

Eine Weiteroxidation zum Bis(diazenido)-Komplex wurde nicht beobachtet.

Die neuen Verbindungen sind diamagnetisch, Molybdän liegt als Zentralatom in der formalen Oxidationsstufe +IV vor. Die 18-Elektronenregel wird erfüllt; Diazenido- und Hydrazido-Ligand fungieren als 3e-Donoren. Im IR-Spektrum (KBr) von **1** erscheinen NH_2 -Valenzschwingungen bei 3180 und 3140 cm^{-1} ; die scharfe Bande mittlerer Intensität bei 1577 cm^{-1} ordnen wir $\nu(\text{N}=\text{N})$ und die sehr starke, breite Bande bei 1540–1520 cm^{-1} der Schwingung $\nu(\text{C}=\text{N})$ zu. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) zeigt neben den Multiplett-Signalen der NCH_2 -, $-\text{CH}_2-$ (2 Quartette) und CCH_3 -Gruppen ein Singulett bei $\delta = 7.16$ für die NH_2 -Protonen.

Wie eine Röntgen-Strukturanalyse an **1** ergab (vgl. Fig. 1), ist das zentrale Molybdänatom verzerrt pentagonal-bipyramidal koordiniert. Der Chelatring des Hydrazido($\text{1}-$)-Liganden liegt in der äquatorialen Ebene, ebenso drei der vier Schwefelatome der beiden Me_2NCS_2 -Liganden; das restliche Schwefelatom und der Diazenido-Ligand besetzen die beiden Spitzen des Koordinationspolyeders. Die Mo-Diazenido-Gruppe ist fast linear (Mo–N1–N2: 178(1) $^\circ$); die Abstände Mo–N1 (177(1) pm) und N1–N2 (121(1) pm) weisen auf Mehrfachbindungsanteile und auf eine weitgehende Elektronendelokalisation hin; der Abstand N2–C beträgt 136(1) pm, der Winkel N1–N2–C 120(1) $^\circ$. Die Gerüstatome des Diazenido-Liganden befinden sich wie auch die des Hydrazido-Liganden jeweils in einer Ebene. Der N–N-Abstand im Chelatring des letzteren beträgt 145(1) pm, der C–N-Abstand entspricht mit 123(1) pm der Formulierung als Doppelbindung und der Mo–N-Abstand (Aminogruppe) mit 225.0(8) pm einer normalen koordinativen Bindung^[4]. Die Mo–S-Abstände in der äquatorialen Ebene variieren zwischen 246.4(4) und 252.6(4) pm; Mo–S_{ax} ist infolge des von N1 ausgehenden *trans*-Effektes länger (256.2(4) pm).

Unsere Strukturuntersuchung zeigt, daß unterschiedliche Substituenten an N2 die Bindungsverhältnisse in der Diazenidogruppe und damit die Reaktionsfähigkeit der Stickstoffatome entscheidend beeinflussen. So betragen im

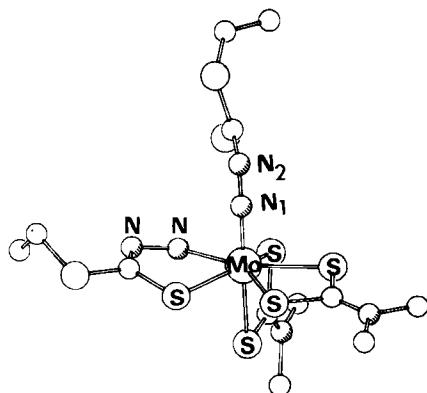


Fig. 1. Molekülstruktur des Komplexes **1** im Kristall. Raumgruppe Pbca , $a = 1509.2$, $b = 2217.4$, $c = 1424.7$ pm, $Z = 8$; 3076 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, 253 Parameter, $R = 0.075$, $R_w = 0.085$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggeneistein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50315, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Diazenido-Komplex $[\text{Mo}(\text{Me}_2\text{NCS}_2)_3(\text{N}_2\text{C}(\text{O})\text{OEt})]$ mit dem elektronegativeren Ethoxycarbonylsubstituenten die Abstände Mo–N1 und N1–N2 173.2(5) bzw. 127.4(7) pm^[5].

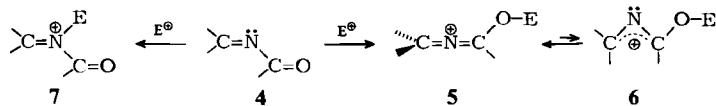
Eingegangen am 15. Oktober 1982 [Z 178]

- [1] a) M. W. Bishop, G. Butler, J. Chatt, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979, 1843; b) P. L. Dahlstrom, J. R. Dilworth, P. Shulman, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 933.
 [2] Arbeitsvorschrift zur Synthese von **1**: Unter Inertgas wird eine Suspension von 3.25 mmol $\text{MoO}_2(\text{Me}_2\text{NCS})_2$ und 16 mmol $\text{NH}_2\text{NHC}(\text{S})\text{Et}$ in 60 mL Methanol bei Raumtemperatur 4 Tage gerührt. Die Farbe des Reaktionsgemisches ändert sich dabei von gelb nach rotbraun. Das Rohprodukt wird abfiltriert und aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ umkristallisiert; Ausbeute ca. 51%.
 [3] Vgl. H. Weber, R. Matthes, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2833 und zit. Lit.
 [4] B. Spivack, Z. Dori, *Coord. Chem. Rev.* 17 (1975) 99.
 [5] G. Butler, J. Chatt, W. Hussain, G. J. Leigh, *Inorg. Chim. Acta* 30 (1978) L 287.

Reaktionen von *N*-Methylencarbonsäureamiden mit Elektrophilen: 1-Alkoxy-2-aza-allenium-Salze und *N*-Acyl(methylen)ammonium-Salze**

Von *Ernst-Ulrich Würthwein**, *Rainer Kupfer* und *Claus Kaliba*

N-Methylencarbonsäureamide **4**^[4] sind wie die einfachen Carbonsäureamide ambidente Nucleophile, die am Sauerstoff- oder am Stickstoffatom elektrophil angegriffen werden können. Alkylierung am Sauerstoffatom läßt als Produkte 1-Alkoxy-2-aza-allenium-Salze **5** oder 1-Alkoxy-2-aza-allyl-Kationen **6** erwarten; Angriff am Stickstoffatom sollte zu *N*-Acyl(methylen)ammonium-Salzen **7** führen^[5].



Die vom Diphenylmethanimin abgeleiteten *N*-Methylencarbonsäureamide **8a**, **b** wurden mit Oxonium-Salzen alkyliert und mit starken Säuren protoniert. Alle Produkte sind stabile, hygroskopische, kristalline Feststoffe, die rein isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten (Tabelle 1). Die Alkylierungsprodukte **9a**, **b** haben nach

Tabelle 1. Physikalische Daten und Ausbeuten der Verbindungen **9**, **10** und **11**.

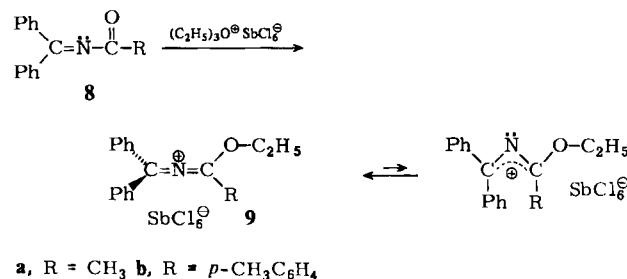
Verb.	IR ν [cm $^{-1}$]	$^{13}\text{C-NMR}$ C=N C=O	δ -Werte [ppm] [c] CH_2	Fp [°C]	Ausb. [%]
8a	1640, 1690[a]	164.11 184.83	—	43.5–44	71
8b	1620, 1650[b]	167.41 179.19	—	153.5–154.5	63
9a	1585, 1700[b]	168.33/173.31 [d]	71.65	97–102 (Zers.)	66
9b	1585, 1695[b]	169.67/176.22 [d]	73.32	158–159.5 (Zers.)	45
10a	1580, 1758[b]	189.68 170.00	—	113–117 (Zers.)	70
		188.20 169.81 [e]			
10b	1600, 1735[b]	190.44 166.63	—	109–114 (Zers.)	63
11	1585, 1725[b]	188.92 171.36	55.33	126–129 (Zers.)	64

[a] In CHCl_3 , [b] In Nujol, [c] 25.15 MHz, 25 °C, Solvens: CDCl_3 (**8a**, **b**, **9a**), CD_3NO_2 (**9b**, **10a**, **b**, **11**). [d] Zuordnung ungeklärt. [e] Solvens: SO_2 , –70 °C, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ -Überschüß.

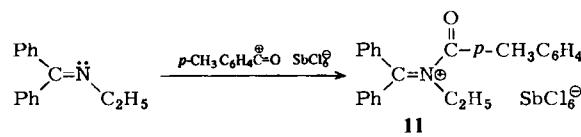
[*] Dr. E.-U. Würthwein, R. Kupfer, C. Kaliba
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

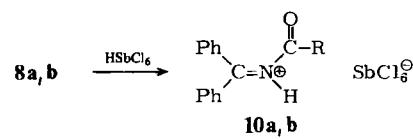
den ^{13}C -NMR-Spektren 1-Ethoxy-2-aza-allenium-Struktur (Typ 5). Entscheidend für diese Zuordnung sind die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der CH_2 -Kohlenstoffatome (9b: $\delta = 73.32$; Etherbereich). Für die beiden Phenylgruppen findet man auch bei tiefer Temperatur (z. B. 9a: -70°C , CDCl_3 , 25.15 MHz) nur vier Signale, was ebenfalls im Einklang mit der Allenstruktur (C_s -Symmetrie) ist. Starke Banden im IR-Spektrum bei 1695 bzw. 1700 cm^{-1} könnten von den $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ -Heteroallenvalenzschwingungen herrühren^[7].



Aus *N*-Diphenylmethylene(ethyl)amin und *p*-Methylbenzoylum-hexachloroantimonat wurde als Isomer zu 9b das *N*-acylierte Methylenammonium-Salz 11 hergestellt. Die ^{13}C -chemische Verschiebung der CH_2 -Gruppe ($\delta = 55.33$) ist typisch für *N*-Ethyl(methylen)ammonium-Salze. Die beiden Phenylgruppen ergeben bei 25°C in Übereinstimmung mit der planaren C_s -Struktur 11 acht Signale. Diese spektroskopischen Daten beweisen indirekt die Alkylierung von *N*-Methylencarbonsäureamiden am Sauerstoffatom.



Die ^{13}C -NMR-Spektren der protonierten Verbindungen 10a, b deuten auf eine enge Verwandtschaft von 10 und 11. Insbesondere bei der Verwendung von flüssigem Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel und Trifluormethansulfonsäure im Überschuß kann bei tiefen Temperaturen die bevorzugte Stickstoffprotonierung aus den ^{13}C -NMR-Spektren abgeleitet werden: Man findet je ein Signal bei $\delta = 189.99$ ($\text{C}=\text{N}$) und 170.00 ($\text{C}=\text{O}$), dazu acht Signale für die beiden Phenylgruppen. Die IR-Daten (Banden bei 1758 bzw. 1735 cm^{-1}) stützen diese Interpretation (vgl. auch^[8]).



Quantenmechanische Berechnungen (ab initio, 3-21G^[9]) ergänzen die experimentellen Ergebnisse. Für das unsubstituierte *N*-Methylenformamid wird als günstigste Struktur eine verdrillte Form (Diederwinkel $\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$: 25.4°) vorhergesagt; die *s-cis*-Form ist um 0.11 kcal/mol , die *s-trans*-Form um 2.90 kcal/mol energiereicher. Für die Protonierung von Formamid sagen die Berechnungen in Übereinstimmung mit den Experimenten eine deutliche Bevorzugung des Angriffs am Sauerstoffatom voraus. *N*-Methylencarbonsäureamide dagegen sollten eher am Stickstoffatom protoniert werden; die Sauerstoffatom-Protonierung

zum 1-Hydroxy-2-aza-allenium-Ion soll um 7.00 kcal/mol ungünstiger sein. 1-Hydroxy-2-aza-allyl-Kationen sind viel energiereicher (19.6 kcal/mol) als die linearen Allenium-Ionen.

Berechnungen der Struktur des 1-Hydroxy-2-aza-allenium-Ions zeigen dessen ungewöhnliche dynamische Eigenschaften. Mit dem geringen Energieaufwand von nur 4 kcal/mol lässt sich das Allenform-Isomer (180°) in ein gewinkeltes Isomer (150°) umwandeln; die Methylengruppen bleiben dabei verdrillt. Günstige Überlappungen von π -Elektronensystemen mit den freien Elektronenpaaren auch bei verdrillten Formen bedingen die hohe molekulare Flexibilität, die für diese Ionen vorhergesagt wird.

Eingegangen am 28. Oktober,
in veränderter Fassung am 20. Dezember 1982 [Z 190]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 264-270

- [4] M. C. Lasne, J.-L. Ripoll, A. Thuillier, *J. Chem. Res. (S)* 1982, 214.
- [5] *N*-Acyl(methylen)ammonium-Salze als Amidoalkylierungsmittel: z. B. H. E. Zaugg, *Synthesis* 1970, 49; als isoliertes Salz: z. B. T. Cohen, J. Lipowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2514.
- [7] E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 99 und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Nachweis der *N*-Protonierung mit $^1\text{H}^1\text{H}$ -NMR-Kopplungen: G. R. Krow, C. Pyun, C. Leitz, K. Marakowski, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2449.
- [9] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 939.

Unerwartete Ringöffnung von Benzocyclobutenen bei der Umsetzung mit Lithium in Tetrahydrofuran

Von Adalbert Maercker*, Willi Berkulin und Peter Schiess

Die conrotatorische Ringöffnung des Benzocyclobuten-Radikalanions ist zwar thermisch erlaubt, früher mitgeteilte Ergebnisse hierzu wurden jedoch kurze Zeit später widerrufen^[1]. Eine völlig andere Reaktionsweise – Spaltung einer $\text{C}_{\text{Aryl}}-\text{CH}_2$ -Bindung – fanden wir bei der Umsetzung von Benzocyclobuten (1,2-Dihydrocyclobutabenzo[*z*])^[**] 1^[2] mit Lithiumpulver in Tetrahydrofuran (THF). Das erwartete *o*-Xylool war nicht einmal in Spuren nachweisbar. Stattdessen erhielten wir nach der Hydrolyse Ethylbenzol 9 und dessen Folgeprodukt 8, die über die Dilithioverbindung 6 entstanden sein dürften (Schema 1; die Relativausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt, der Umsatz betrug nach vier Wochen bei Raumtemperatur nur 20%). 6 metalliert bei der langen Reaktionszeit einen Teil des Edukts 1 und des Produkts 9 in Benzylstellung. Das Lösungsmittel wird unter Bildung von Ethylen gespalten, das sich leicht an Benzyllithiumverbindungen addiert^[3]; auf diese Weise entstehen die Ethylenaddukte 7 und 8.

Daß die Ethylgruppe in diesen Verbindungen tatsächlich aus THF stammt, konnte durch Verwendung von Perdeuteriotetrahydrofuran ($[\text{D}_8]\text{THF}$) gezeigt werden (Relativausbeuten in Klammern, Umsatz nach 4 Wochen: 6%). Die mit einem Stern markierten Kohlenstoffatome tragen

[*] Prof. Dr. A. Maercker, W. Berkulin
Institut für Organische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen 21

Prof. Dr. P. Schiess
Institut für Organische Chemie der Universität
St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Nach den IUPAC-Regeln sind Benzocyclobutene als 1,2-Dihydrocyclobutabenzole zu bezeichnen.