

und zwei CO-Liganden in der Grundfläche mit einer weiteren Carbonyl-Gruppe an der Spitze beschreiben, wobei das Allyl-C-Atom unterhalb der Basisfläche auf das Co-Zentrum weist. Die NMR-Daten^[3] (magnetochemische Äquivalenz beider Aryl-P-Einheiten) sind mit dieser Beschreibung in Einklang.

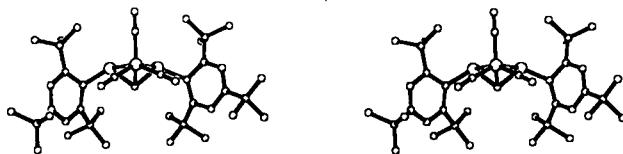


Abb. 1. Stereobild der Struktur von 4 im Kristall.

Für die Klassifizierung von 4 als 1,3-Diphosphallylkomplex sprechen folgende Befunde^[4]. Alle drei Atome der PCP-Triade sind an das Co-Atom gebunden; die Cl-Atome der Aryl-Reste und das PCHP-Gerüst bilden eine Ebene; die PC-Abstände im PCP-Gerüst sind, anders als im Edukt, gleich und liegen zwischen denen einer PC-Einfach- und -Doppelbindung.

Arbeitsvorschrift

Zu 13 g 1 proz. Natriumamalgam gibt man eine Lösung von 0.85 g (2.5 mmol) Octacarbonylcobalt in 50 mL THF und lässt über Nacht bei Raumtemperatur röhren. Anschließend wird die überstehende Lösung abdekantiert und mit 3.0 g (5 mmol) 1 versetzt. Man erwärmt 4 h auf 45°C, wobei die gelbe Lösung rostbraun wird. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand dreimal mit 20 mL Hexan extrahiert. Die Extrakte werden eingeeignet, worauf 3 in orangefarbenen Prismen auskristallisiert. Ausbeute: 1.9 g (53%), Fp = 163°C (Zers.).

Eingegangen am 30. Januar,
in veränderter Fassung am 4. März 1985 [Z 1149]

[1] a) T. C. Kleebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 210 (1981) 211; b) S. I. Al-Resayes, S. I. Klein, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 930; c) A. H. Cowley, R. A. Jones, L. A. Stewart, A. L. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3737; d) R. Appel, C. Casser, M. Immenkappel, F. Knoch, *Angew. Chem. 96* (1984) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 895.

[2] a) V. Barth, Dissertation, Universität Bonn 1983; b) H. H. Karsch, F. H. Koehler, H. U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3687.

[3] Ausgewählte NMR-Parameter: $^{31}\text{P-NMR}$ (32.2 MHz, H_3PO_4 ext., C_6D_6): $\delta = 34.4$ (d, $J(\text{PC}) = 7.0$ Hz). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, TMS int., C_6D_6): $\delta = 0.8$ (s, 18 H, CH_3), 1.3 (s, 36 H, CH_3), 5.8 (t, 1 H, CH), 7.0 (br, 4 H, aromat. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.1$ (s, $p\text{-CCH}_3$), 34.5 (t, $\alpha\text{-CCH}_3$), 34.6 (s, $p\text{-CCH}_3$), 39.3 (s, $\alpha\text{-CCH}_3$), 90.6 (t, $J(\text{PC}) = 86$ Hz, CH), 123.2 (s, aromat. C3), 135.8 („“), $J(\text{CP} + \text{CPP}) = 52$ Hz, aromat. C1), 150.0 (s, aromat. C4), 157.1 (m, aromat. C2), 201 (br, CO).

[4] Röntgen-Strukturanalyse von 1: P_{2_1}/c ; $a = 1732.1(6)$, $b = 1005.8(4)$, $c = 2357.5(9)$ pm, $\beta = 93.38(3)$ °. $V = 4100.0 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.15$ g/cm³, $Z = 4$. Direkte Methoden (SHELXTL), 4631 Reflexe, $R = 0.082$.

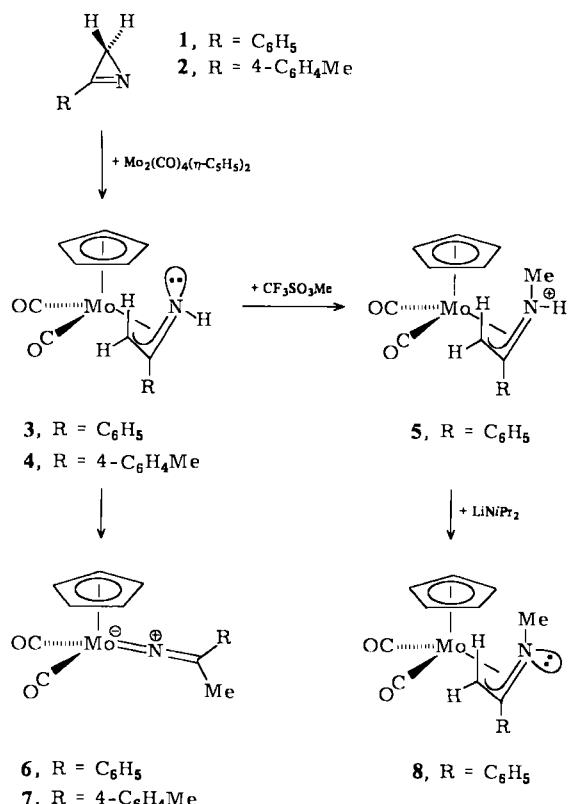
($R_w = 0.066$ bei Fehlordnung der tBu-Gruppen). Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): Co-P 238.2(2)/239.5(2), P-C(Allyl) 176.9(7)/179.1(7), Co-C(Allyl) 203.4(7), Co-C(Carbonyl, basal) 179(1)/181(1), Co-C(Carbonyl, apikal) 184(1); PCP 1018(4), PCP 129 (H-Atom aus Differenz-Fourier-Synthese); Diederwinkel PCP/PCoP 102. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51232, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthese, Struktur und Reaktivität von η^3 -1-Azaallylmolybdän-Komplexen**

Von Michael Green*, Richard J. Mercer,
Carolyn E. Morton und A. Guy Orpen

Professor F. G. A. Stone zum 60. Geburtstag gewidmet

Obwohl der η^3 -Allylligand bei vielen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen eine wichtige Rolle spielt^[1], ist über η^3 -1-Azaallyl-Komplexe erst wenig bekannt^[2]. Derartige Verbindungen, z. B. 3 und 4 lassen sich durch Reaktion von 2-substituierten Azirinen^[3] wie 1 und 2 mit dem ungesättigten Dimolybdän-Komplex $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ synthetisieren. Bei Umsetzung in Toluol bei Raumtemperatur färbt sich die anfangs rotbraune Lösung dunkelgrün; nach Chromatographie an Al_2O_3 werden orange Kristalle von 3 und 4 erhalten^[4]. Elementaranalyse sowie IR-, ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten^[5] sind in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur. Für die Entstehung von 3 und 4 ist die Ringöffnung von 1 unter Bildung der Azaallyl-Komplexe notwendig; das Stickstoffatom trägt ein zusätzliches Proton, das wahrscheinlich von Al_2O_3 -gebundenem Wasser stammt.



[*] Dr. M. Green, R. J. Mercer, Dr. C. E. Morton, Dr. A. G. Orpen
Department of Inorganic Chemistry, University of Bristol
Cantock's Close, Bristol BS8 1TS (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council, Großbritannien, unterstützt.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **4**^[6] zeigt, daß das $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ -Fragment keine strukturellen Besonderheiten aufweist und an die η^3 -Azaallyl-Einheit gebunden ist; diese ist bezüglich des Cyclopentadienyl(Cp)-Liganden *endo*-konfiguriert, da so zwischen der *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ -Gruppe am zentralen Allyl-C-Atom und dem Cp-Rest eine abstoßende Wechselwirkung vermieden wird. Das H- am N-Atom befindet sich nahezu in der C_2N -Ebene des Azaallyl-Liganden; dies und der HNC-Winkel von 113(2) $^\circ$ sprechen für eine sp^2 -Hybridisierung des N-Atoms. Das einsame Elektronenpaar am N-Atom besetzt die *anti*-, das H-Atom die *syn*-Position am Azaallyl-Liganden. Der Längenunterschied zwischen der Mo-C8- und der Mo-C9-Bindung (2.262(3) bzw. 2.334(3) Å) deutet eine Tendenz zur Einebnung der Mo-C8-C9-N-Einheit an; die Struktur nähert sich damit der planaren von Dihetero-„allyl“-Systemen wie Dithioacetat-Komplexen (die in der Regel η^2 -koordiniert sind, bei denen aber auch η^3 -Koordination bekannt ist^[7]).

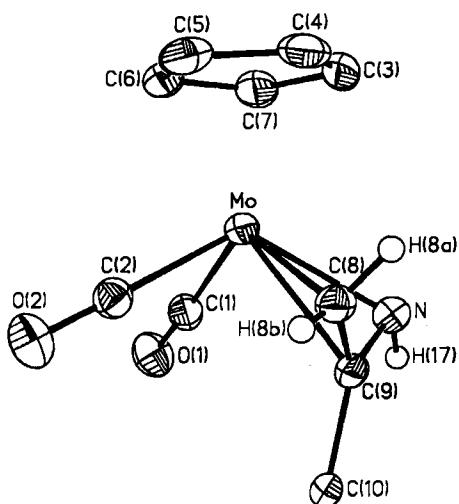


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall [6]. Von der Tolylgruppe ist nur das erste C-Atom gezeigt, und die Cp-H-Atome wurden der Klarheit halber gleichfalls weggelassen. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Mo-C(8) 2.262(3), Mo-C(9) 2.334(3), Mo-N 2.340(3), C(8)-C(9) 1.371(4), C(9)-N 1.380(4), C(8)-H(8a) 0.91(3), C(8)-H(8b) 0.77(3), C(9)-C(10) 1.497(4), N-H(17) 0.99(4), Mo-C(Cp) 2.295(3)-2.404(4); H(17)-N-C(9) 113(2), C(9)-N-Mo 76.2(2), C(8)-C(9)-N 112.6(3).

Nicht nur die Struktur, auch das chemische Verhalten spricht für das Vorhandensein eines basischen Zentrums in den Azaallyl-Komplexen. Die sukzessive Umsetzung von **3** mit Methyltrifluormethylsulfonat und mit der sperrigen Base Lithiumdiisopropylamid bei -78°C in Tetrahydrofuran (THF) ergibt in 70% Ausbeute den orangen Komplex **8**, der nach den NMR-Daten^[8] einen *anti*-substituierten η^3 -*N*-Methyl-1-azaallyl-Liganden enthält.

Die Labilität der N-H-Gruppe in **3** und **4** verursacht einen weiteren interessanten Befund: In Dichlormethan oder Benzol lagern sich **3** und **4** bei Raumtemperatur langsam (12 h) in die dunkelgrünen Komplexe **6** bzw. **7** um. Die Umlagerung läßt sich NMR-spektroskopisch verfolgen^[5]: Die NH- und CH₂-Signale des Azaallyl-Liganden werden schwächer, und gleichzeitig erscheint das Signal einer CH₃-Gruppe. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum wird das Signal des quartären C-Atoms des η^3 -1-Azaallyl-Liganden bei $\delta = 101.02$ durch das eines quartären C-Atoms bei $\delta = 155.38$ ersetzt; diese chemische Verschiebung paßt zu einem Azomethin-C-Atom. Wir nehmen deshalb an, daß **6** und **7** die in der Formel gezeigte Azavinyldien-Struktur

haben. Derartige Komplexe wurden schon früher durch Umsetzung von LiN=C(Bu₂) mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ synthetisiert^[8]. Die Herstellung des Molybdänkomplexes $[\text{Mo}|\eta^1\text{-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\{\text{CO}\}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$, eines Analogons von **6** und **7** mit P statt N, gelang kürzlich bei der Reaktion von $\text{K}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ ^[9]. Für die Umlagerung **3/4** \rightarrow **6/7**, bei der formal eine 1,3-Wasserstoffverschiebung stattfindet und die an die Enamin \rightarrow Imin-Umlagerung erinnert, gibt es keinen Präzedenzfall.

η^3 -1-Azaallylmolybdän-Komplexe sind also stabil und können aus Azirinen synthetisiert werden; sie lassen sich am Stickstoffatom alkylieren und eröffnen über eine neuartige N-C-Wasserstoffverschiebung einen neuen Zugang zu Azavinyldien-Komplexen.

Eingegangen am 6. Dezember 1984,
in veränderter Fassung am 14. Februar 1985 [Z 1101]

- [1] J. P. Collman, L. S. Hegedus: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1980.
- [2] Komplexe mit Heteroallyl-Liganden, die in beiden endständigen oder in der zentralen Position N-Atome enthalten, wurden synthetisiert, strukturell aber nicht charakterisiert: H. R. Keable, M. Kilner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 153; T. Inglis, M. Kilner, T. Reynoldson, E. E. Robertson, *ibid.* 1975, 924; T. Inglis, M. Kilner, *ibid.* 1975, 930.
- [3] Durch metallassistierte Reaktionen von Azirinen wurde eine ganze Reihe von Heterocyclen synthetisiert: H. Alper, F. Urso, D. J. H. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6737; H. Alper, C. P. Mahanttila, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *ibid.* 106 (1984) 2708.
- [4] Arbeitsvorschrift: Alle Arbeiten wurden unter N_2 in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. - **3**: Eine Lösung von 1.0 g (2.3 mmol) $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ in 60 mL Toluol wurde bei Raumtemperatur mit 0.8 g (6.9 mmol) 2-Phenylazirin versetzt, und es wurde 12 h im geschlossenen Gefäß gerührt. Von der entstehenden dunkelgrünen Lösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der feste Rückstand wurde an Al_2O_3 (Brockmann-Aktivitätsstufe II) chromatographiert. Mit Ether wurde eine grüngelbe Zone eluiert; nach Entfernung des Solvens wurde der Rückstand aus Hexan/Ether bei -20°C umkristallisiert. Orange Kristalle; Ausbeute: 150 mg (20%).
- [5] **3**: ¹H-NMR (CD_2Cl_2 , Raumtemperatur), $\delta = 7.5$ -7.2 (m, 5 H, Ph), 5.49 (s, 5 H, C_5H_5), 4.34 (br. d, 1 H, NH, $J = 3.94$ Hz), 3.62 (dd, 1 H, *syn*-CH, $J = 1.32$, $J = 3.94$ Hz), 2.62 (d, 1 H, *anti*-CH, $J = 1.32$ Hz); ¹³C{¹H}-NMR (CD_2Cl_2 , Raumtemperatur), $\delta = 244.46$ (CO), 136.33 (*ipso*-Ph), 130.11 (Ph), 125.12 (Ph), 95.02 (C_5H_5), 101.02 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{R})\text{NH}$), 30.44 ($\text{CH}_2(\text{R})\text{NH}$); IR (ν (CO), CH_2Cl_2), 1949 (s), 1863 (s) cm^{-1} . - **4**: ¹H-NMR (CD_2Cl_2), $\delta = 7.4$ -7.0 (m, 4 H, Ph), 5.50 (s, 5 H, C_5H_5), 4.33 (br. d, 1 H, NH, $J = 3.50$ Hz), 3.61 (dd, 1 H, *syn*-CH, $J = 1.54$, $J = 3.50$ Hz), 2.59 (d, 1 H, *anti*-CH, $J = 1.54$ Hz), 2.34 (s, 3 H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$); IR (ν (CO), CH_2Cl_2), 1949 (s), 1863 (s) cm^{-1} . - **8**: ¹H-NMR (CD_2Cl_2), $\delta = 7.32$ (s, 5 H, Ph), 5.53 (s, 5 H, C_5H_5), 3.08 (d, 3 H, NMe, $J = 0.55$ Hz), 2.94 (d, 1 H, *syn*-CH, $J = 1.65$ Hz), 2.67 (dq, 1 H, *anti*-CH, $J = 1.65$, $J = 0.55$ Hz); ¹³C{¹H}-NMR (CD_2Cl_2), $\delta = 248.62$ (CO), 135.21 (*ipso*-Ph), 129.74, 128.96, 128.47 (Ph), 102.95 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{R})\text{NMe}$), 95.81 (C_5H_5), 45.17 (NMe), 30.01 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{R})\text{NMe}$); IR (ν (CO), CH_2Cl_2) 1937 (s), 1851 (s) cm^{-1} . **6**: ¹H-NMR (CD_2Cl_2), $\delta = 7.5$ -7.2 (m, 5 H, Ph), 5.85 (s, 5 H, C_5H_5), 2.43 (s, 3 H, Me); ¹³C{¹H}-NMR (CD_2Cl_2), $\delta = 246.00$ (CO), 155.38 ($\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{Ph}$), 132.23 (*ipso*-Ph), 128.64 (Ph), 125.56 (Ph), 97.58 (C_5H_5), 18.61 ($\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{Ph}$); IR (ν (CO), CH_2Cl_2) 1951 (s), 1859 (s) cm^{-1} . - **7**: IR (ν (CO), CH_2Cl_2) 1951 (s), 1859 (s) cm^{-1} .
- [6] **4**: Monoklin, C_2/c , $a = 14.890(6)$, $b = 12.975(4)$, $c = 15.229(8)$ Å, $\beta = 98.73(4)^\circ$, $V = 2908(2)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.60$ g cm^{-3} , $F(000) = 1407$, 2294 Reflexe (293 K), $R = 0.0330$, $R_w = 0.0351$ (Synthex R3, Mo_{Ka}). Die Struktur wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate („blocked cascade“-Variante) verfeinert. Die Positionen von N und C8 wurden durch einen Vergleich der in der Abbildung gezeigten verfeinerten Positionen mit den umgekehrten (R -Wert-Differenz ca. 0.002) zugeordnet. Alle H-Atome wurden durch Differenzelektronendichte-Bestimmungen lokalisiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.
- [7] J. Hyde, K. Venkatasubramanian, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 414; M. Tatsumisago, G. Matsabayashi, T. Taueka, S. Nishigaki, K. Nakatsu, *Chem. Lett.* 1979, 889.
- [8] M. Kilner, *Adv. Organomet. Chem.* 10 (1972) 115.
- [9] A. H. Cowley, N. C. Norman, S. Quashie, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5007.