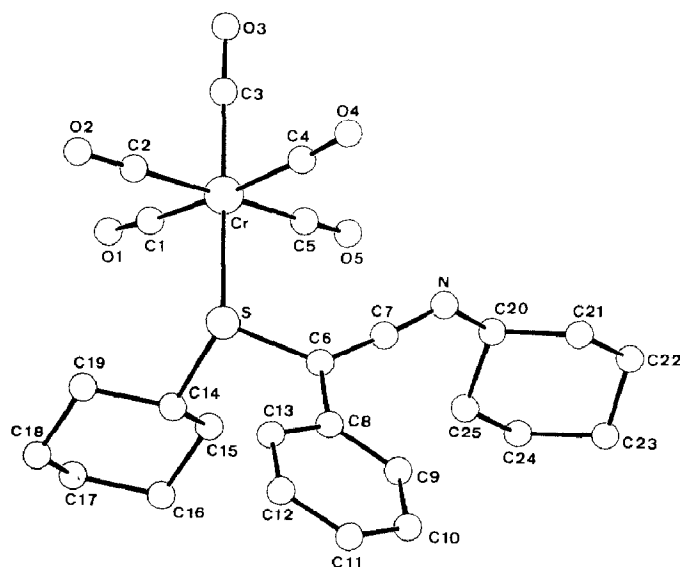


Fig. 1. Molekülstruktur von IIIb (Strukturdaten s. Tabellen 3–5).

Tabelle 4

Daten zur Kristallstrukturanalyse von IIIb^a

Formel: C₂₅H₂₇CrNO₅S, Molmasse: Kristallgröße: 0.07 × 0.43 × 0.65 mm, $a = 10.396(3)$, $b = 19.665(2)$, $c = 13.285(4)$ Å, $\beta = 107.56(1)^\circ$, $V = 2589$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.30$ g cm⁻³, $\mu = 5.39$ cm⁻¹, $Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/n$, $\lambda = 0.71069$ Å

Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode $\Omega/2\theta$, gemessene Reflexe 6331 ($\pm h, +k, +l$), $\sin \theta/\lambda_{\text{max}}$ 0.65, beobachtete Reflexe 5907, verfeinerte Parameter 298, $R = 0.048$, $R_w = 0.046$, max. Restelektronendichte: 0.31 eÅ⁻³

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beiden Autoren angefordert werden.

Tabelle 5

Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren (Å²) von IIIb

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Cr	-0.1535(1)	0.1004(1)	0.2567(1)	0.046(1)
S	0.0118(1)	0.1909(1)	0.3255(1)	0.041(1)
O(1)	-0.0065(3)	-0.0216(1)	0.3767(2)	0.071(2)
O(2)	-0.2556(3)	0.1314(2)	0.4432(2)	0.095(3)
O(3)	-0.3909(3)	0.0092(2)	0.1739(3)	0.115(3)
O(4)	-0.3334(3)	0.2042(1)	0.1107(2)	0.091(2)
O(5)	-0.0439(3)	0.0437(1)	0.0875(2)	0.078(2)
N	-0.0255(3)	0.2050(1)	0.0370(2)	0.059(2)
C(1)	-0.0577(3)	0.0265(2)	0.3356(3)	0.051(2)
C(2)	-0.2179(3)	0.1220(2)	0.3723(3)	0.060(3)
C(3)	-0.2988(4)	0.0433(2)	0.2068(3)	0.070(3)
C(4)	-0.2620(4)	0.1678(2)	0.1667(3)	0.060(3)
C(5)	-0.0836(3)	0.0688(2)	0.1490(3)	0.053(2)
C(6)	0.0506(3)	0.2412(1)	0.2281(2)	0.040(2)
C(7)	0.0179(3)	0.2186(1)	0.1292(3)	0.047(2)
C(8)	0.1136(3)	0.3093(1)	0.2568(2)	0.044(2)
C(9)	0.1765(3)	0.3410(2)	0.1913(3)	0.060(2)
C(10)	0.2326(4)	0.4054(2)	0.2169(3)	0.079(3)
C(11)	0.2269(4)	0.4376(2)	0.3063(4)	0.081(3)
C(12)	0.1652(4)	0.4066(2)	0.3710(3)	0.073(3)
C(13)	0.1085(3)	0.3425(2)	0.3470(3)	0.055(2)
C(14)	0.1804(3)	0.1639(1)	0.4070(2)	0.045(2)
C(15)	0.2500(3)	0.1168(2)	0.3499(3)	0.057(2)
C(16)	0.3871(4)	0.0944(2)	0.4240(4)	0.081(3)
C(17)	0.3728(4)	0.0628(2)	0.5234(4)	0.088(3)
C(18)	0.3038(4)	0.1101(2)	0.5797(3)	0.079(3)
C(19)	0.1662(3)	0.1331(2)	0.5077(2)	0.057(2)
C(20)	0.0461(4)	0.1705(2)	-0.0288(3)	0.070(3)
C(21)	0.0249(4)	0.2113(2)	-0.1286(3)	0.086(3)
C(22)	0.0944(7)	0.1756(3)	-0.1996(4)	0.124(5)
C(23)	0.2391(7)	0.1654(3)	-0.1478(6)	0.136(6)
C(24)	0.2614(5)	0.1254(3)	-0.0473(5)	0.120(5)
C(25)	0.1915(5)	0.1583(2)	0.0252(4)	0.096(4)

^a $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$.

Table 6

Substitutionsmuster, Ausbeuten und einige charakteristische spektroskopische Daten der Ketenimine V

V	X	R	R ¹	Ausbeute (%)	$\delta(\text{C-1})$ (ppm) ^a	$\delta(\text{C-2})$ (ppm) ^a	$\nu(\text{N=C=C})$ (cm ⁻¹)
a	S	c-C ₆ H ₁₁	c-C ₆ H ₁₁	80	179.6	62.9	2011.8
b	S	C ₆ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	80	177.1	62.9	2017.5
c	S	t-C ₄ H ₉	c-C ₆ H ₁₁	> 90	179.4	62.6	2007.9
d	S	c-C ₆ H ₁₁	t-C ₄ H ₉	> 90	178.8	64.4	2014.6

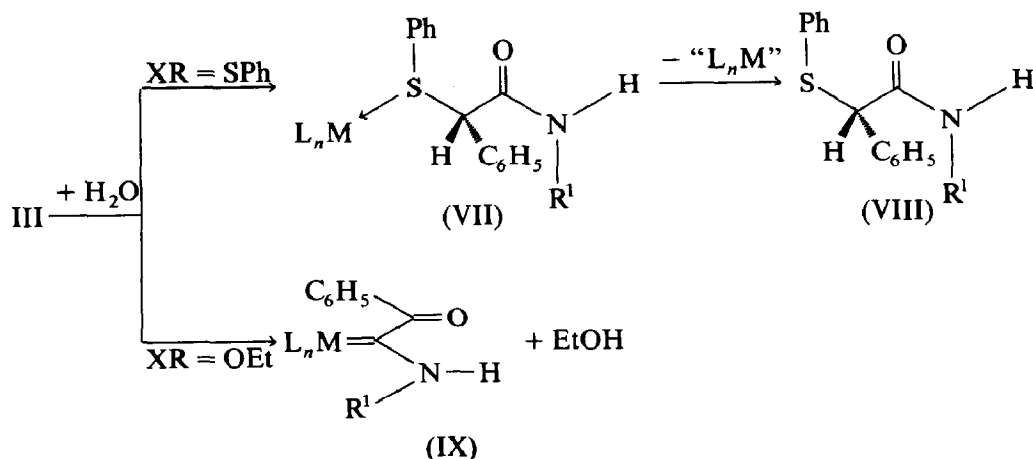
^a 75.47 MHz, 25 °C, in C₆D₆/CS₂ 1/1.

Somit sind die bislang unbekanntenen Thioketenimine V in nur zwei Stufen mit jeweils ca. 80% Ausbeute aus (wohlfeilem) Methylcyclopentadienyl-mangantricarbonyl leicht zugänglich.

Ähnlich wie aus den Thioketeniminkomplexen IIIk–n von Mangan lassen sich aus den Chrom- und Wolframkomplexen IIIa–i die Liganden V durch Einwirkung von überschüssigem II bzw. von Pyridin freisetzen. Anhand von ¹H-NMR-Messungen wurde gezeigt, daß aus III d bzw. g bei Einwirkung von Pyridin (20 °C, 24 h) quantitativ V c bzw. d abgespalten wird.

Addition protischer Nucleophile an Thioketeniminkomplexe III

Beim Chromatographieren an Kieselgel oder bei Einwirkung von 2*N*-Salzsäure hydrolysieren die Thioketeniminkomplexe III zu den Säureamiden VIII. IIIa liefert dabei VIIIa. Als Zwischenstufe wurde der Komplex VII anhand von IR-Spektren nachgewiesen. Die Hydrolyse von III verläuft also grundsätzlich anders als die der Alkoxyketeniminkomplexe (XR = OEt), aus denen Aminocarbenkomplexe [2] entstehen. Wir führen das voneinander abweichende Reaktionsverhalten der Thio- und Alkoxykomplexe auf deren unterschiedliche Koordinationsverhältnisse zurück (s.o.).



Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband-, DEPT- und "Gated-decoupling"-Messungen). IR-Spektren: Digilab FTS 45. MS-Spektren: Finnigan MAT 312. Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100; Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. Petroletherfraktion: 40–60 °C. R_f -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests. Ausgangsmaterialien: VIIa–c von Alfa. Thio- und Selenocarbenkomplexe Ia–i nach Lit. [3].

Pentacarbonyl-(N-cyclohexyl-2-phenylthio-2-phenyl-ethenimin, S-W)-chrom(0) (IIIa)

Zu 390 mg (1.00 mmol) Ic in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 20 °C 109 mg (1.00 mmol) Cyclohexylisocyanid (IIc) in 10 ml Petrolether. Nach 30 min bildet sich ein feiner gelber Niederschlag aus einer roten Lösung. Bei –78 °C kristallisiert IIIa in 3 d vollständig aus und kann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petrolether analysenrein erhalten werden. 315 mg (64%), gelbe Kristalle, Schmp. 61 °C (Zers.).

^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): δ = 7.30–6.70 (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 3.86 (1H, m, N–CH c- C_6H_{11}), 2.10–0.90 (10H, m, CH_2 c- C_6H_{11}). ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): δ = 221.7 und 214.7 [1/4, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 173.6 (N=C=C), 138.3 und 133.3 (C- i C_6H_5); 129.6, 129.1, 128.9, 128.0, 126.4, 124.7 (Intensitäten unklar, $2\text{C}_6\text{H}_5$); 70.3 (N=C=C), 62.2 (N–CH); 34.1, 25.5, 24.7 (2/2/1, CH_2 c- C_6H_{11}). IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2071.5 (10), 1944.2 (100) Schulter, 1930.7 (85) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 2027.2 [$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$]. MS (70 eV): m/z (%), 499 (0.3) [M^+], 471 (0.2) [$M - \text{CO}$], 443 (0.4) [$M - 2\text{CO}$], 359 (4) [$M - 5\text{CO}$], 307 (37) [Ligand], 225 (100) [307 – C_6H_{10}], 121 (35) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}$]. Gef.: C, 59.59; H, 4.32; N, 2.89; $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{CrNO}_5\text{S}$ (499.5) ber.: C, 60.12; H, 4.24; N, 2.80%.

Pentacarbonyl-(N-cyclohexyl-2-cyclohexylthio-2-phenyl-ethenimin, S-W)-chrom(0) (IIIb)

Zu 396 mg (1.00 mmol) Ib in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei –20 °C 109 mg (1.00 mmol) Cyclohexylisocyanid (IIc) in 10 ml Petrolether. Aufarbeitung wie bei IIIa. 373 mg (74%), gelbe Kristalle, Schmp. 74 °C (Zers.).

^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): δ = 7.19 (5H, m, C_6H_5), 3.76 (1H, m, NCH c- C_6H_{11}), 2.63 (1H, m, S–CH c- C_6H_{11}), 2.10–1.00 (20H, m, CH_2 c- C_6H_{11}). ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): δ = 221.1 und 215.2 [1/4, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 174.7 (N=C=C), 134.5 (C- i C_6H_5); 129.1, 125.8, 124.6 (2/1/2 C_6H_5); 68.2 (N=C=C), 61.9 (N–CH c- C_6H_{11}), 54.4 (S–CH c- C_6H_{11}); 34.5, 32.1, 26.8, 25.9, 25.0 (Intensitäten unklar, CH_2 c- C_6H_{11}). IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2069.6 (10), 1946.2 (100), 1940.4 (95), 1928.8 (50) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 2023.3 (10) [$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$]. MS (70 eV): m/z (%), 506 (0.7) [M^+], 478 (0.2) [$M - \text{CO}$], 450 ((2) [$M - 2\text{CO}$], 394 (0.3) [$M - 4\text{CO}$], 366 (1) [$M - 5\text{CO}$], 313 (34) [Ligand], 231 (86) [313 – C_6H_{10}], 149 (100) [231 – C_6H_{10}], 121 (33) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}$].

Gef.: C, 59.00; H, 5.40; N, 2.78; $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{CrNO}_5\text{S}$ (505.6) ber.: C, 59.40; H, 5.38; N, 2.77%.

(2-t-Butylthio-N-methyl-2-phenyl-ethenimin, S-W)-pentacarbonylwolfram(0) (IIIc)

Zu 502 mg (1.00 mmol) Ih in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 0 °C 41 mg (1.00 mmol) Methylisocyanid (IIa) in 10 ml Petrolether. Die

Farbe der Lösung ändert sich dabei von dunkelbraun nach blau. Aus der Lösung kristallisiert IIIc (-15°C , 3 d), 460 mg (84%), gelbe Kristalle, Schmp. 40°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$): $\delta = 7.25$ (2H, "d", 2,6-H C_6H_5), 7.00 (2H, "t", 3,5-H C_6H_5), 6.90 (1H, "t", 4-H C_6H_5), 2.80 (3H, s, N- CH_3), 1.00 (9H, s, t- C_4H_9). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$): $\delta = 200.0$ und 197.8 [1/4, $\text{W}(\text{CO})_5$], 177.5 (N=C=C), 134.9 (C-*i* C_6H_5); 129.2, 126.0, 124.8 (2/1/2 C_6H_5); 70.5 (N=C=C), 55.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 37.0 (N- CH_3), 28.5 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2075.4 (10), 1942.3 (100), 1926.9 (60) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 2036.8 (10) [$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$]. MS (70 eV): m/z (%), 543 (6) [M^+], 486 (2) [$M - \text{C}_4\text{H}_9$], 458 (7) [486 - CO], 430 (13) [486 - 2CO], 402 (6) [486 - 3CO], 374 (13) [486 - 4CO], 346 (12) [486 - 5CO], 219 (53) [Ligand], 163 (100) [219 - C_4H_8], 148 (32), 121 (89) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}$].

Gef.: C, 39.84; H, 3.20; N, 2.75. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{SW}$ (543.2) ber.: C, 39.78; H, 3.13; N, 2.58%.

(2-t-Butylthio-N-cyclohexyl-2-phenyl-ethenimin, S-W)-pentacarbonyl-wolfram(0) (IIIId)

Zu 502 mg (1.00 mmol) Ih in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 0°C 109 mg (1.00 mmol) Cyclohexylisocyanid (IIc) in 10 ml Petrolether. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von dunkelbraun nach gelb. Aus der Lösung kristallisiert IIIId (-15°C , 3 d), 510 mg (83%), gelbe Kristalle, Schmp. 59°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.39$ (2H, "d", 2,6-H C_6H_5), 7.01 (2H, "t", 3,5-H C_6H_5), 6.90 (1H, "t", 4-H C_6H_5), 3.53 (1H, m, N-CH c- C_6H_{11}), 1.70–0.90 (10H, m, CH_2 c- C_6H_{11}), 1.07 (9H, s, t- C_4H_9). $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 200.0$ und 197.7 [1/4, $\text{W}(\text{CO})_5$], 173.9 (N=C=C), 135.5 (C-*i* C_6H_5); 129.2, 125.7, 124.5 [2/1/2, C-(2-6) C_6H_5]; 70.3 (N=C=C), 61.9 (N-CH), 55.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 34.0, 25.3, 24.4 (2/2/1, CH_2 c- C_6H_{11}); 28.7 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2075.4 (10), 1937.5 (100), 1943.3 (80), 1925.0 (60) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 2024.3 (10) [$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$]. MS (70 eV): m/z (%), 611 (0.2) [M^+], 554 (0.3) [$M - \text{C}_4\text{H}_9$], 498 (1) [554 - 2CO], 287 (8) [Ligand], 205 (12) [287 - C_6H_{10}], 149 (100) [205 - C_4H_8], 121 (42) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}$].

Gef.: C, 44.50; H, 3.82; N, 2.20. $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{SW}$ (611.4) ber.: C, 45.19; H, 4.12; N, 2.29%.

(2-t-Butylthio-N-phenyl-2-phenyl-ethenimin, S-W)-pentacarbonylwolfram(0) (IIIe)

Zu 502 mg (1.00 mmol) Ih in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 0°C 103 mg (1.00 mmol) Phenylisocyanid (IIe) in 10 ml Petrolether. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von dunkelbraun nach gelb. Aus der Lösung kristallisiert IIIe (-15°C , 3 d), 525 mg (87%), gelbe Kristalle, Schmp. 73°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.50$ – 6.80 (10H, m, 2 C_6H_5), 1.07 (9H, s, t- C_4H_9). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 199.7$ und 197.5 [1/4, $\text{W}(\text{CO})_5$], 182.5 (N=C=C), 138.0 und 133.8 (je C-*i* C_6H_5); 130.1, 129.5, 129.3, 126.7, 125.4, 125.0 [Intensitäten unklar 2 C-(2-6) C_6H_5]; 74.1 (N=C=C), 55.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.7 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2075.4 (10), 1944.2 (100), 1940.4 (100), 1926.9 (40) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 2011.8 (10) [$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$]. MS (70 eV): m/z , 605 (1) [M^+], 520 (2) [$M - \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9$], 492 (3) [520 - CO], 464 (2) [520 - 2CO], 436 (3) [520 - 3CO], 408 (3) [520 - 4CO], 281 (54) [Ligand], 225 (100) [281 - C_4H_8], 121 (100) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}$].

Gef.: C, 45.70; H, 3.20; N, 2.26; $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{SW}$ (605.3) ber.: C, 45.64; H, 3.16; N, 2.31%.

Pentacarbonyl-(2-cyclohexylthio-N-methyl-2-phenyl-ethenimin, S-W)-wolfram(0) (III f)

Zu 528 mg (1.00 mmol) Ig in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 0 °C 41 mg (1.00 mmol) Methylisocyanid (IIa) in 10 ml Petrolether. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von dunkelbraun nach blau. Aus der Lösung kristallisiert III f (−15 °C, 3 d), 455 mg (80%), gelbe Kristalle, Schmp. 70 °C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 7.17 (5H, m, C₆H₅), 3.18 (3H, s, N-CH₃), 2.58 (1H, m, N-CH c-C₆H₁₁), 2.00–0.90 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 199.5 und 197.4 [1/4, W(CO)₅], 178.1 (N=C=C), 133.8 (C-*i* C₆H₅); 129.2, 126.2, 124.9 [2/1/2, C-(2–6) C₆H₅]; 69.1 (N=C=C), 37.5 (CH₃); 32.1, 26.8, 25.7 (2/2/1, CH₂ c-C₆H₁₁). IR (Hexan): cm^{−1} (%), 2075.4 (10), 1940.4 (100), 1926.9 (60) [ν(C≡O)], 2036.8 (10) [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 569 (0.8) [*M*⁺], 512 (0.8) [*M* − 1 − 2CO], 485 (0.8) [*M* − 3CO], 457 (2) [*M* − 4CO], 429 (2) [*M* − 5CO], 245 (80) [Ligand], 163 (80) [245 − C₆H₁₀], 121 (100) [C₆H₅CS].

Gef.: C, 41.39; H, 3.36; N, 2.48; C₂₀H₁₉NO₅SW (569.3) ber.: C, 42.20; H, 3.36; N, 2.46%.

(N-t-Butyl-2-cyclohexylthio-2-phenyl-ethenimin, S-W)-pentacarbonyl-wolfram(0) (III g)

Zu 528 mg (1.00 mmol) Ig in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 0 °C 83 mg (1.00 mmol) t-Butylisocyanid (II d) in 10 ml Petrolether. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von dunkelbraun nach gelb. Aus der Lösung kristallisiert III g (−15 °C, 3 d), 450 mg (74%), gelbe Kristalle, Schmp. 46 °C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.40 (2H, “d”, 2,6-H C₆H₅), 7.16 (2H, “t”, 3,5-H C₆H₅), 6.95 (1H, “t”, 4-H C₆H₅), 2.80 (1H, m, N-CH c-C₆H₁₁), 2.00–0.70 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁), 1.18 (9H, s, t-C₄H₉). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 199.7 und 197.2 [1/4, W(CO)₅], 172.8 (N=C=C), 134.1 (C-*i* C₆H₅); 128.9, 125.7, 124.2 [2/1/2, C-(2–6) C₆H₅]; 70.5 (N=C=C), 61.6 [C(CH₃)₃], 55.0 (S-CH); 31.6, 25.3, 25.0 (2/2/1, CH₂ c-C₆H₁₁); 30.0 [C(CH₃)₃]. IR (Hexan): cm^{−1} (%), 2075.4 (10), 1945.2 (100), 1936.5 (85), 1925.9 (60) [ν(C≡O)], 2025.3 (10) [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 611 (0.3) [*M*⁺], 555 (0.3) [*M* − C₄H₈], 527 (0.2) [555 − CO], 499 (1) [555 − 2CO], 471 (0.5) [555 − 3CO], 443 (0.6) [555 − 4CO], 287 (28) [Ligand], 231 (90) [287 − C₄H₈], 149 (100) [231 − C₆H₁₀], 121 (45) [C₆H₅CS].

Gef.: C, 44.95; H, 4.09; N, 2.63; C₂₃H₂₅NO₅SW (611.4) ber.: C, 45.19; H, 4.12; N, 2.29%.

(2-Benzylthio-N-methyl-2-phenyl-ethenimin, S-W)-pentacarbonyl-wolfram(0) (III h)

Zu 536 mg (1.00 mmol) Ie in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 0 °C 41 mg (1.00 mmol) Methylisocyanid (IIa) in 10 ml Petrolether. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von dunkelbraun nach gelb. Aus der Lösung kristallisiert III h (−15 °C, 3 d), 432 mg (75%), gelbe Kristalle, Schmp. 43 °C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 7.20–6.90 (10H, 2C₆H₅), 3.83 (2H, s, CH₂), 3.01 (3H, s, CH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 199.4 und 197.1 [1/4, W(CO)₅], 176.9 (N=C=C), 134.1 und 132.7 (je C-*i* C₆H₅); 130.5, 129.3, 128.9, 128.8, 126.3, 124.8 [2/2/1/1/2/2, 2C-(2–6) C₆H₅]; 70.3 (N=C=C), 49.3 (CH₂), 36.9 (CH₃). IR (Hexan): cm^{−1} (%), 2077.3 (10), 1944.2 (95), 1938.5 (100), 1928.8 (70) [ν(C≡O)], 2036.8 (10) [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 577 (0.4) [*M*⁺], 253 (26) [Ligand], 212 (18) [Ligand − CH₃NC], 162 (68) [Ligand − C₇H₇], 121 (100) [C₆H₅CS]. (0.3) [*M* − C₄H₈], 527 (0.2) [555 − CO], 499 (1) [555 − 2CO], 471 (0.5) [555 − 3CO], 443

(0.6) [555 – 4CO], 287 (28) [Ligand], 231 (90) [287 – C₄H₈], 149 (100) [231 – C₆H₁₀], 121 (45) [C₆H₅CS].

Gef.: C, 43.34; H, 2.57; N, 2.44; C₂₁H₁₅NO₅SW (577.3) ber.: C, 43.69; H, 2.62; N, 2.43%.

Pentacarbonyl-(N-cyclohexyl-2-phenylseleno-2-phenyl-ethenimin, S-W)-wolfram (IIIi)

Zu 570 mg (1.00 mmol) Im in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 20 °C 109 mg (1.00 mmol) Cyclohexylisocyanid (IIc) in 10 ml Petrolether. Nach 30 min bildet sich ein feiner gelber Niederschlag aus einer roten Lösung, 563 mg (83%), goldgelbe Kristalle, Schmp. 50 °C.

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 7.50–6.80 (10H, 2C₆H₅), 3.78 (1H, m, N–CH *c*-C₆H₁₁), 2.00–1.00 (10H, m, CH₂ *c*-C₆H₁₁). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 199.3 und 197.2 [1/4, W(CO)₅], 173.7 (N=C=C), 133.5 und 133.4 (je C-*i* C₆H₅); 129.8, 129.4, 129.2, 126.1, 125.4 (Intensitäten unklar, 2C₆H₅); 75.0 (N=C=C), 62.1 (N–CH); 34.3, 25.8, 25.0 (2/1/2, CH₂ *c*-C₆H₁₁). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2075.4 (10), 1946.1 (97), 1942.3 (100), 1930.7 (80) [ν(C≡O)], 2021.4 [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 678 (0.4) [M⁺], 650 (0.7) [M – CO], 594 (1.4) [M – 3CO], 566 (2.5) [M – 4CO], 355 (22) [Ligand + H], 354 (10), 273 (20) [355 – C₆H₁₀], 193 (100), 168 (24) [C₆H₅CSe].

Gef.: C, 44.27; H, 3.03; N, 2.06; C₂₅H₂₁WNO₅Se (678.3) ber.: C, 44.27; H, 3.12; N, 2.07%.

N-Cyclohexyl-2-cyclohexylthio-2-phenyl-ethenimin (Va) und Dicarboxyl-methylcyclopentadienyl-pyridin-mangan (VIc)

394 mg (1.00 mmol) Io und 109 mg (0.13 ml, 1.00 mmol) IIc werden in 3 ml Pyridin 15 min auf 110 °C erwärmt. Die zunächst dunkelbraune Lösung färbt sich dabei tiefrot. Man dampft zur Trockne ein (20 °C, 0.1 Torr) und versetzt den öligen Rückstand mit 20 ml Petrolether, wobei VIc als goldgelbes, kristallines Pulver zurückbleibt. Aus der Lösung kristallisiert bei –15 °C innerhalb von 3 h restliches VIc (insgesamt 240 mg, 80%, R_f = 0.3 in Petrolether/Ether 4/1), anschließend bei –78 °C innerhalb von 3–7 d farbloses Va, 250 mg (80%), Schmp. 40 °C.

Va: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 7.36 (2H, "d", 2,6-H C₆H₅), 7.14 (2H, "t", 3,5-H C₆H₅), 6.91 (1H, "t", 4-H C₆H₅), 3.47 und 2.67 (1H, m, N–CH und S–CH *c*-C₆H₁₁), 2.00–1.00 (20H, m, CH₂ 2 *c*-C₆H₁₁). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 179.6 (N=C=C), 136.0 (C-*i* C₆H₅); 128.7, 124.9, 124.8 [2/1/2, *c*-(2–6) C₆H₅]; 62.9 (N=C=C), 61.3 (N–CH), 46.6 (S–CH); 34.3, 33.7, 26.6, 26.1, 25.1 (2/2/4/1/1/, CH₂ *c*-C₆H₁₁). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2011.8 (15) breit [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 313 (10) [M⁺], 231 (32) [M – C₆H₁₀], 149 (82) [231 – C₆H₁₀], 121 (34) [C₆H₅CS], 55 (100).

Gef.: C, 76.97; H, 8.54; N, 4.57; C₂₀H₂₇NS (313.5) ber.: C, 76.62; H, 8.68; N, 4.47%.

VIc: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 8.53 (2H, d, 2,6-H C₅H₅N), 7.14 (1H, t, 4-H C₅H₅N), 6.59 (2H, t, 3,5-H C₅H₅N), 4.17 und 3.93 (je 2H, je m, Ring Cp), 1.32 (3H, s, CH₃). ¹³C NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 234.4 [breit, Mn(CO)₂]; 158.1, 134.9, 123.2 (C₅H₅N); 102.5 (C-*i* MeCp), 81.9 und 80.6 (je 2C, Ring MeCp), 13.1 (CH₃). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 1930.7 (100), 1865.2 (100) [ν(C≡O)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 269 (10) [M⁺], 213 (42) [M – 2CO], 134 (100) [MnCH₃C₅H₄], 79 (59) [C₅H₅N].

N-Cyclohexyl-2-phenylthio-2-phenyl-ethenimin (Vb)

388 mg (1.00 mmol) Ip und 109 mg (0.13 ml, 1.00 mmol) IIc werden wie bei Va in 3 ml Pyridin 15 min bei 110 °C umgesetzt. Ausb. 260 mg (85%) Vb, farblose Kristalle, Schmp. 40 °C.

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 7.32–6.80 (10H, m, 2C₆H₅), 3.48 (1H, m, N-CH c-C₆H₁₁), 2.00–1.00 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 177.1 (N=C=C), 138.5 und 134.5 (je C-*i* C₆H₅); 129.1, 128.9, 125.9, 125.4, 125.2, 124.5 (Intensitäten unklar, 2 C₆H₅); 62.2 (N=C=C), 61.4 (N-CH); 34.3, 25.1, 26.0 (2/2/1, CH₂ c-C₆H₁₁). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2023.3, (KBr): 2017.5 [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 307 (14) [M⁺], 225 (100) [M - C₆H₁₀], 197 (10) [M - C₆H₁₁NC], 121 (52) [C₆H₅CS].

Gef.: C, 77.63; H, 6.69; N, 4.53; C₂₀H₂₁NS (307.5) ber.: C, 78.13; H, 6.88; N, 4.56%.

2-t-Butylthio-N-cyclohexyl-2-phenyl-ethenimin (Vc) und Pentacarbonyl-pyridin wolfram (VIId)

Zu 244 mg (0.40 mmol) IIIId in 1 ml C₆D₆ gibt man 37 μl (0.40 mmol) C₅D₅N (und 3 mg Hexamethylbenzol als internen Standard). Die Lösung wird sofort spektroskopisch untersucht. Ausb. an Vc ist höher als 90%.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.76 (2H, "d", 2,6-H C₆H₅), 7.23 (2H, "t", 3,5-H C₆H₅), 6.97 (1H, "t", 4-H C₆H₅), 3.31 (1H, m, N-CH c-C₆H₁₁), 1.90–0.80 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁), 1.30 (9H, s, t-C₄H₉). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 202.4 und 199.2 [1/4, W(CO)₅ von VIa], 179.4 (N=C=C), 149.8 (C₅D₅N), 137.2 (C-*i* C₆H₅), 135.2 (C₅D₅N); 128.7, 125.0, 124.9 [2/1/2, C-(2–6) C₆H₅]; 62.6 (N=C=C), 61.2 (N-CH), 47.9 [C(CH₃)₃]; 33.9, 25.4, 24.5 (2/2/1, CH₂ c-C₆H₁₁); 31.0 [C(CH₃)₃]. IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2072.5 (5), 1933.6 (100), 1921.1 (40) [ν(C≡O)] von VIId, 2014.6 (15) breit [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 287 (20) [M⁺], 205 (12) [M - C₆H₁₀], 149 (100) [205 - C₄H₈], 121 (60) [C₆H₅CS].

N-t-Butyl-2-cyclohexylthio-2-phenyl-ethenimin (Vd)

Zu 244 mg (0.40 mmol) IIIId in 1 ml C₆D₆ gibt man 37 μl (0.40 mmol) C₅D₅N (und 3 mg Hexamethylbenzol als internen Standard). Die Lösung wird sofort spektroskopisch untersucht. Ausb. an Vd ist höher als 90%.

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 7.72 (2H, "d", 2,6-H C₆H₅), 7.31 (2H, "t", 3,5-H C₆H₅), 7.00 (1H, "t", 4-H C₆H₅), 2.66 (1H, S-CH, 2.00–1.00 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁), 1.15 (9H, s, t-C₄H₉). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 202.5 und 199.3 [1/4, W(CO)₅ von VIId], 178.8 (N=C=C), 136.0 (C-*i* C₆H₅); 128.9, 125.0, 124.7 [2/1/2, C-(2–6) C₆H₅]; 64.4 (N=C=C), 60.5 [C(CH₃)₃], 46.6 (N-CH); 33.5, 26.0 (2/3, CH₂ c-C₆H₁₁); 30.2 [C(CH₃)₃]. IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2072.5 (5), 1933.6 (100), 1921.1 (40) [ν(C≡O)] von VIId, 2007.9 (10) breit [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 287 (30) [M⁺], 231 (80) [M - C₄H₈], 149 (100) [231 - C₆H₁₀], 121 (48) [C₆H₅CS].

N-Cyclohexyl-1-phenyl-1-phenylthio-acetamid (VIIIa)

IIIa oder Vb (hergestellt z.B. durch Umsetzung von Ii mit IIB, s.o.) ergeben beim Chromatographieren an Kieselgel VIIa [260 mg (80%), R_f = 0.7 in Ether, Schmp. 128 °C, farblose Kristalle aus Petrolether].

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.50–7.10 (10H, m, 2 C₆H₅), 4.95 (1H, s, S-CH), 3.76 (1H, m, N-CH c-C₆H₁₁), 2.00–1.00 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁). ¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 167.8$ (N=C=O), 136.2, 134.5 (je C-*i* C₆H₅) 129.8, 129.1, 128.8, 128.1, 128.0, 127.1 (2/2/2/2/1/1, 2 C₆H₅); 57.2 und 48.4 (S-CH und N-CH); 32.8, 32.5, 25.3, 24.6, 24.5 (5CH₂ *c*-C₆H₁₁), -C₆H₁₁). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 3319.5 [ν (N-H)], 1643.3 und 1523.8 [Amid I und II]. MS (70 eV): *m/z* (%), 325 (2.6) [*M*⁺], 200 (46) [*M* - *c*-C₆H₁₁NCO], 91 (100).

Gef.: C, 73.75; H, 7.20; N, 4.40; C₂₀H₂₃NOS (325.5) ber.: C, 73.81; H, 7.12; N, 4.30%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktoranden-Stipendium für J.S.) unterstützt.

Literatur

- 1 R. Aumann, B. Trentmann, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 171.
- 2 Übersicht: R. Aumann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1456.
- 3 R. Aumann, J. Schröder, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 57.
- 4 R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 J. Kron, U. Schubert, H. Hörnig, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2900. U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 215.
- 6 R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, Yi-Hung Tsay, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 3141; T. Sielisch, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 179.
- 7 H.G. Raubenheimer, J.C.A. Boeyens, S. Lotz, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 145.
- 8 W. Runge in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Wiley, New York, 1980, S. 45.