

Journal of Organometallic Chemistry, 399 (1990) 153–162
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21156

Ungewöhnliche 1,4-Insertion eines 1,4-Diazabutadiens in die C–H-Bindung von Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram

Helmut Fischer *, Kornelia Treier, Elisabeth-Charlotte Plappert und Josef Hofmann
 Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, W-7750 Konstanz (Deutschland)
 (Eingegangen den 11. Juni 1990)

Abstract

Benzylidene(pentacarbonyl)tungsten, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ (1), reacts with diacetyldianil, $\text{PhN}=\text{C}(\text{Me})-(\text{Me})\text{C}=\text{NPh}$ (2), by insertion of the $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ fragment into the benzylidene–hydrogen bond to give the aminocarbene complex $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{Ph})[\text{N}(\text{Ph})-\text{CMe}=\text{CMe}-\text{N}(\text{H})\text{Ph}]\}$ (3). The structure of 3 is established by an X-ray diffraction study. In 3, the two phenyl and methyl groups are mutually *cis* with respect to the partial C(benzylidene)–N and the C=C double bond, respectively. In the presence of acids, 3 rapidly rearranges to give $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{Ph})[\text{N}(\text{Ph})-\text{C}(\text{H})\text{Me}-\text{CMe}=\text{NPh}]\}$ (4).

Zusammenfassung

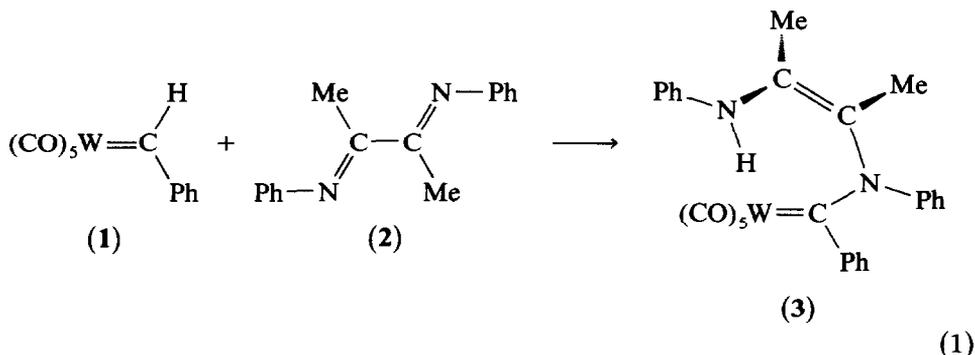
Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ (1), reagiert mit Diacetyldianil, $\text{PhN}=\text{C}(\text{Me})-(\text{Me})\text{C}=\text{NPh}$ (2), unter Einschubung des $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ -Fragments in die Benzylidenkohlenstoff–Wasserstoff-Bindung zum Aminocarbon-Komplex $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{Ph})[\text{N}(\text{Ph})-\text{CMe}=\text{CMe}-\text{N}(\text{H})\text{Ph}]\}$ (3). Die Struktur von 3 wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Die beiden Phenyl- und Methyl-Gruppen sind bezüglich der partiellen C(Benzyliden)–N- bzw. der C=C-Doppelbindung jeweils *cis*-ständig angeordnet. In Gegenwart von Säuren isomerisiert 3 rasch zu $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{Ph})[\text{N}(\text{Ph})-\text{C}(\text{H})\text{Me}-\text{CMe}=\text{NPh}]\}$ (4).

Elektrophile Carben(pentacarbonyl)metall-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2]$ (M = Cr, Mo, W), reagieren mit N=C-Doppelbindungssystemen wie Iminen oder Carbodiimiden zu unterschiedlichen Produkten. Die photochemische Umsetzung der Chromkomplexe mit substituierten Iminen führt zum Beispiel zu β -Laktamen [1,2]. Die Produkte der thermischen Reaktion sind hingegen stark abhängig von den Substituenten am Carbenkohlenstoffatom. Bei Alkoxycarbon-Komplexen erfolgt Substitution der OR-Gruppe unter Bildung von Aminocarbon- [2] bzw. Alkylidenaminocarbon-Komplexen [3]. Imino-Komplexe und Metatheseprodukte [4,5] bzw. Ylid-Komplexe als Folge einer Addition des Imins an das Carben-C-Atom [4,5] resultieren bei der Umsetzung von Iminen mit nichtheteroatom-stabilisierten Carben-Komplexen ($\text{R}^1 = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{H}, \text{Ph}$). Die Reaktionen mit Carbodiimiden

verlaufen entweder unter Metathese zu Iminen und Isonitril-Komplexen [6] oder (für $R^1 = OH$) zu cyclischen Aminocarben- ($M = Cr$, $R^2 = Me$) [7], Carbenanhydrid- ($M = Cr$, $R^2 = Aryl$) [8,9] bzw. Carben-carbin-Komplexen ($M = W$, $R^2 = Me, Aryl$) [9,10]. Wir untersuchten nun die Reaktion von $(CO)_5W=C(Aryl)H$ mit Diiminen (Dianilen) und beobachteten eine ungewöhnliche, von diesen Reaktionsmustern abweichende 1,4-Insertion des Diimins in die Carbenkohlenstoff-Wasserstoff-Bindung.

Präparative Ergebnisse

Die Reaktion von Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram, $(CO)_5W=C(Ph)H$ (**1**), mit einer äquimolaren Menge an Diacetyldianil (**2**) in Petrolether/Dichlormethan erfolgt bereits bei $-70^\circ C$ augenblicklich (Gl. 1), die ursprünglich tiefrote Lösung färbt sich gelb. Nach chromatographischer Reinigung an Fraktosil lässt sich der Komplex **3** in reiner Form mit ca. 40% Ausbeute isolieren. Ähnlich wie **1** reagiert auch der in *para*-Position Methyl-substituierte Komplex.



Das IR-Spektrum von **3** ($\nu(CO)$: 2063 w, 1974 vw, 1941 m, 1927 vs cm^{-1}) belegt, dass das Pentacarbonylmetall-Fragment im Verlauf der Umsetzung erhalten bleibt und dass der neue Ligand in **3** ein höheres σ -Donor/ π -Akzeptorvermögen aufweist als die Benzylidengruppe in **1**. Im 1H -NMR-Spektrum weist **3**, entsprechend einer 1:1-Verbindung von **1** und **2**, zusätzlich zu den zwei Singulets für die beiden magnetisch nicht äquivalenten Methylgruppen ($\delta = 1.98$ und 2.20) und einem Multiplett für die drei Phenylgruppen (relative Intensität 15) noch ein Singulett der relativen Intensität 1 bei $\delta = 6.21$ auf. Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum folgt, dass es sich bei **3** um einen Carben-Komplex handelt. Es zeigt Resonanzen für die *cis*- und *trans*-CO-Liganden ($\delta = 197.9$ und 204.3), die beiden Methylgruppen ($\delta = 14.9$ und 16.4), die aromatischen Kohlenstoffatome und das Carbenkohlenstoffatom ($\delta = 265.1$) sowie zwei Peaks im olefinischen Bereich (144.1 und 154.2). Diese spektroskopischen Ergebnisse stehen mit der in Gl. 1 gezeigten Struktur im Einklang. Sie wurde zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse (siehe unten) gesichert. Offensichtlich hat sich die $N=C-C=N$ -Gruppierung von **2** in die $C_{Carben}-H$ -Bindung von **1** unter Bildung eines Aminocarben-Komplexes eingeschoben (1,4-Addition von $C_{Carben}-H$ an **2**). Ein Ursprung des $N-H$ -Wasserstoffs im Lösungsmittel kann ausgeschlossen werden, weil auch in deuterierten Solvenzien der Amino-

carben-Komplex **3** (und nicht die analoge N-D-Verbindung) entsteht. Bei der photochemischen Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{Me}]$ mit **1** werden dagegen β -Laktame gebildet [1b].

Mit **2** im Überschuss (Verhältnis **2** : **1** ca. 2) entsteht **3** mit über 80% Ausbeute. Im Produktgemisch lassen sich noch zwei weitere bisher nicht identifizierte Verbindungen nachweisen (Gesamtausbeute < 15%). Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts folgt, dass es sich bei keiner dieser beiden Verbindungen um dasjenige Isomer von **3** handelt, in dem die beiden Phenylgruppen bezüglich der partiellen $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-N}$ -Doppelbindung *trans*-ständig sind. Die Insertion ist also in Bezug auf die C-N-Bindungsknüpfung im hohen Mass stereoselektiv.

Die Reaktion von **1** mit **2** dürfte durch einen nukleophilen Angriff eines der beiden Stickstoffatome von **2** am Carbenkohlenstoffatom (über das freie Elektronenpaar) eingeleitet werden. Beispiele für einen solchen Reaktionsschritt sind bekannt. So addiert der Komplex **1** z.B. *N*-Methylacetimid säuremethylester, $\text{MeN}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$, unter Bildung des isolierbaren Stickstoffylid-Komplexes $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{H})(\text{Ph})[\text{MeN}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}]\}$ [5]. $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2$ gibt mit Oxazolinen ebenfalls Ylid-Komplexe [4].

In einer nachfolgenden [1,5]-sigmatropen Wasserstoffverschiebung dürfte sich der Stickstoffylid-Komplex dann zum Aminocarben-Komplex **3** umlagern. Bei Carben-Komplexen wurde eine entsprechende Reaktion bisher noch nicht beobachtet, eine 1,5-Alkoxid-Verschiebung wurde jedoch als ein Teilschritt der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit Danishefsky's Dien [11] postuliert. Ein intermolekularer Verlauf der Wasserstoffübertragung kann zwar nicht vollständig ausgeschlossen werden, er ist jedoch aus sterischen Gründen unwahrscheinlich.

Aus $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen [12] und Dipolmomentmessungen [13] wurde abgeleitet, dass 1,4-Diaza-1,3-butadiene bezüglich der N=C-Bindung *E*-konfiguriert sind und bezüglich der zentralen C-C-Bindung vorwiegend in der *s-trans*-Form vorliegen. Theoretische Untersuchungen an $\text{HN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}$ und $\text{MeN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NMe}$ [14] zeigen, dass die *E-s-trans-E*-Form für diese Verbindungen energetisch am günstigsten sein sollte. Die Barriere für die Rotation um die C-C-Bindung beträgt 21.7 bzw. 25.5 kJ mol^{-1} [14a]. Die Struktur von (c-Hex) $\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}(\text{c-Hex})$ im Kristall wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt: das N=C-C=N-Fragment ist planar, das Molekül weist die *E-s-trans-E*-Konformation auf [15]. Da die beiden Methylsubstituenten in **3** *cis*-ständig sind, muss somit entweder **1** bevorzugt mit dem *s-cis*-Isomer von **2** (das mit dem *s-trans*-Isomer im Gleichgewicht steht) reagieren oder im Addukt aus **1** und **2** erfolgt vor der Wasserstoffverschiebung eine rasche *s-trans/s-cis*-Isomerisierung.

Molekülstruktur von **3**

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigt die spektroskopisch abgeleitete Struktur. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in den Tabellen 1 und 2, die Atomparameter in Tabelle 3 zusammengestellt. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich jedoch nur geringfügig in den Abständen und Winkeln unterscheiden. Die Strukturbeschreibung beschränkt sich daher auf das Molekül 1. Wie Fig. 1 zeigt, handelt es sich bei **3** um einen Aminocarben-Komplex mit einem Endiamin-Substituenten. Die Carbenebene und die durch die Atome C(1), W(1), C(2) und C(4) gebildete Ebene sind nur geringfügig gegeneinander

Tabelle 1

Ausgewählte Abstände (in Å) in **3** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnumerierung siehe Fig. 1).

Molekül 1		Molekül 2	
W(1)–C(1)	2.056(5)	W(2)–C(1*)	2.048(5)
W(1)–C(2)	2.009(5)	W(2)–C(2*)	2.053(6)
W(1)–C(3)	2.031(5)	W(2)–C(3*)	2.044(5)
W(1)–C(4)	2.054(5)	W(2)–C(4*)	2.035(6)
W(1)–C(5)	2.051(5)	W(2)–C(5*)	2.006(5)
W(1)–C(6)	2.221(4)	W(2)–C(6*)	2.221(4)
C(6)–N(1)	1.329(6)	C(6*)–N(1*)	1.318(5)
C(6)–C(61)	1.496(6)	C(6*)–C(61*)	1.499(6)
N(1)–C(7)	1.459(6)	N(1*)–C(7*)	1.462(6)
N(1)–C(11)	1.471(6)	N(1*)–C(11*)	1.464(5)
C(7)–C(8)	1.329(7)	C(7*)–C(8*)	1.343(6)
C(7)–C(71)	1.511(7)	C(7*)–C(71*)	1.499(6)
C(8)–N(2)	1.408(7)	C(8*)–N(2*)	1.389(6)
C(8)–C(81)	1.503(7)	C(8*)–C(81*)	1.516(7)
N(2)–C(21)	1.410(6)	N(2*)–C(21*)	1.400(6)

verdreht [Torsionswinkel C(1)–W(1)–C(6)–N(1) 172.4(4)°]. Dies dürfte zu einer starken sterischen Wechselwirkung zwischen dem Endiamin-Fragment und dem C(4)–O(4)-Liganden führen. Infolgedessen ist C(4)–O(4) mit 97.1(2)° deutlich vom Carbenliganden weggebogen. Die Atome C(6), N(1), C(7) und C(8) sind trigonalplanar koordiniert. Die fast koplanare Anordnung von Carben- [C(6), C(61), N(1),

Tabelle 2

Ausgewählte Winkel (in °) von **3** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnumerierung siehe Fig. 1).

Molekül 1		Molekül 2	
C(1)–W(1)–C(6)	88.1(2)	C(1*)–W(2)–C(6*)	92.8(2)
C(2)–W(1)–C(6)	177.4(2)	C(2*)–W(2)–C(6*)	89.6(2)
C(3)–W(1)–C(6)	91.8(2)	C(3*)–W(2)–C(6*)	88.0(2)
C(4)–W(1)–C(6)	97.1(2)	C(4*)–W(2)–C(6*)	96.4(2)
C(5)–W(1)–C(6)	87.1(2)	C(5*)–W(2)–C(6*)	175.9(2)
C(1)–W(1)–C(4)	174.8(2)	C(2*)–W(2)–C(4*)	173.5(2)
C(3)–W(1)–C(5)	178.4(2)	C(1*)–W(2)–C(3*)	179.2(2)
W(1)–C(6)–N(1)	130.1(3)	W(2)–C(6*)–N(1*)	131.4(3)
W(1)–C(6)–C(61)	116.7(3)	W(2)–C(6*)–C(61*)	114.6(3)
C(6)–N(1)–C(11)	124.1(4)	C(6*)–N(1*)–C(11*)	122.9(4)
C(6)–N(1)–C(7)	122.9(4)	C(6*)–N(1*)–C(7*)	122.7(3)
N(1)–C(6)–C(61)	113.2(4)	N(1*)–C(6*)–C(61*)	113.9(3)
N(1)–C(7)–C(8)	120.7(4)	N(1*)–C(7*)–C(8*)	118.4(4)
N(1)–C(7)–C(71)	113.6(4)	N(1*)–C(7*)–C(71*)	117.1(4)
C(7)–N(1)–C(11)	112.4(3)	C(7*)–N(1*)–C(11*)	114.2(3)
C(7)–C(8)–C(81)	122.4(5)	C(7*)–C(8*)–C(81*)	121.0(4)
C(7)–C(8)–N(2)	121.1(4)	C(7*)–C(8*)–N(2*)	120.2(4)
C(8)–N(2)–C(21)	123.4(4)	C(8*)–N(2*)–C(21*)	128.9(4)
C(71)–C(7)–C(8)	125.6(4)	C(71*)–C(7*)–C(8*)	124.4(4)
C(81)–C(8)–N(2)	116.3(5)	C(81*)–C(8*)–N(2*)	118.6(4)

Tabelle 3

Fractionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für 3; $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind.

Atom	x	y	z	U_{eq}
W(1)	0.2611(1)	0.1479(1)	0.0269(1)	0.030(1)
C(1)	0.2075(5)	0.2573(4)	-0.0381(3)	0.041(2)
O(1)	0.1776(5)	0.3162(3)	-0.0753(2)	0.059(2)
C(2)	0.2967(5)	0.0641(3)	-0.0613(3)	0.039(2)
O(2)	0.3172(4)	0.0150(3)	-0.1111(2)	0.052(1)
C(3)	0.0618(5)	0.1171(4)	0.0461(3)	0.045(2)
O(3)	-0.0517(4)	0.0997(4)	0.0559(3)	0.079(2)
C(4)	0.3155(5)	0.0309(4)	0.0837(3)	0.041(2)
O(4)	0.3470(5)	-0.0390(3)	0.1074(2)	0.059(2)
C(5)	0.4606(5)	0.1830(4)	0.0078(3)	0.044(2)
O(5)	0.5690(4)	0.2054(4)	-0.0024(3)	0.079(2)
C(6)	0.2254(4)	0.2459(3)	0.1211(2)	0.029(1)
C(61)	0.2007(5)	0.3470(3)	0.1036(2)	0.030(1)
C(62)	0.0680(5)	0.3891(3)	0.1089(3)	0.038(2)
C(63)	0.0488(6)	0.4812(4)	0.0874(3)	0.047(2)
C(64)	0.1593(6)	0.5325(4)	0.0617(3)	0.046(2)
C(65)	0.2909(6)	0.4905(4)	0.0574(3)	0.044(2)
C(66)	0.3116(5)	0.3993(4)	0.0784(3)	0.040(2)
N(1)	0.2242(4)	0.2294(2)	0.1923(2)	0.029(1)
C(11)	0.2047(5)	0.3025(3)	0.2486(2)	0.032(1)
C(12)	0.0751(5)	0.3211(4)	0.2897(3)	0.043(2)
C(13)	0.0566(6)	0.3896(4)	0.3433(3)	0.060(2)
C(14)	0.1678(7)	0.4341(4)	0.3569(4)	0.062(2)
C(15)	0.2950(6)	0.4153(4)	0.3148(3)	0.057(2)
C(16)	0.3143(5)	0.3486(4)	0.2594(3)	0.045(2)
C(7)	0.2612(5)	0.1377(3)	0.2212(3)	0.035(1)
C(71)	0.4127(6)	0.1200(4)	0.2224(3)	0.050(2)
C(8)	0.1652(5)	0.0805(3)	0.2476(3)	0.038(2)
C(81)	0.1979(6)	-0.0113(4)	0.2832(3)	0.055(2)
N(2)	0.0285(4)	0.0994(3)	0.2375(2)	0.041(1)
C(21)	-0.0857(5)	0.0823(3)	0.2918(3)	0.034(1)
C(22)	-0.0789(5)	0.0865(3)	0.3663(3)	0.041(2)
C(23)	-0.1914(6)	0.0679(4)	0.4191(3)	0.044(2)
C(24)	-0.3129(6)	0.0484(4)	0.3985(3)	0.047(2)
C(25)	-0.3209(5)	0.0456(3)	0.3256(4)	0.049(2)
C(26)	-0.2087(6)	0.0623(3)	0.2716(3)	0.041(2)
W(2)	0.5434(1)	0.7148(1)	0.4494(1)	0.028(1)
C(1*)	0.4576(5)	0.8427(3)	0.4243(3)	0.034(1)
O(1*)	0.4074(4)	0.9127(2)	0.4126(2)	0.049(1)
C(2*)	0.6387(6)	0.7771(4)	0.5237(3)	0.045(2)
O(2*)	0.6848(5)	0.8118(4)	0.5680(2)	0.076(2)
C(3*)	0.6265(5)	0.5867(4)	0.4754(3)	0.047(2)
O(3*)	0.6675(4)	0.5145(3)	0.4911(3)	0.079(2)
C(4*)	0.4286(5)	0.6576(4)	0.3832(3)	0.040(2)
O(4*)	0.3545(4)	0.6269(3)	0.3514(2)	0.057(1)
C(5*)	0.3852(5)	0.7018(4)	0.5320(3)	0.042(2)
O(5*)	0.2929(4)	0.6933(3)	0.5788(2)	0.057(1)
C(6*)	0.7285(4)	0.7274(3)	0.3638(2)	0.025(1)
C(61*)	0.8572(4)	0.7399(3)	0.3933(2)	0.027(1)
C(62*)	0.9024(5)	0.8290(3)	0.3958(3)	0.034(1)
C(63*)	1.0148(5)	0.8431(4)	0.4288(3)	0.042(2)
C(64*)	1.0826(5)	0.7690(4)	0.4585(3)	0.046(2)
C(65*)	1.0393(5)	0.6805(3)	0.4560(3)	0.040(2)
C(66*)	0.9267(5)	0.6658(3)	0.4239(3)	0.035(2)

(Fortgesetzt)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U_{eq}
N(1*)	0.7446(4)	0.7296(2)	0.2914(2)	0.026(1)
C(11*)	0.8766(4)	0.7421(3)	0.2441(2)	0.030(1)
C(12*)	0.8926(5)	0.8253(4)	0.2055(3)	0.042(2)
C(13*)	1.0189(6)	0.8388(4)	0.1618(3)	0.059(2)
C(14*)	1.1252(6)	0.7702(5)	0.1559(4)	0.067(2)
C(15*)	1.1068(5)	0.6890(4)	0.1947(3)	0.052(2)
C(16*)	0.9816(5)	0.6725(4)	0.2390(3)	0.040(2)
C(7*)	0.6304(4)	0.7245(3)	0.2516(2)	0.028(1)
C(71*)	0.5469(5)	0.8136(3)	0.2418(3)	0.037(2)
C(8*)	0.6095(4)	0.6417(3)	0.2248(2)	0.027(1)
C(81*)	0.4961(5)	0.6323(3)	0.1808(3)	0.039(2)
N(2*)	0.6845(4)	0.5615(3)	0.2422(2)	0.037(1)
C(21*)	0.6873(4)	0.4711(3)	0.2150(3)	0.030(1)
C(22*)	0.6982(5)	0.3964(3)	0.2634(3)	0.039(2)
C(23*)	0.7068(5)	0.3057(3)	0.2387(3)	0.045(2)
C(24*)	0.7042(5)	0.2873(3)	0.1659(3)	0.043(2)
C(25*)	0.6931(5)	0.3607(3)	0.1170(3)	0.042(2)
C(26*)	0.6857(5)	0.4534(3)	0.1415(3)	0.035(1)

W(1)] und N(1)-Amin-Ebene [N(1), C(6), C(7), C(11)] gewährleistet eine gute π -Überlappung des N(1)- p_z -Elektronenpaares mit dem $C_{\text{Carben}}-p_z$ -Orbital [Torsionswinkel C(61)-C(6)-N(1)-C(11) -1.7°]. Die Phenylringe an C(6) und N(1) sind zueinander *cis*-ständig. Die Carben- und die Phenyl-Ebene [C(61)-C(66)] stehen im Kristall hingegen nahezu senkrecht aufeinander (Torsionswinkel W(1)-C(6)-C(61)-

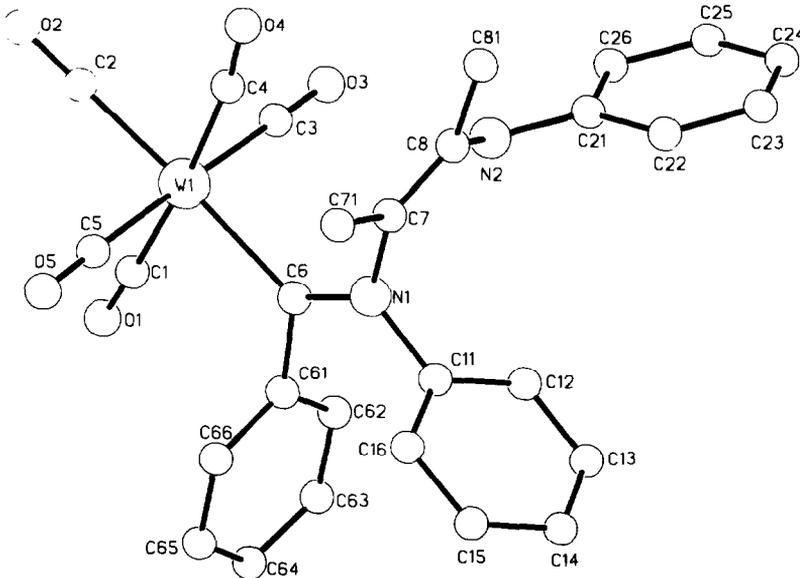


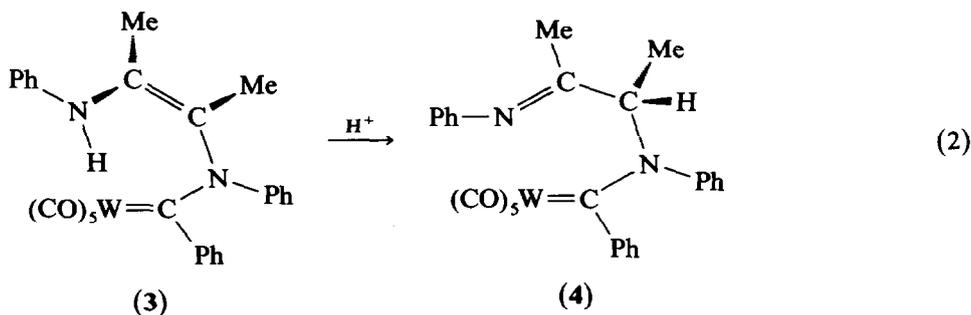
Fig. 1. Struktur von 3 im Kristall. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich jedoch bei Berücksichtigung der Standardabweichungen nur geringfügig unterscheiden. Nur ein Molekül ist daher dargestellt.

C(62) 95.4(4)°]. Wegen des starken π -Anteils an der C(6)–N(1)-Bindung ist diese mit 1.329(6) Å deutlich kürzer als die restlichen beiden N(1)– sp^2 -C-Bindungen [N(1)–C(11) und N(1)–C(7)]. Der C(6)–N(1)-Abstand liegt jedoch in dem für Aminocarben-Komplexe typischen Bereich [16].

Die beiden Methylsubstituenten nehmen—wie für ein Produkt einer [1,5]-sigmatropen Verschiebung zu erwarten—*cis*-Positionen an der C=C-Doppelbindung ein. Die Olefin- und die Carben-Ebene stehen aufeinander senkrecht [Torsionswinkel C(6)–N(1)–C(7)–C(71) 88.2(6)°], konjugative Wechselwirkungen sind damit ausgeschlossen. Konjugative Wechselwirkungen dürften auch im terminalen Teil der Substituentenkette keine Rolle spielen. Die Phenylebene [C(21)–C(26)] ist um ca. 30° und die Olefinebene um ca. 44° gegen die durch die Atome C(8), N(2), C(21) gebildete Ebene verdreht.

Umlagerung von 3

In CD_3ONa/CD_3OD erfolgt bei 3 ein schneller H/D-Austausch des an den terminalen Stickstoff gebundenen Wasserstoffs. Die Endiamin-Struktur der Verbindung bleibt dabei erhalten. Im Gegensatz dazu lagert sich der Komplex 3 in Lösung in Gegenwart von Säuren wie z.B. HCl rasch zum Aminocarben-Komplex 4 um (Gl. 2). Diese Reaktion entspricht der Umlagerung von Enaminen in Alkyliminen (Das Enamin/Imin-Tautomerengleichgewicht liegt gewöhnlich vollständig auf der Seite des Imins) [17].



Die Verbindung 4 entsteht auch bei der Chromatographie von 3 an Kieselgel. Ein nachträglicher H/D-Austausch des in 4 an C(7) [zur Atomnumerierung vergleiche Fig. 1] gebundenen Wasserstoffs in Anwesenheit von DCl wird nicht beobachtet.

Die $\nu(CO)$ -Spektren von 3 und 4 unterscheiden sich erwartungsgemäss nur geringfügig, 4 zeigt jedoch zusätzlich zu den CO-Streckschwingungen eine mittelstarke Absorption bei 1641 cm^{-1} für die C=N-Gruppe. Die Aufspaltung einer der beiden Me-Gruppen [C(71)H₃] im 1H -NMR-Spektrum von 4 in ein Dublett [$J = 7.0$ Hz] und der Resonanz des Wasserstoffs an C(7) bei 6.33 ppm in ein Quartett belegen die in Gl. 2 gezeigte Struktur. Sie wird weiterhin durch die starke Verschiebung der Resonanz von C(7) im ^{13}C -NMR-Spektrum zu hohem Feld bestätigt. Aus dem 1H -NMR-Spektrum folgt weiterhin, dass bei der Umlagerung nur ein Isomer von 4 (bezüglich der C_{carben} -N(1)-Bindung) gebildet wird. Eine rasche *E/Z*-Isomerisierung an der (partiellen) C(6)–N(1)-Doppelbindung ist aufgrund der bei Aminocarben-Komplexen generell beobachteten hohen Barriere für die Rotation um

diese Bindung [18] unwahrscheinlich. Es ist anzunehmen, dass sich die Konfiguration an der $C_{\text{Carben}}-N(1)$ -Bindung nicht ändert, dass also in **4** die beiden Phenylgruppen an C(6) und N(1) ebenfalls *cis*-ständig sind.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, CaH_2 , P_4O_{10}) und mit Stickstoff gesättigt. Der Ausgangskomplex (**1**) [19] und Diacetyldianil (**2**) [20] wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die NMR-Resonanzen sind auf TMS bezogen, zur Atomnumerierung bei der jeweiligen Zuordnung vergleiche Fig. 1.

Reaktion von $(CO)_5W[C(Ph)H]$ (**1**) mit Diacetyldianil (**2**)

Eine auf $-90^\circ C$ gekühlte Lösung von 1.00 g (1.75 mmol) $NEt_4\{(CO)_5W[C(OMe)(Ph)H]\}$ [21] in 30 ml Dichlormethan wird rasch mit 0.5 ml HBF_4 (54% in Et_2O) versetzt. Es erfolgt augenblicklich ein Farbumschlag von Gelb nach Tiefrot (Bildung von **1**). Man rührt noch eine Minute und chromatographiert die Lösung dann bei $-80^\circ C$ mit Pentan/ CH_2Cl_2 (2 : 1) an SiO_2 . Die orangerote Fraktion wird in einem Gefäß aufgefangen, das 0.55 g (2.3 mmol) auf $-60^\circ C$ gekühltes Diacetyldianil (**2**) enthält. Nach ca. einer Stunde wird das Solvens im Hochvakuum bei $-30^\circ C$ entfernt. Der Rückstand wird in 8 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und bei $-90^\circ C$ über eine 15 cm hohe Schicht Fraktosil filtriert. Mit Pentan/ CH_2Cl_2 (1 : 1) erhält man eine gelbe Lösung, aus der nach Entfernen des Solvens im Hochvakuum und Umkristallisieren aus Pentan/ CH_2Cl_2 der Komplex **3** als zitronengelbes Pulver erhalten wird. Ausb.: 340 mg (40% bez. auf $NEt_4\{(CO)_5W[C(OMe)(Ph)H]\}$). Schmp.: $94^\circ C$ (Zers.). IR (Hexan): $\nu(CO)$ 2063w, 1974vw, 1941m, 1927vs cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, Raumtemp.): $\delta = 1.98$ und 2.20 [s, C(81) H_3 und C(71) H_3], 6.21 [s, NH], 6.7–7.4 [m, 3 Ph]. ^{13}C -NMR ($CD_2Cl_2/CDCl_3$, $-50^\circ C$): $\delta = 14.9$ und 16.4 [C(81) und C(71)], 118.4, 119.4, 120.6, 122.2, 125.2, 125.7, 127.0, 127.2, 127.3, 129.2, 129.8, 141.1 [C_{Ph}], 144.1 und 154.2 [C(7) und C(8)], 197.9 [$J(WC)$ 128.1 Hz, *cis*-CO], 204.3 [*trans*-CO], 265.1 [C(6)]. MS (bezogen auf ^{184}W): $m/z = 650$ [M]⁺ und Peaks für [$M - nCO$]⁺ ($n = 1-5$), 326 [$M - (CO)_5W$]⁺ (100%). Analyse: Gef.: C, 51.73; H, 3.45; N, 4.30. $C_{28}H_{22}N_2O_5W$ ber.: C, 51.71; H, 3.41; N, 4.31%; Mol.-Gew. 650.4.

Isomerisierung von **3**

Beim Versetzen einer Lösung von **3** in CH_2Cl_2 mit einer katalytischen Menge von HCl erfolgt quantitative Umlagerung zu **4**. Schmp. $96^\circ C$ (Zers.). IR (Hexan): $\nu(CO)$ 2065w, 1976vw, 1940s, 1920sh cm^{-1} , $\nu(CN)$ 1641 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, Raumtemp.): $\delta = 1.68$ [d, 3J 7.0 Hz, C(71) H_3], 2.06 [s, C(81) H_3], 6.33 [q, 3J 7.0 Hz, C(7)H], 6.5–7.4 [m, 3 Ph]. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, Raumtemp.): $\delta = 12.3$ [C(71)], 15.1 [C(81)], 65.3 [C(7)], 119.6, 120.5, 123.0, 123.5, 125.9, 127.3, 127.7, 128.7, 129.0, 133.4, 135.3, 140.0 [C_{Ph}], 152.8 [C(8)], 196.9 [*cis*-CO], 202.1 [*trans*-CO].

Röntgenstrukturanalyse von **3** (vgl. Tab. 3)

Kristalldaten: $C_{28}H_{22}N_2O_5W$, $M_r = 650.4$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 4$, a 9.935(2), b 14.384(4), c 18.467(3) Å, α 88.95(2), β 79.87(2), γ 85.62(2)°; V 2590 Å³, $D_{\text{ber.}}$ 1.67 $g \cdot cm^{-3}$, μ 45.9 cm^{-1} , $F(000)$ 1272, Temp. $-53^\circ C$. Ein geeigneter

Kristall von **3** (Kristallgröße: 0.3 · 0.4 · 0.3 mm) wurde unter Argon in ein Markröhrchen eingeschmolzen und auf dem Diffraktometer [Syntex P3, Graphitmonochromator, Mo- K_{α} (λ 0.71069 Å)] im ω -Scan [$\Delta\omega$ 1.0°, Scan-Geschwindigkeit: $2.0 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ/\text{min}$, 2θ -Scan-Bereich: 4.0–52.0°] vermessen. Es wurden 10132 Reflexe gesammelt (gesammelte Reflexe mit $F_o > 1.5\sigma(F_o)$: 8728). Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle. Eine Absorptionskorrektur konnte nicht durchgeführt werden, da sich der Kristall im Röntgenstrahl langsam zersetzte. Die Struktur wurde mit Standard-Patterson-Methoden unter Verwendung des Programms SHELXTL gelöst und verfeinert. Die H-Atome wurden in idealisierter Geometrie berechnet und verfeinert. Die Verfeinerung von 649 Parametern führte zu $R = 0.034$ und $R_w = 0.041$ [22*].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunktprogramm "Metallzentrierte Substrattransformationen") für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur und Bemerkung

- 1 (a) M.A. McGuire und L.S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5538; (b) L.S. Hegedus, L.M. Schultze, J. Toro und C. Yijun, *Tetrahedron*, 41 (1985) 5833; (c) L.S. Hegedus, R. Imwinkelried, M. Alarid-Sargent, D. Dvorak und Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 1109 und dort zitierte Literatur.
- 2 L.S. Hegedus, M.A. McGuire, L.M. Schultze, C. Yijun und O.P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2680.
- 3 (a) L. Knauss und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3744; (b) L. Knauss und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 31 (1971) C68.
- 4 K. Weiss und K. Hoffmann in U. Schubert (Hrsg.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, S. 351.
- 5 H. Fischer und E.-C. Plappert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6 K. Weiss und P. Kindl, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 629.
- 7 K. Weiss, E.O. Fischer und J. Müller, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3548.
- 8 K. Weiss und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1120.
- 9 E.O. Fischer, K. Weiss und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3554.
- 10 E.O. Fischer und K. Weiss, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1128.
- 11 W.D. Wulff, D.C. Yang und C.K. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2653.
- 12 J.M. Kliegman und R.K. Barnes, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 1953.
- 13 O. Exner und J.M. Kliegman, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 2014.
- 14 (a) R. Benedix, P. Birner, F. Birnstock, H. Hennig und H.-J. Hofmann, *J. Mol. Struct.*, 51 (1979) 99; (b) D.E. Bernholdt, J.D. Irwin, J.P. Lacosse, S.K. Loushin, K.J. Mattson, J.B. Miers, K.D. Park, L.K. Tanaka und C.E. Dykstra, *ibid.*, 153 (1987) 175; (c) P.H.M. Budzelaar, D. Cremer, M. Wallasch, E.-P. Würthwein und P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 6290.
- 15 J. Keijsper, H. van der Poel, L.H. Polm, G. van Koten, K. Vrieze, P.F.A.B. Seignette, R. Varenhorst und C. Stam, *Polyhedron*, 2 (1983) 1111.
- 16 U. Schubert in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 73.
- 17 (a) A. de Savignac, M. Bon und A. Lattes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 3167; (b) B. de Jeso und J.-C. Pommier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 565.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

- 18 (a) C.G. Kreiter, *Habilitationsschrift*, Technische Universität München, 1971; (b) C.G. Kreiter und E.O. Fischer in *XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry*, Vol. 6, Butterworths, London, 1971, S. 151.
- 19 (a) C.P. Casey, S.W. Polichnowski, A.J. Shusterman und C.R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7828; (b) H. Fischer, S. Zeuner und K. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 684.
- 20 H. von Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 21 (1888) 1415.
- 21 C.P. Casey, S.W. Polichnowski, H.E. Tuinstra, D.L. Albin und J.C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3045.
- 22 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54642, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.