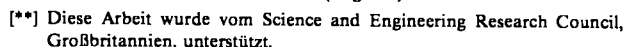


Für die Klassifizierung von **4** als 1,3-Diphosphaallylkomplex sprechen folgende Befunde<sup>[4]</sup>. Alle drei Atome der PCP-Triade sind an das Co-Atom gebunden; die Cl-Atome der Aryl-Reste und das PCHP-Gerüst bilden eine Ebene; die PC-Abstände im PCP-Gerüst sind, anders als im Edukt, gleich und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

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

- ( $R_w = 0.066$  bei Feinordnung der *t*Bu-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, apical) 184(1); PCP 101.8(4), PCH 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.

Obwohl der  $\eta^3$ -Allylligand bei vielen Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen eine wichtige Rolle spielt<sup>[1]</sup>, ist über  $\eta^3$ -1-Azaallyl-Komplexe erst wenig bekannt<sup>[2]</sup>. Derartige Verbindungen, z. B. **3** und **4** lassen sich durch Reaktion von 2-substituierten Azirinen<sup>[3]</sup> 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden orange Kristalle von **3** und **4** erhalten<sup>[4]</sup>. Elementaranalyse sowie IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>[5]</sup> 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -gebundenem Wasser stammt.



Die Röntgen-Strukturanalyse von **4**<sup>[6]</sup> zeigt, daß das  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)]$ -Fragment keine strukturellen Besonderheiten aufweist und an die  $\eta^3$ -Azaallyl-Einheit gebunden ist; diese ist bezüglich des Cyclopentadienyl(Cp)-Liganden *endo*-konfiguriert, da so zwischen der *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>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<sub>2</sub>N-Ebene des Azaallyl-Liganden; dies und der HNC-Winkel von 113(2)° sprechen für eine  $\text{sp}^2$ -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  $\eta^2$ -koordiniert sind, bei denen aber auch  $\eta^3$ -Koordination bekannt ist<sup>[7]</sup>).

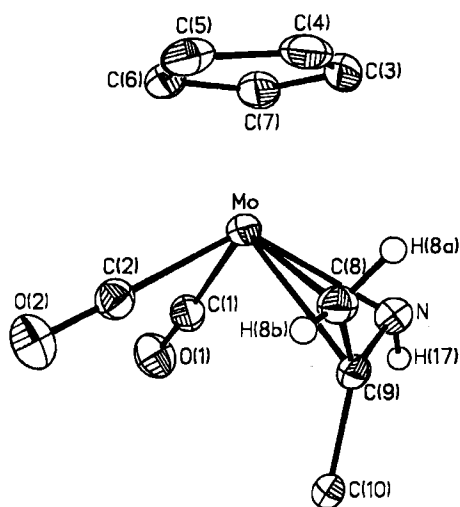


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall [6]. Von der Tolygruppe ist nur das erste C-Atom gezeigt, und die Cp-H-Atome wurden der Klarheit halber gleichfalls weggelassen. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo-C(8) 2.262(3), Mo-C(9) 2.334(3), Mo-N 2.340(3), C(8)-C(9) 1.371(4), C(9)-N 1.380(4), 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  $-78^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran (THF) ergibt in 70% Ausbeute den orangenen Komplex **8**, der nach den NMR-Daten<sup>[5]</sup> einen *anti*-substituierten  $\eta^3$ -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<sup>[5]</sup>: Die NH- und CH<sub>2</sub>-Signale des Azaallyl-Liganden werden schwächer, und gleichzeitig erscheint das Signal einer CH<sub>3</sub>-Gruppe. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird das Signal des quartären C-Atoms des  $\eta^3$ -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 Azavinyliden-Struktur

haben. Derartige Komplexe wurden schon früher durch Umsetzung von  $\text{LiN}=\text{CtBu}_2$  mit  $[\text{MoCl}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)]$  synthetisiert<sup>[8]</sup>. Die Herstellung des Molybdänkomplexes  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{CO})_2(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)]$ , eines Analogons von **6** und **7** mit P statt N, gelang kürzlich bei der Reaktion von  $\text{K}[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)]$  mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ <sup>[9]</sup>. 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.

$\eta^3$ -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 Azavinyliden-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. Mahatantila, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *ibid.* 106 (1984) 2708.
- [4] *Arbeitsvorschrift*: Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub> in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. - **3**: Eine Lösung von 1.0 g (2.3 mmol)  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_9(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Brockmann-Aktivitätsstufe 11) chromatographiert. Mit Ether wurde eine grüngelbe Zone eluiert; nach Entfernung des Solvens wurde der Rückstand aus Hexan/Ether bei  $-20^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Orange Kristalle; Ausbeute: 150 mg (20%).
- [5] **3**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur),  $\delta=7.5\text{--}7.2$  (m, 5 H, Ph), 5.49 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 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);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur),  $\delta=244.46$  (CO), 136.33 (*ipso*-Ph), 130.11 (Ph), 125.12 (Ph), 95.02 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 101.02 (CH<sub>2</sub>C(R)NH), 30.44 (CH<sub>2</sub>C(R)NH); IR ( $\nu(\text{CO})$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 1949 (s), 1863 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . - **4**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ),  $\delta=7.4\text{--}7.0$  (m, 4 H, Ph), 5.50 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 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, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me); IR ( $\nu(\text{CO})$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 1949 (s), 1863 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . - **8**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ),  $\delta=7.32$  (s, 5 H, Ph), 5.53 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 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);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ),  $\delta=248.62$  (CO), 135.21 (*ipso*-Ph), 129.74, 128.96, 128.47 (Ph), 102.95 (CH<sub>2</sub>C(R)NMe), 95.81 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 45.17 (NMe), 30.01 (CH<sub>2</sub>C(R)NMe); IR ( $\nu(\text{CO})$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 1937 (s), 1851 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . - **6**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ),  $\delta=7.5\text{--}7.2$  (m, 5 H, Ph), 5.85 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 2.43 (s, 3 H, Me);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ),  $\delta=246.00$  (CO), 155.38 (N=C(Me)Ph), 132.23 (*ipso*-Ph), 128.64 (Ph), 125.56 (Ph), 97.58 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 18.61 (N=C(Me)Ph); IR ( $\nu(\text{CO})$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 1951 (s), 1859 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . - **7**: IR ( $\nu(\text{CO})$ , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 1951 (s), 1859 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .
- [6] **4**: Monoklin, C2/c,  $a=14.890(6)$ ,  $b=12.975(4)$ ,  $c=15.229(8)$  Å,  $\beta=98.73(4)^\circ$ ,  $V=2908(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=8$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.60$  g  $\text{cm}^{-3}$ ,  $F(000)=1407$ , 2294 Reflexe (293 K),  $R=0.0330$ ,  $R_w=0.0351$  (Synthex R3, MoK $\alpha$ ). 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. Zubietta, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 414; M. Tatsumisago, G. Matsubayashi, 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.