

5a: Eine Mischung aus 0.41 g (0.57 mmol) **3a** und 0.37 mL (2.87 mmol) $t\text{BuCH=CH}_2$ in 10 mL C_6H_{12} in einem 25 mL-Autoklaven wurde bei 80 °C für 16 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt, worauf ein reines gelbes Produkt anfiel, das aus Hexan umkristallisiert wurde. 1-Propen (5 bar) und Styrol (5 Äquiv.) führten analog zu **5b** bzw. **5c**, die sich beim Kristallisieren zersetzten.

6, 8: Erhitzen einer Lösung von **3a** in 1,3,5-Trimethylbenzol bzw. C_6H_{12} (16 h, 80 °C), anschließendes Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Pentan bzw. Hexan lieferten rotes **6** bzw. gelbes **8**.

7: Behandeln von **3a** mit Aceton (5 Äquiv.) analog der Synthese von **5a** gab reines, gelbes kristallines **7** (71 % Ausbeute).

9a: Reaktion von 0.69 mmol $n\text{BuLi}$ mit 0.48 g (0.66 mmol) **2** in 20 mL Hexan (30 min bei 25 °C), anschließendes Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstands mit Hexan ergaben reines **3b**. Die Thermolyse einer Lösung von **3b** in Et_2O (Autoklav, 80 °C, 5 h) und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels gaben 0.39 g (Gesamtausbeute 85 %) spektroskopisch reines, rotes **9a**, das aus Pentan umkristallisiert werden konnte.

Ausgewählte ^1H -NMR-Daten (300 MHz, C_6D_{12} , 25 °C): **3a**: δ = 8.9 (br., 2 H; NH), 1.33 (s, 27 H; CMe_3), 1.21 (s, 54 H; CMe_3). **3b**: 2.17 (m, 2 H; $\alpha\text{-CH}_2$), 2.00 (m, 2 H; $\beta\text{-CH}_2$), 1.19 (m, 2 H, $\gamma\text{-CH}_2$), 0.79 (t, 3 H; $\delta\text{-CH}_3$). **4** (CD_2Cl_2): δ = 9.5 (br., 2 H; NH), 7.65 (m, 2 H; Ph), 6.98 (m, 3 H; Ph), 1.19 (s, 54 H; CMe_3), 1.18 (s, 27 H; CMe_3). **5a** [Isomer mit geringerem Mengenanteil]: δ = 7.36 [7.09] (d, 1 H; VCH=), 6.28 (br. d, 1 H; $=\text{CH}(\text{CMe}_3)$), 0.90 [0.88] (s, 9 H; $=\text{CH}(\text{CMe}_3)$). **6** [Isomer mit geringerem Mengenanteil]: δ = 6.68 [6.71] (s, 2 H; $o\text{-H}$), 6.38 [6.30] (s, 1 H; $p\text{-H}$), 3.36 [3.03] (br., 2 H; VCH_2), 2.10 [2.08] (s, 6 H; Me). **7**: δ = 4.30, 3.95 (s, 1 H; $=\text{CH}_2$), 1.81 (s, 3 H; $\text{VOC}(\text{Me})=$). **8**: δ = 8.4, 8.0 (br., 1 H; NH), 3.34 (br. d, 1 H; VCH_2), 2.00 (s, 3 H; CH_3), 1.50 (d, 1 H; VCH_2), 1.33 (s, 27 H; CMe_3), 1.28 (s, 3 H; CH_3), 1.25 (s, 9 H; CMe_3), 1.21 (s, 27 H; CMe_3), 1.19 (s, 9 H; CMe_3). **9a**: δ = 8.7 (br., 1 H; NH), 4.38 (q, 4 H; CH_2CH_3), 1.25 (s, 81 H; CMe_3).

Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten (75.43 MHz, C_6D_{12} , 25 °C): **3a**: δ = 31.8 (9 C; CMe_3), 31.5 (18 C; CMe_3), 25.5 (3 C; CMe_3), 24.1 (6 C; CMe_3). **4** (CD_2Cl_2): δ = 140.6 ($m\text{-Ph}$), 126.3 ($o\text{-Ph}$), 125.8 ($p\text{-Ph}$). **5a**: δ = 156.6 (d, $^1\text{J}(\text{C,H}) = 147 \text{ Hz}$, $=\text{CH}(\text{CMe}_3)$). **6** [Isomer mit geringerem Mengenanteil]: δ = 150.2 [152.6] ($ipso\text{-Ph}$), 137.4 [137.0] ($m\text{-Ph}$), 127.3 [126.9] ($o\text{-Ph}$), 125.6 [124.5] ($p\text{-Ph}$), 21.5 (Me). **7**: δ = 167.6 ($\text{VOC}(\text{Me})=$), 92.3 (t, $^1\text{J}(\text{C,H}) = 158 \text{ Hz}$; $=\text{CH}_2$), 30.5 ($\text{VOC}(\text{Me})=$). **8** (C_6D_6): δ = 33.8 (VCH_2). **9** (CD_2Cl_2): δ = 73.5 (CH_2CH_3), 12.8 (CH_2CH_3).

Ausgewählte ^{51}V -NMR-Daten (78.86 MHz, C_6D_{12} , 25 °C; $\Delta\nu_{1/2}$ in Hz; VOCl_3 : δ = 0): **2**: δ = -34 (370). **3a**: δ = 172 (235). **3b**: δ = 264 (290). **4** (CD_2Cl_2): δ = 81. **5a**: δ = 99 (220). **6** [Isomer mit geringerem Anteil]: δ = 294 [90] (310 [480]). **7**: δ = -229 (180). **8**: δ = 449 (1190). **9a**: δ = -65 (1700).

Eingegangen am 29. Dezember 1992 [Z 5787]

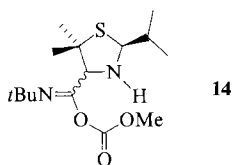
- [1] a) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1992**, 10, 840; c) E. B. Coughlin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7606; d) B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *ibid.* **1990**, 112, 1566; e) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *ibid.* **1985**, 107, 8091.
- [2] a) M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203; b) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 51.
- [3] a) F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5886; b) D. D. Devore, J. J. Lichtenhan, F. Takusagawa, E. A. Maatta, *ibid.* **1987**, 109, 7408; c) F. Preuss, H. Becker, J. Kaub, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1195.
- [4] a) C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8731; b) C. C. Cummins, C. P. Schaller, G. D. Van Duyne, P. T.

Wolczanski, A. W. E. Chan, R. Hoffmann, *ibid.* **1991**, 113, 2985; c) P. J. Walsch, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *ibid.* **1988**, 110, 8729; d) P. J. Walsch, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *ibid.* **1992**, 114, 1708; e) D. S. Glueck, J. Wu, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *ibid.* **1991**, 113, 2041; f) T. R. Cundari, *ibid.* **1992**, 114, 10557.

- [5] J. de With, A. D. Horton, *Organometallics* **1990**, 9, 2207.
- [6] a) Y.-W. Chao, P. A. Wexler, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4592; b) D. P. Smith, K. D. Allen, M. D. Carducci, D. E. Wigley, *ibid.* **1992**, 31, 1319; c) J. T. Anhaus, T. P. Kee, M. H. Schofield, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1642.
- [7] Das Abreagieren von **3a** wurde ^1H -NMR-spektroskopisch durch Auswerten der Summe aller Integrale der CMe_3 -Gruppen von **3a** (in Amido- und Amidogruppen) verfolgt. Die Bildung von $[\text{RN}=\text{V}(\text{NDR})_n(\text{NHR})_{2-n}]$ ($n = 1, 2$) (C_6D_5) in C_6D_{12} -Lösung ist nullter Ordnung bezüglich der Konzentration von C_6D_6 , wenn mehr als 5 Äquivalente C_6D_6 vorliegen.
- [8] Folgende Geschwindigkeitskonstanten für die CH_2 -Eliminierung aus $[\text{RN}=\text{V}(\text{NHR})_2\text{CH}_3]$ in C_6D_6 wurden ermittelt: $k \times 10^5 = 1.15$ (60 °C); 5.26 (70 °C); 11.4 (80 °C); 59.4 (90 °C) s^{-1} .
- [9] Für die Geschwindigkeitskonstanten bei 25 °C für die Eliminierung von $\text{R}'\text{-H}$ aus $[\text{RN}=\text{V}(\text{NHR})_2\text{R}']$ in C_6D_6 unter Bildung von $[\text{RN}=\text{V}(\text{NDR})_n(\text{NHR})_{2-n}]$ ($n = 1, 2$) (C_6D_5) wurden Näherungswerte erhalten: $k \times 10^7 = 2.5$ (**3a**), 5.0 (**3b**), 9.0 (**3d**) s^{-1} .
- [10] Beispielsweise eliminiert der Alkenylkomplex **5a**, gelöst in C_6D_{12} , bei 25 °C $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(t\text{Bu})$ unter gleichzeitiger Bildung von $[\text{RN}=\text{V}(\text{NHR})_3]$ (40 % Umsatz nach 4 d). Eine ähnliche Kohlenwasserstoff-Eliminierung aus **4, 5b, c** könnte deren Zersetzung beim Kristallisieren aus Alkanlösungen bedingen.
- [11] J. H. Freudenberger, R. R. Schrock, *Organometallics* **1986**, 5, 398.
- [12] Nach Abschluß dieser Arbeit berichtete Wolczanski über die Erzeugung von $[\text{RN}=\text{Ti}(\text{OR})_2]$, das eine ganze Reihe von Additionsreaktionen ähnlich den hier diskutierten eingeht: P. T. Wolczanski, *204th ACS National Meeting*, Washington, D.C., USA, **1992**.
- [13] a) J. E. Hill, R. D. Profilet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 664; b) R. D. Profilet, C. H. Zambrano, P. E. Fanwick, J. J. Nash, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4362; c) D. J. Arney, M. A. Bruck, S. R. Huber, D. E. Wigley, *ibid.* **1992**, 31, 3755; d) Y. Bai, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, M. Witt, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 825.
- [14] J. de With, A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics*, im Druck.

Berichtigung

In der Zuschrift „Die Siebenkomponentenreaktion“ von A. Dömling und I. Ugi (*Angew. Chem.* **1993**, 105, 634–635) enthält die Formel **14** einen Fehler. Die richtige Formel ist:



14