

Journal of Organometallic Chemistry, 378 (1989) 185–197
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20215

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen

XXXIX *. Thio- und Selenoketenimine aus Thio- und Selenocarben-Komplexen von Chrom, Wolfram, Mangan und Isocyaniden

Rudolf Aumann *, Jochen Schröder,

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Orleans-Ring 23, D-4400 Münster (B.R.D.)

Carl Krüger und Richard Goddard

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim / Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. Juni 1989)

Abstract

Thio- and selenocarbene complexes $L_nM=C(XR)C_6H_5$ (I) ($XR = S-C_6H_5$, $S-c-C_6H_{11}$, $S-t-C_4H_9$, $SCH_2C_6H_5$, SeC_6H_5) of chromium, tungsten and manganese [$L_nM = Cr(CO)_5$, $W(CO)_5$, $Mn(CO)_2(CH_3C_5H_4)$] give thio- and selenoketene imine complexes $L_nM[R^1N=C=C(XR)C_6H_5]$ (III) on addition of isocyanides R^1NC II ($R^1 = CH_3$, $c-C_6H_{11}$, $t-C_4H_9$, C_6H_5) by an insertion of II into the $M=C$ bond of I. The ketene imine ligand is coordinated through the lone pair of the heteroatom X. Novel thio- and selenoketene imines V can be readily obtained from III in good yields by disengagement with aprotic nucleophiles such as II or pyridine. V can also be directly obtained from the reaction of I with two equivalents of II.

Zusammenfassung

Thio- und Selenocarbenkomplexe $L_nM=C(XR)C_6H_5$ (I) ($XR = SC_6H_5$, $S-c-C_6H_{11}$, $S-t-C_4H_9$, $SCH_2C_6H_5$, SeC_6H_5) von Chrom, Wolfram und Mangan [$L_nM = Cr(CO)_5$, $W(CO)_5$, $Mn(CO)_2(CH_3C_5H_4)$] addieren Isocyanide R^1NC II ($R^1 = CH_3$, $c-C_6H_{11}$, $t-C_4H_9$, C_6H_5) und bilden dabei Thio- bzw. Selenoketeniminokomplexe $L_nM[R^1N=C=C(XR)C_6H_5]$ (III) unter Insertion von II in die $M=C$ -Bindung von I. Der Keteniminligand ist über ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms X koor-

* XXXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

diniert. Man erhält neuartige Thio- und Selenoketenimine V aus III in guten Ausbeuten durch Abspaltung mit aprotischen Nucleophilen wie II oder Pyridin, bzw. in einer "Eintopf-Synthese" aus I und zwei Äquivalenten II.

Keteniminkomplexe $L_nM(R^1N=C=CXR)$ sind aus Carbenkomplexen $L_nM=CXR$ und Isocyaniden R^1NC leicht und generell zugänglich [2]. Sie gewinnen neuerdings zunehmend an Interesse als Synthesebausteine zur Übertragung von NCC-Bausteinen auf ungesättigte Substrate. Ihre Anwendungsmöglichkeiten sind vielfältig und umfassen einen weiten Bereich, da fünf Parameter (= das Metall, die Liganden, das Heteroatom X sowie die Substituenten R und R^1) eine "Feinabstimmung" ihrer Reaktivität über einen weiten Bereich erlauben. Daraus ergeben sich zahlreiche neue ("nicht-klassische") Verknüpfungsmuster [2], die eine willkommene Bereicherung des ("klassischen") Synthesepotentials metallfreier Ketenimine darstellen.

Bisher haben wir ausschließlich C-Alkoxyketeniminliganden (aus Alkoxy-carbenkomplexen) hergestellt und untersucht. Diese enthalten das Syntheseäquivalent einer Carbonylgruppe und sind aus diesem Grund besonders vielseitig modifizierbar und somit als Synthesebausteine im Grunde genommen bestens geeignet. Andererseits kann eine (zusätzliche) Reaktivitätsabstufung von Keteniminkomplexen durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel, Selen oder Stickstoff erreicht werden. Die Reaktivitätsänderungen sind erheblich und umfassender als in der Reihe Ester, Thioester, Selenoester, Säureamid.

Wir haben kürzlich ein einfaches und allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Thio- und Selenocarbenkomplexen I von Chrom, Wolfram und Mangan beschrieben [3]. Aus diesen Komplexen konnten wir jetzt durch Addition von Isocyaniden R^1NC (II) neue Thio- bzw. Selenoketeniminkomplexe III herstellen (Gl. 1). Somit ist jetzt eine vollständige Reihe neuer (C-Hetero)ketenimine aus Alkoxy- [2], Amino- [4] und Thiocarbenkomplexen verfügbar.

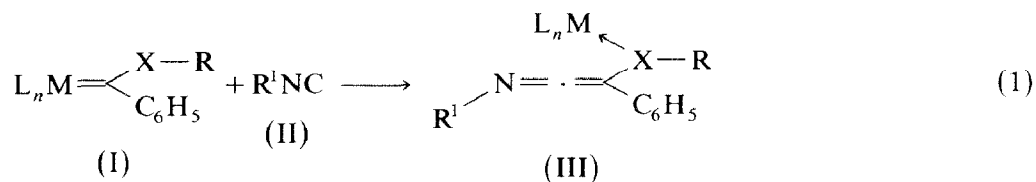


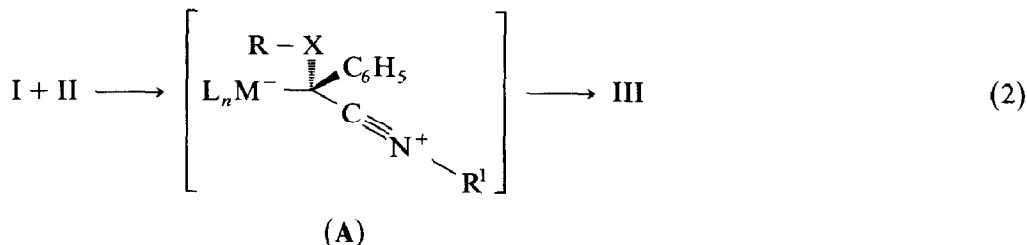
Tabelle 1

Substitutionsmuster der verwendeten Thio- und Selenocarbenkomplexe I sowie der Isocyanide II

I	L_nM	X-R	II
a	$Cr(CO)_5$	SC_6H_5	a CH_3
b	$Cr(CO)_5$	$S-c-C_6H_{11}$	b $c-C_6H_{11}$
c	$W(CO)_5$	$S-t-C_4H_9$	c $t-C_4H_9$
d	$W(CO)_5$	$S-c-C_6H_{11}$	d C_6H_5
e	$W(CO)_5$	$SCH_2C_6H_5$	
f	$W(CO)_5$	SC_6H_5	
g	$W(CO)_5$	SeC_6H_5	
h	$Mn(CO)_2(CH_3C_5H_4)$	$S-c-C_6H_{11}$	
i	$Mn(CO)_2(CH_3C_5H_4)$	SC_6H_5	
k	$Mn(CO)_2(CH_3C_5H_4)$	$S-t-C_4H_9$	

Bildungsweise und Spektroskopie der Thio- und Selenoketeniminokomplexe III

Wir stellen uns vor, daß durch Addition von II an I zunächst ein Ylidkomplex A entsteht (Gl. 2), der anschließend (unter Ladungsausgleich) zu III isomerisiert.



Grundsätzlich bestehen für (multifunktionelle) Keteniminliganden unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten. Die N=C=C-Einheit kann seitlich über die C=C- oder die C=N-Bindung bzw. endständig über das freie Elektronenpaar am Stickstoff gebunden werden [2]. In den hier vorgestellten Komplexen III wird keine dieser Möglichkeiten realisiert. Vergleicht man die Chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Resonanzsignale $\delta(C-1)$ und $\delta(C-2)$ der Komplexe III mit den jeweiligen Liganden V (Tab. 2 und 6), so ergeben sich nur geringfügige Unterschiede von 4–6 ppm. Somit liegt die Vermutung nahe, daß die N=C=C-Einheit nicht an den Metallrest gebunden ist. Zum gleichen Resultat gelangt man beim Vergleich der $\nu(N=C=C)$ -Banden im IR-Spektrum der Komplexe III mit denen der metallfreien Liganden V. Erstere zeigen (neben den für den Rest $L_n M$ jeweils typischen $\nu(C=O)$ -Banden) eine breite Bande bei ca. 2020 cm^{-1} , die wir der $\nu(N=C=C)$ -Schwingung zuordnen. Auch hier ist die Abweichung von ca. 10 cm^{-1} geringer als im Fall einer Koordination der N=C=C-Einheit zu erwarten wäre. Somit kann man davon ausgehen, daß die Keteniminliganden von III nicht über die N=C=C-Einheit sondern (seitlich) über den Schwefel bzw. über Selen gebunden sind. Ein ähnlicher Strukturtyp ist bei Thioketenen bereits früher beobachtet worden [5].

Tabelle 2

Substitutionsmuster, Ausbeuten und charakteristische spektroskopische Daten der Keteniminokomplexe III

III	$L_n M$	X-R	R^1	Ausbeute (%)	$\delta(C-1)$ (ppm) ^a	$\delta(C-2)$ (ppm) ^a	$\nu(N=C=C)$ (cm^{-1})
a	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	SC_6H_5	c- C_6H_{11}	64	173.8	70.3	2027.2
b	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	S-c- C_6H_{11}	c- C_6H_{11}	74	174.7	68.2	2023.3
c	$\text{W}(\text{CO})_5$	S-t- C_4H_9	CH_3	84	177.5	70.5	2036.8
d	$\text{W}(\text{CO})_5$	S-t- C_4H_9	c- C_6H_{11}	83	173.9	70.3	2024.3
e	$\text{W}(\text{CO})_5$	S-t- C_4H_9	C_6H_5	87	182.5	74.1	2011.8
f	$\text{W}(\text{CO})_5$	S-c- C_6H_{11}	CH_3	80	178.1	69.1	2036.8
g	$\text{W}(\text{CO})_5$	S-c- C_6H_{11}	t- C_4H_9	74	172.8	70.5	2025.3
h	$\text{W}(\text{CO})_5$	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	CH_3	75	176.9	70.3	2036.8
i	$\text{W}(\text{CO})_5$	SC_6H_5	c- C_6H_{11}	83	173.7	75.0	2021.4
k	$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{MeCp})$	S-c- C_6H_{11}	c- C_6H_{11}	^b			
l	$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{MeCp})$	SC_6H_5	c- C_6H_{11}	^b			
m	$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{MeCp})$	S-c- C_6H_{11}	t- C_4H_9	^b			
n	$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{MeCp})$	S-t- C_4H_9	c- C_6H_{11}	^b			

^a Bei 75.47 MHz, 25 °C, in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1. ^b Nicht isoliert.

Kristallstruktur von IIIb

Der anhand spektroskopischer Untersuchungen für III vorgeschlagene Strukturtyp wird durch eine Kristallstrukturanalyse von IIIb (Tabellen 3–5, Fig. 1) bestätigt. Anders als bei Pentacarbonyl[*c*-C₆H₁₁N=C=C(OCH₃)CH₃]chrom [6] ist der Metallrest nicht über den Stickstoff der Ketenimineinheit sondern über den Schwefel gebunden. Die Koordinationssphäre des Schwefelatoms [Cr–S–C6 115.0(1), Cr–S–C14 116.0(1), C6–S–C14 101.8(1)°] zeigt, daß eines (der beiden) freien Elektronenpaare an Chrom gebunden ist. Im Einklang damit ist der Cr–S-Abstand [2.452(1) Å] ähnlich wie bei (CO)₅Cr[S(Et)CH₂Ph] [7] [2.458(2) Å]. Auch die Geometrie der N=C=C-Einheit weist keine ungewöhnlichen Strukturmerkmale auf: die Atome S, C6, C8, C7 liegen in einer Ebene (maximale Abweichung 0.02 Å) und bilden mit der Ringebene der Phenylgruppe einen Winkel von 19°. Die Bindungsabstände C6–C7 = 1.330(5) Å und C7–N = 1.202(5) Å sind identisch mit den für (*N*-Tolyl)diphenylketenimin gefundenen Werten [8]. Der N=C=C-Valenzwinkel liegt mit 170.9(3)° im gleichen Bereich wie bei den metallfreien Ketenimininen [8], für die Abweichungen von 5–10° von der Linearität beobachtet werden.

Thioketenimine aus 3

Die Stabilität der Keteniminkomplexe III hängt deutlich vom jeweiligen Metallrest ab. So erhält man aus Chrom- und Wolframkomplexen Ia–g bei (20 °C, 30 min) die kristallin isolierbaren Keteniminkomplexe IIIa–i. Hingegen sind die Mangankomplexe unter Synthesebedingungen (100–110 °C, 15 min) nicht beständig und

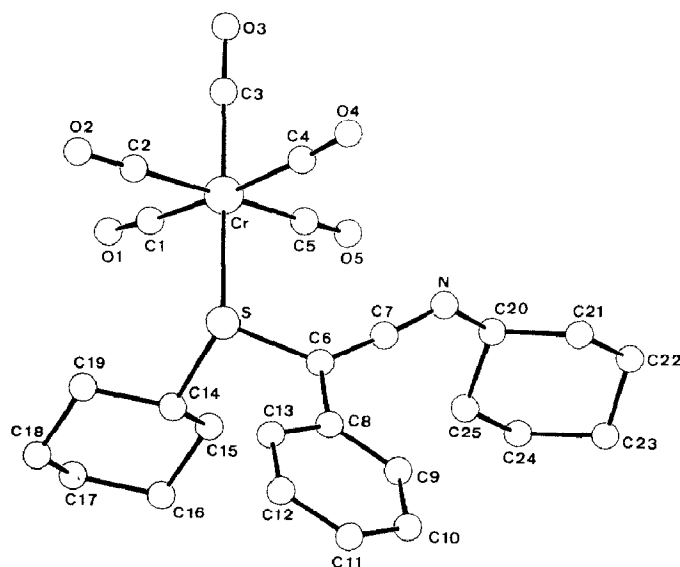


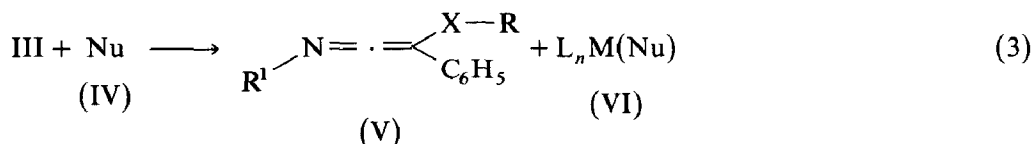
Fig. 1. Molekülstruktur von IIIb (Strukturdaten s. Tabellen 3–5).

Tabelle 3

Abstände (Å) und Winkel (°) von IIIb

C5–Cr–C4	92.5(2)	Cr–S	2.452(1)
C5–Cr–C3	89.3(2)	Cr–C1	1.890(3)
C5–Cr–C2	173.3(1)	Cr–C2	1.899(4)
C5–Cr–C1	84.8(1)	Cr–C3	1.838(4)
C5–Cr–S	97.7(1)	Cr–C4	1.911(4)
C4–Cr–C3	86.2(2)	Cr–C5	1.895(4)
C4–Cr–C2	93.7(2)	S–C6	1.770(3)
C4–Cr–C1	173.8(2)	S–C14	1.839(3)
C4–Cr–S	86.8(1)	O1–C1	1.141(4)
C3–Cr–C2	88.7(2)	O2–C2	1.140(5)
C3–Cr–C1	88.2(2)	O3–C3	1.142(5)
C3–Cr–S	170.3(1)	O4–C4	1.133(5)
C2–Cr–C1	88.8(1)	O5–C5	1.134(4)
C2–Cr–S	85.1(1)	N–C7	1.202(5)
C1–Cr–S	99.1(1)	N–C20	1.473(5)
C14–S–C6	101.8(1)	C6–C7	1.330(5)
C14–S–Cr	116.5(1)	C6–C8	1.490(4)
C6–S–Cr	115.0(1)		
C20–N–C7	127.3(3)		
C8–C6–C7	120.9(3)		
C8–C6–S	119.7(2)		
C7–C6–S	119.3(2)		
C6–C7–N	170.9(3)		
C13–C8–C6	121.3(3)		
C9–C8–C6	120.0(3)		
C19–C14–S	107.8(2)		
C15–C14–S	113.4(2)		
C25–C20–N	114.3(3)		
C21–C20–N	108.1(3)		

addieren spontan ein zweites Äquivalent II (Nu = II) unter Freisetzung von Thio-
ketenimininen V (Gl. 3).



VI	L _n M	Nu
a	Mn(CO) ₂ (MeCp)	c-C ₆ H ₁₁ NC
b	Mn(CO) ₂ (MeCp)	t-C ₄ H ₉ NC
c	Mn(CO) ₂ (MeCp)	C ₅ H ₅ N
d	W(CO) ₅	C ₅ H ₅ N

So entstehen bei der Umsetzung von Ih–k mit zwei Äquivalenten IIb bzw. c in Hexan unmittelbar die Thioketenimine Va–d neben VIa,b. Führt man die Reaktion nicht in Hexan sondern in Pyridin durch, so genügt bereits ein Äquivalent II zur Bildung von V, da V durch Pyridin unter Abspaltung von VIc freigesetzt wird. Letzteres läßt sich anschließend durch fraktionierende Kristallisation abtrennen.

Tabelle 4

Daten zur Kristallstrukturanalyse von IIIb^a

Formel: C₂₅H₂₇CrNO₅S, Molmasse: Kristallgröße: 0.07 × 0.43 × 0.65 mm, $a = 10.396(3)$, $b = 19.665(2)$, $c = 13.285(4)$ Å, $\beta = 107.56(1)^\circ$, $V = 2589$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.30$ g cm⁻³, $\mu = 5.39$ cm⁻¹, $Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/n$, $\lambda = 0.71069$ Å

Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode $\Omega/2\theta$, gemessene Reflexe 6331 ($\pm h, +k, +l$), $\sin \theta/\lambda_{\text{max}}$ 0.65, beobachtete Reflexe 5907, verfeinerte Parameter 298, $R = 0.048$, $R_w = 0.046$, max. Rest-elektronendichte: 0.31 eÅ⁻³

^a Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beiden Autoren angefordert werden.

Tabelle 5

Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren (Å²) von IIIb

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}^a
Cr	-0.1535(1)	0.1004(1)	0.2567(1)	0.046(1)
S	0.0118(1)	0.1909(1)	0.3255(1)	0.041(1)
O(1)	-0.0065(3)	-0.0216(1)	0.3767(2)	0.071(2)
O(2)	-0.2556(3)	0.1314(2)	0.4432(2)	0.095(3)
O(3)	-0.3909(3)	0.0092(2)	0.1739(3)	0.115(3)
O(4)	-0.3334(3)	0.2042(1)	0.1107(2)	0.091(2)
O(5)	-0.0439(3)	0.0437(1)	0.0875(2)	0.078(2)
N	-0.0255(3)	0.2050(1)	0.0370(2)	0.059(2)
C(1)	-0.0577(3)	0.0265(2)	0.3356(3)	0.051(2)
C(2)	-0.2179(3)	0.1220(2)	0.3723(3)	0.060(3)
C(3)	-0.2988(4)	0.0433(2)	0.2068(3)	0.070(3)
C(4)	-0.2620(4)	0.1678(2)	0.1667(3)	0.060(3)
C(5)	-0.0836(3)	0.0688(2)	0.1490(3)	0.053(2)
C(6)	0.0506(3)	0.2412(1)	0.2281(2)	0.040(2)
C(7)	0.0179(3)	0.2186(1)	0.1292(3)	0.047(2)
C(8)	0.1136(3)	0.3093(1)	0.2568(2)	0.044(2)
C(9)	0.1765(3)	0.3410(2)	0.1913(3)	0.060(2)
C(10)	0.2326(4)	0.4054(2)	0.2169(3)	0.079(3)
C(11)	0.2269(4)	0.4376(2)	0.3063(4)	0.081(3)
C(12)	0.1652(4)	0.4066(2)	0.3710(3)	0.073(3)
C(13)	0.1085(3)	0.3425(2)	0.3470(3)	0.055(2)
C(14)	0.1804(3)	0.1639(1)	0.4070(2)	0.045(2)
C(15)	0.2500(3)	0.1168(2)	0.3499(3)	0.057(2)
C(16)	0.3871(4)	0.0944(2)	0.4240(4)	0.081(3)
C(17)	0.3728(4)	0.0628(2)	0.5234(4)	0.088(3)
C(18)	0.3038(4)	0.1101(2)	0.5797(3)	0.079(3)
C(19)	0.1662(3)	0.1331(2)	0.5077(2)	0.057(2)
C(20)	0.0461(4)	0.1705(2)	-0.0288(3)	0.070(3)
C(21)	0.0249(4)	0.2113(2)	-0.1286(3)	0.086(3)
C(22)	0.0944(7)	0.1756(3)	-0.1996(4)	0.124(5)
C(23)	0.2391(7)	0.1654(3)	-0.1478(6)	0.136(6)
C(24)	0.2614(5)	0.1254(3)	-0.0473(5)	0.120(5)
C(25)	0.1915(5)	0.1583(2)	0.0252(4)	0.096(4)

^a $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \hat{a}_i \cdot \hat{a}_j$.

Table 6

Substitutionsmuster, Ausbeuten und einige charakteristische spektroskopische Daten der Ketenimine V

V	X	R	R ¹	Ausbeute (%)	$\delta(\text{C-1})$ (ppm) ^a	$\delta(\text{C-2})$ (ppm) ^a	$\nu(\text{N=C=C})$ (cm ⁻¹)
a	S	c-C ₆ H ₁₁	c-C ₆ H ₁₁	80	179.6	62.9	2011.8
b	S	C ₆ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	80	177.1	62.9	2017.5
c	S	t-C ₄ H ₉	c-C ₆ H ₁₁	> 90	179.4	62.6	2007.9
d	S	c-C ₆ H ₁₁	t-C ₄ H ₉	> 90	178.8	64.4	2014.6

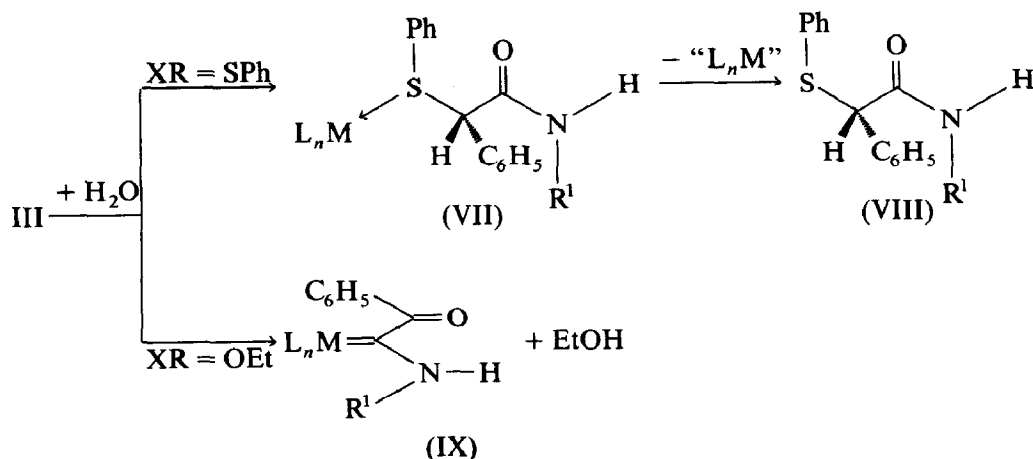
^a 75.47 MHz, 25 °C, in C₆D₆/CS₂ 1/1.

Somit sind die bislang unbekannten Thioketenimine V in nur zwei Stufen mit jeweils ca. 80% Ausbeute aus (wohlfeilem) Methylcyclopentadienyl-mangantricarbonyl leicht zugänglich.

Ähnlich wie aus den Thioketeniminkomplexen IIIk–n von Mangan lassen sich aus den Chrom- und Wolframkomplexen IIIa–i die Liganden V durch Einwirkung von überschüssigem II bzw. von Pyridin freisetzen. Anhand von ¹H-NMR-Messungen wurde gezeigt, daß aus III d bzw. g bei Einwirkung von Pyridin (20 °C, 24 h) quantitativ V c bzw. d abgespalten wird.

Addition protischer Nucleophile an Thioketeniminkomplexe III

Beim Chromatographieren an Kieselgel oder bei Einwirkung von 2*N*-Salzsäure hydrolysieren die Thioketeniminkomplexe III zu den Säureamiden VIII. IIIa liefert dabei VIIIa. Als Zwischenstufe wurde der Komplex VII anhand von IR-Spektren nachgewiesen. Die Hydrolyse von III verläuft also grundsätzlich anders als die der Alkoxyketeniminkomplexe (XR = OEt), aus denen Aminocarbenkomplexe [2] entstehen. Wir führen das voneinander abweichende Reaktionsverhalten der Thio- und Alkoxykomplexe auf deren unterschiedliche Koordinationsverhältnisse zurück (s.o.).

(VIIIa: R = C₆H₅, R¹ = c-C₆H₁₁)

Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WM 300 (Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Breitband-, DEPT- und "Gated-decoupling"-Messungen). IR-Spektren: Digilab FTS 45. MS-Spektren: Finnigan MAT 312. Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. Säulenchromatographie: Merck-Kieselgel 100; Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254. Petroletherfraktion: 40–60 °C. R_f -Werte beziehen sich jeweils auf DC-Tests. Ausgangsmaterialien: VIIa–c von Alfa. Thio- und Selenocarbenkomplexe Ia–i nach Lit. [3].

Pentacarbonyl-(N-cyclohexyl-2-phenylthio-2-phenyl-ethenimin, S-W)-chrom(0) (IIIa)

Zu 390 mg (1.00 mmol) Ic in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 20 °C 109 mg (1.00 mmol) Cyclohexylisocyanid (IIc) in 10 ml Petrolether. Nach 30 min bildet sich ein feiner gelber Niederschlag aus einer roten Lösung. Bei –78 °C kristallisiert IIIa in 3 d vollständig aus und kann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petrolether analysenrein erhalten werden. 315 mg (64%), gelbe Kristalle, Schmp. 61 °C (Zers.).

^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): δ = 7.30–6.70 (10H, $2\text{C}_6\text{H}_5$), 3.86 (1H, m, N–CH c- C_6H_{11}), 2.10–0.90 (10H, m, CH_2 c- C_6H_{11}). ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): δ = 221.7 und 214.7 [1/4, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 173.6 (N=C=C), 138.3 und 133.3 (C-i C_6H_5); 129.6, 129.1, 128.9, 128.0, 126.4, 124.7 (Intensitäten unklar, $2\text{C}_6\text{H}_5$); 70.3 (N=C=C), 62.2 (N–CH); 34.1, 25.5, 24.7 (2/2/1, CH_2 c- C_6H_{11}). IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2071.5 (10), 1944.2 (100) Schulter, 1930.7 (85) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 2027.2 [$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$]. MS (70 eV): m/z (%), 499 (0.3) [M^+], 471 (0.2) [$M - \text{CO}$], 443 (0.4) [$M - 2\text{CO}$], 359 (4) [$M - 5\text{CO}$], 307 (37) [Ligand], 225 (100) [307 – C_6H_{10}], 121 (35) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}$]. Gef.: C, 59.59; H, 4.32; N, 2.89; $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{CrNO}_5\text{S}$ (499.5) ber.: C, 60.12; H, 4.24; N, 2.80%.

Pentacarbonyl-(N-cyclohexyl-2-cyclohexylthio-2-phenyl-ethenimin, S-W)-chrom(0) (IIIb)

Zu 396 mg (1.00 mmol) Ib in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei –20 °C 109 mg (1.00 mmol) Cyclohexylisocyanid (IIc) in 10 ml Petrolether. Aufarbeitung wie bei IIIa. 373 mg (74%), gelbe Kristalle, Schmp. 74 °C (Zers.).

^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): δ = 7.19 (5H, m, C_6H_5), 3.76 (1H, m, NCH c- C_6H_{11}), 2.63 (1H, m, S–CH c- C_6H_{11}), 2.10–1.00 (20H, m, CH_2 c- C_6H_{11}). ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$ 1/1): δ = 221.1 und 215.2 [1/4, $\text{Cr}(\text{CO})_5$], 174.7 (N=C=C), 134.5 (C-i C_6H_5); 129.1, 125.8, 124.6 (2/1/2 C_6H_5); 68.2 (N=C=C), 61.9 (N–CH c- C_6H_{11}), 54.4 (S–CH c- C_6H_{11}); 34.5, 32.1, 26.8, 25.9, 25.0 (Intensitäten unklar, CH_2 c- C_6H_{11}). IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2069.6 (10), 1946.2 (100), 1940.4 (95), 1928.8 (50) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 2023.3 (10) [$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$]. MS (70 eV): m/z (%), 506 (0.7) [M^+], 478 (0.2) [$M - \text{CO}$], 450 ((2) [$M - 2\text{CO}$], 394 (0.3) [$M - 4\text{CO}$], 366 (1) [$M - 5\text{CO}$], 313 (34) [Ligand], 231 (86) [313 – C_6H_{10}], 149 (100) [231 – C_6H_{10}], 121 (33) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}$].

Gef.: C, 59.00; H, 5.40; N, 2.78; $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{CrNO}_5\text{S}$ (505.6) ber.: C, 59.40; H, 5.38; N, 2.77%.

(2-t-Butylthio-N-methyl-2-phenyl-ethenimin, S-W)-pentacarbonylwolfram(0) (IIIc)

Zu 502 mg (1.00 mmol) Ih in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 0 °C 41 mg (1.00 mmol) Methylisocyanid (IIa) in 10 ml Petrolether. Die

Farbe der Lösung ändert sich dabei von dunkelbraun nach blau. Aus der Lösung kristallisiert IIIc (-15°C , 3 d), 460 mg (84%), gelbe Kristalle, Schmp. 40°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$): $\delta = 7.25$ (2H, "d", 2,6-H C_6H_5), 7.00 (2H, "t", 3,5-H C_6H_5), 6.90 (1H, "t", 4-H C_6H_5), 2.80 (3H, s, N- CH_3), 1.00 (9H, s, t- C_4H_9). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2$): $\delta = 200.0$ und 197.8 [1/4, W(CO) $_5$], 177.5 (N=C=C), 134.9 (C-*i* C_6H_5), 129.2, 126.0, 124.8 (2/1/2 C_6H_5); 70.5 (N=C=C), 55.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 37.0 (N- CH_3), 28.5 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2075.4 (10), 1942.3 (100), 1926.9 (60) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 2036.8 (10) [$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$]. MS (70 eV): m/z (%), 543 (6) [M^+], 486 (2) [$M - \text{C}_4\text{H}_9$], 458 (7) [486 - CO], 430 (13) [486 - 2CO], 402 (6) [486 - 3CO], 374 (13) [486 - 4CO], 346 (12) [486 - 5CO], 219 (53) [Ligand], 163 (100) [219 - C_4H_8], 148 (32), 121 (89) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}$].

Gef.: C, 39.84; H, 3.20; N, 2.75. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{SW}$ (543.2) ber.: C, 39.78; H, 3.13; N, 2.58%.

(2-t-Butylthio-N-cyclohexyl-2-phenyl-ethenimin, S-W)-pentacarbonyl-wolfram(0) (IIIId)

Zu 502 mg (1.00 mmol) Ih in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 0°C 109 mg (1.00 mmol) Cyclohexylisocyanid (IIc) in 10 ml Petrolether. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von dunkelbraun nach gelb. Aus der Lösung kristallisiert IIIId (-15°C , 3 d), 510 mg (83%), gelbe Kristalle, Schmp. 59°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.39$ (2H, "d", 2,6-H C_6H_5), 7.01 (2H, "t", 3,5-H C_6H_5), 6.90 (1H, "t", 4-H C_6H_5), 3.53 (1H, m, N-CH c- C_6H_{11}), 1.70–0.90 (10H, m, CH_2 c- C_6H_{11}), 1.07 (9H, s, t- C_4H_9). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 200.0$ und 197.7 [1/4, W(CO) $_5$], 173.9 (N=C=C), 135.5 (C-*i* C_6H_5); 129.2, 125.7, 124.5 [2/1/2, C-(2-6) C_6H_5]; 70.3 (N=C=C), 61.9 (N-CH), 55.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; 34.0, 25.3, 24.4 (2/2/1, CH_2 c- C_6H_{11}); 28.7 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2075.4 (10), 1937.5 (100), 1943.3 (80), 1925.0 (60) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 2024.3 (10) [$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$]. MS (70 eV): m/z (%), 611 (0.2) [M^+], 554 (0.3) [$M - \text{C}_4\text{H}_9$], 498 (1) [554 - 2CO], 287 (8) [Ligand], 205 (12) [287 - C_6H_{10}], 149 (100) [205 - C_4H_8], 121 (42) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}$].

Gef.: C, 44.50; H, 3.82; N, 2.20. $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{SW}$ (611.4) ber.: C, 45.19; H, 4.12; N, 2.29%.

(2-t-Butylthio-N-phenyl-2-phenyl-ethenimin, S-W)-pentacarbonylwolfram(0) (IIIe)

Zu 502 mg (1.00 mmol) Ih in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 0°C 103 mg (1.00 mmol) Phenylisocyanid (IIe) in 10 ml Petrolether. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von dunkelbraun nach gelb. Aus der Lösung kristallisiert IIIe (-15°C , 3 d), 525 mg (87%), gelbe Kristalle, Schmp. 73°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.50$ – 6.80 (10H, m, 2 C_6H_5), 1.07 (9H, s, t- C_4H_9). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 199.7$ und 197.5 [1/4, W(CO) $_5$], 182.5 (N=C=C), 138.0 und 133.8 (je C-*i* C_6H_5); 130.1, 129.5, 129.3, 126.7, 125.4, 125.0 [Intensitäten unklar 2 C-(2-6) C_6H_5]; 74.1 (N=C=C), 55.0 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 28.7 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. IR (Hexan): cm^{-1} (%), 2075.4 (10), 1944.2 (100), 1940.4 (100), 1926.9 (40) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$], 2011.8 (10) [$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$]. MS (70 eV): m/z , 605 (1) [M^+], 520 (2) [$M - \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9$], 492 (3) [520 - CO], 464 (2) [520 - 2CO], 436 (3) [520 - 3CO], 408 (3) [520 - 4CO], 281 (54) [Ligand], 225 (100) [281 - C_4H_8], 121 (100) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}$].

Gef.: C, 45.70; H, 3.20; N, 2.26; $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{SW}$ (605.3) ber.: C, 45.64; H, 3.16; N, 2.31%.

Pentacarbonyl-(2-cyclohexylthio-N-methyl-2-phenyl-ethenimin, S-W)-wolfram(0) (III f)

Zu 528 mg (1.00 mmol) Ig in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 0 °C 41 mg (1.00 mmol) Methylisocyanid (IIa) in 10 ml Petrolether. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von dunkelbraun nach blau. Aus der Lösung kristallisiert III f (−15 °C, 3 d), 455 mg (80%), gelbe Kristalle, Schmp. 70 °C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 7.17 (5H, m, C₆H₅), 3.18 (3H, s, N-CH₃), 2.58 (1H, m, N-CH c-C₆H₁₁), 2.00–0.90 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 199.5 und 197.4 [1/4, W(CO)₅], 178.1 (N=C=C), 133.8 (C-*i* C₆H₅); 129.2, 126.2, 124.9 [2/1/2, C-(2–6) C₆H₅]; 69.1 (N=C=C), 37.5 (CH₃); 32.1, 26.8, 25.7 (2/2/1, CH₂ c-C₆H₁₁). IR (Hexan): cm^{−1} (%), 2075.4 (10), 1940.4 (100), 1926.9 (60) [ν(C≡O)], 2036.8 (10) [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 569 (0.8) [*M*⁺], 512 (0.8) [*M* − 1 − 2CO], 485 (0.8) [*M* − 3CO], 457 (2) [*M* − 4CO], 429 (2) [*M* − 5CO], 245 (80) [Ligand], 163 (80) [245 − C₆H₁₀], 121 (100) [C₆H₅CS].

Gef.: C, 41.39; H, 3.36; N, 2.48; C₂₀H₁₉NO₅SW (569.3) ber.: C, 42.20; H, 3.36; N, 2.46%.

(N-t-Butyl-2-cyclohexylthio-2-phenyl-ethenimin, S-W)-pentacarbonyl-wolfram(0) (III g)

Zu 528 mg (1.00 mmol) Ig in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 0 °C 83 mg (1.00 mmol) t-Butylisocyanid (II d) in 10 ml Petrolether. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von dunkelbraun nach gelb. Aus der Lösung kristallisiert III g (−15 °C, 3 d), 450 mg (74%), gelbe Kristalle, Schmp. 46 °C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.40 (2H, “d”, 2,6-H C₆H₅), 7.16 (2H, “t”, 3,5-H C₆H₅), 6.95 (1H, “t”, 4-H C₆H₅), 2.80 (1H, m, N-CH c-C₆H₁₁), 2.00–0.70 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁), 1.18 (9H, s, t-C₄H₉). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 199.7 und 197.2 [1/4, W(CO)₅], 172.8 (N=C=C), 134.1 (C-*i* C₆H₅); 128.9, 125.7, 124.2 [2/1/2, C-(2–6) C₆H₅]; 70.5 (N=C=C), 61.6 [C(CH₃)₃], 55.0 (S-CH); 31.6, 25.3, 25.0 (2/2/1, CH₂ c-C₆H₁₁); 30.0 [C(CH₃)₃]. IR (Hexan): cm^{−1} (%), 2075.4 (10), 1945.2 (100), 1936.5 (85), 1925.9 (60) [ν(C≡O)], 2025.3 (10) [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 611 (0.3) [*M*⁺], 555 (0.3) [*M* − C₄H₈], 527 (0.2) [555 − CO], 499 (1) [555 − 2CO], 471 (0.5) [555 − 3CO], 443 (0.6) [555 − 4CO], 287 (28) [Ligand], 231 (90) [287 − C₄H₈], 149 (100) [231 − C₆H₁₀], 121 (45) [C₆H₅CS].

Gef.: C, 44.95; H, 4.09; N, 2.63; C₂₃H₂₅NO₅SW (611.4) ber.: C, 45.19; H, 4.12; N, 2.29%.

(2-Benzylthio-N-methyl-2-phenyl-ethenimin, S-W)-pentacarbonyl-wolfram(0) (III h)

Zu 536 mg (1.00 mmol) Ie in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 0 °C 41 mg (1.00 mmol) Methylisocyanid (IIa) in 10 ml Petrolether. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von dunkelbraun nach gelb. Aus der Lösung kristallisiert III h (−15 °C, 3 d), 432 mg (75%), gelbe Kristalle, Schmp. 43 °C (Zers.).

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 7.20–6.90 (10H, 2C₆H₅), 3.83 (2H, s, CH₂), 3.01 (3H, s, CH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 199.4 und 197.1 [1/4, W(CO)₅], 176.9 (N=C=C), 134.1 und 132.7 (je C-*i* C₆H₅); 130.5, 129.3, 128.9, 128.8, 126.3, 124.8 [2/2/1/1/2/2, 2C-(2–6) C₆H₅]; 70.3 (N=C=C), 49.3 (CH₂), 36.9 (CH₃). IR (Hexan): cm^{−1} (%), 2077.3 (10), 1944.2 (95), 1938.5 (100), 1928.8 (70) [ν(C≡O)], 2036.8 (10) [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 577 (0.4) [*M*⁺], 253 (26) [Ligand], 212 (18) [Ligand − CH₃NC], 162 (68) [Ligand − C₇H₇], 121 (100) [C₆H₅CS]. (0.3) [*M* − C₄H₈], 527 (0.2) [555 − CO], 499 (1) [555 − 2CO], 471 (0.5) [555 − 3CO], 443

(0.6) [555 – 4CO], 287 (28) [Ligand], 231 (90) [287 – C₄H₈], 149 (100) [231 – C₆H₁₀], 121 (45) [C₆H₅CS].

Gef.: C, 43.34; H, 2.57; N, 2.44; C₂₁H₁₅NO₅SW (577.3) ber.: C, 43.69; H, 2.62; N, 2.43%.

Pentacarbonyl-(N-cyclohexyl-2-phenylseleno-2-phenyl-ethenimin, S-W)-wolfram (IIIi)

Zu 570 mg (1.00 mmol) Im in 2 ml Petrolether tropft man unter lebhaftem Rühren bei 20 °C 109 mg (1.00 mmol) Cyclohexylisocyanid (IIc) in 10 ml Petrolether. Nach 30 min bildet sich ein feiner gelber Niederschlag aus einer roten Lösung. 563 mg (83%), goldgelbe Kristalle, Schmp. 50 °C.

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 7.50–6.80 (10H, 2C₆H₅), 3.78 (1H, m, N–CH c-C₆H₁₁), 2.00–1.00 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 199.3 und 197.2 [1/4, W(CO)₅], 173.7 (N=C=C), 133.5 und 133.4 (je C-*i* C₆H₅); 129.8, 129.4, 129.2, 126.1, 125.4 (Intensitäten unklar, 2C₆H₅); 75.0 (N=C=C), 62.1 (N–CH); 34.3, 25.8, 25.0 (2/1/2, CH₂ c-C₆H₁₁). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2075.4 (10), 1946.1 (97), 1942.3 (100), 1930.7 (80) [ν(C≡O)], 2021.4 [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 678 (0.4) [M⁺], 650 (0.7) [M – CO], 594 (1.4) [M – 3CO], 566 (2.5) [M – 4CO], 355 (22) [Ligand + H], 354 (10), 273 (20) [355 – C₆H₁₀], 193 (100), 168 (24) [C₆H₅CSe].

Gef.: C, 44.27; H, 3.03; N, 2.06; C₂₅H₂₁WNO₅Se (678.3) ber.: C, 44.27; H, 3.12; N, 2.07%.

N-Cyclohexyl-2-cyclohexylthio-2-phenyl-ethenimin (Va) und Dicarbonyl-methylcyclopentadienyl-pyridin-mangan (VIc)

394 mg (1.00 mmol) Io und 109 mg (0.13 ml, 1.00 mmol) IIc werden in 3 ml Pyridin 15 min auf 110 °C erwärmt. Die zunächst dunkelbraune Lösung färbt sich dabei tiefrot. Man dampft zur Trockne ein (20 °C, 0.1 Torr) und versetzt den öligen Rückstand mit 20 ml Petrolether, wobei VIc als goldgelbes, kristallines Pulver zurückbleibt. Aus der Lösung kristallisiert bei –15 °C innerhalb von 3 h restliches VIc (insgesamt 240 mg, 80%, *R_f* = 0.3 in Petrolether/Ether 4/1), anschließend bei –78 °C innerhalb von 3–7 d farbloses Va, 250 mg (80%), Schmp. 40 °C.

Va: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 7.36 (2H, “d”, 2,6-H C₆H₅), 7.14 (2H, “t”, 3,5-H C₆H₅), 6.91 (1H, “t”, 4-H C₆H₅), 3.47 und 2.67 (1H, m, N–CH und S–CH c-C₆H₁₁), 2.00–1.00 (20H, m, CH₂ 2 c-C₆H₁₁). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 179.6 (N=C=C), 136.0 (C-*i* C₆H₅); 128.7, 124.9, 124.8 [2/1/2, c-(2–6) C₆H₅]; 62.9 (N=C=C), 61.3 (N–CH), 46.6 (S–CH); 34.3, 33.7, 26.6, 26.1, 25.1 (2/2/4/1/1/, CH₂ c-C₆H₁₁). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2011.8 (15) breit [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 313 (10) [M⁺], 231 (32) [M – C₆H₁₀], 149 (82) [231 – C₆H₁₀], 121 (34) [C₆H₅CS], 55 (100).

Gef.: C, 76.97; H, 8.54; N, 4.57; C₂₀H₂₇NS (313.5) ber.: C, 76.62; H, 8.68; N, 4.47%.

VIc: ¹H-NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 8.53 (2H, d, 2,6-H C₅H₅N), 7.14 (1H, t, 4-H C₅H₅N), 6.59 (2H, t, 3,5-H C₅H₅N), 4.17 und 3.93 (je 2H, je m, Ring Cp), 1.32 (3H, s, CH₃). ¹³C NMR (C₆D₆/CS₂ 1/1): δ = 234.4 [breit, Mn(CO)₂]; 158.1, 134.9, 123.2 (C₅H₅N); 102.5 (C-*i* MeCp), 81.9 und 80.6 (je 2C, Ring MeCp), 13.1 (CH₃). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 1930.7 (100), 1865.2 (100) [ν(C≡O)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 269 (10) [M⁺], 213 (42) [M – 2CO], 134 (100) [MnCH₃C₅H₄], 79 (59) [C₅H₅N].

N-Cyclohexyl-2-phenylthio-2-phenyl-ethenimin (Vb)

388 mg (1.00 mmol) Ip und 109 mg (0.13 ml, 1.00 mmol) IIc werden wie bei Va in 3 ml Pyridin 15 min bei 110 °C umgesetzt. Ausb. 260 mg (85%) Vb, farblose Kristalle, Schmp. 40 °C.

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 7.32–6.80 (10H, m, 2C₆H₅), 3.48 (1H, m, N-CH c-C₆H₁₁), 2.00–1.00 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁). ¹³C-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 177.1 (N=C=C), 138.5 und 134.5 (je C-*i* C₆H₅); 129.1, 128.9, 125.9, 125.4, 125.2, 124.5 (Intensitäten unklar, 2 C₆H₅); 62.2 (N=C=C), 61.4 (N-CH); 34.3, 25.1, 26.0 (2/2/1, CH₂ c-C₆H₁₁). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2023.3, (KBr): 2017.5 [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 307 (14) [*M*⁺], 225 (100) [*M* – C₆H₁₀], 197 (10) [*M* – c-C₆H₁₁NC], 121 (52) [C₆H₅CS].

Gef.: C, 77.63; H, 6.69; N, 4.53; C₂₀H₂₁NS (307.5) ber.: C, 78.13; H, 6.88; N, 4.56%.

2-t-Butylthio-N-cyclohexyl-2-phenyl-ethenimin (Vc) und Pentacarbonyl-pyridin wolfram (VIId)

Zu 244 mg (0.40 mmol) IIId in 1 ml C₆D₆ gibt man 37 μl (0.40 mmol) C₅D₅N (und 3 mg Hexamethylbenzol als internen Standard). Die Lösung wird sofort spektroskopisch untersucht. Ausb. an Vc ist höher als 90%.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.76 (2H, “d”, 2,6-H C₆H₅), 7.23 (2H, “t”, 3,5-H C₆H₅), 6.97 (1H, “t”, 4-H C₆H₅), 3.31 (1H, m, N-CH c-C₆H₁₁), 1.90–0.80 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁), 1.30 (9H, s, t-C₄H₉). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 202.4 und 199.2 [1/4, W(CO)₅ von VIa], 179.4 (N=C=C), 149.8 (C₅D₅N), 137.2 (C-*i* C₆H₅), 135.2 (C₅D₅N); 128.7, 125.0, 124.9 [2/1/2, C-(2–6) C₆H₅]; 62.6 (N=C=C), 61.2 (N-CH), 47.9 [C(CH₃)₃], 33.9, 25.4, 24.5 (2/2/1, CH₂ c-C₆H₁₁); 31.0 [C(CH₃)₃]. IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2072.5 (5), 1933.6 (100), 1921.1 (40) [ν(C≡O)] von VIId, 2014.6 (15) breit [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 287 (20) [*M*⁺], 205 (12) [*M* – C₆H₁₀], 149 (100) [205 – C₄H₈], 121 (60) [C₆H₅CS].

N-t-Butyl-2-cyclohexylthio-2-phenyl-ethenimin (Vd)

Zu 244 mg (0.40 mmol) IIId in 1 ml C₆D₆ gibt man 37 μl (0.40 mmol) C₅D₅N (und 3 mg Hexamethylbenzol als internen Standard). Die Lösung wird sofort spektroskopisch untersucht. Ausb. an Vd ist höher als 90%.

¹H-NMR (C₆D₆/CS₂): δ = 7.72 (2H, “d”, 2,6-H C₆H₅), 7.31 (2H, “t”, 3,5-H C₆H₅), 7.00 (1H, “t”, 4-H C₆H₅), 2.66 (1H, S-CH, 2.00–1.00 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁), 1.15 (9H, s, t-C₄H₉). ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 202.5 und 199.3 [1/4, W(CO)₅ von VIId], 178.8 (N=C=C), 136.0 (C-*i* C₆H₅); 128.9, 125.0, 124.7 [2/1/2, C-(2–6) C₆H₅]; 64.4 (N=C=C), 60.5 [C(CH₃)₃], 46.6 (N-CH); 33.5, 26.0 (2/3, CH₂ c-C₆H₁₁); 30.2 [C(CH₃)₃]. IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 2072.5 (5), 1933.6 (100), 1921.1 (40) [ν(C≡O)] von VIId, 2007.9 (10) breit [ν(N=C=C)]. MS (70 eV): *m/z* (%), 287 (30) [*M*⁺], 231 (80) [*M* – C₄H₈], 149 (100) [231 – C₆H₁₀], 121 (48) [C₆H₅CS].

N-Cyclohexyl-1-phenyl-1-phenylthio-acetamid (VIIIa)

IIIa oder Vb (hergestellt z.B. durch Umsetzung von Ii mit IIb, s.o.) ergeben beim Chromatographieren an Kieselgel VIIa [260 mg (80%), *R_f* = 0.7 in Ether, Schmp. 128 °C, farblose Kristalle aus Petrolether].

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.50–7.10 (10H, m, 2 C₆H₅), 4.95 (1H, s, S-CH), 3.76 (1H, m, N-CH c-C₆H₁₁), 2.00–1.00 (10H, m, CH₂ c-C₆H₁₁). ¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 167.8$ (N=C=O), 136.2, 134.5 (je C-*i* C₆H₅) 129.8, 129.1, 128.8, 128.1, 128.0, 127.1 (2/2/2/2/1/1, 2 C₆H₅); 57.2 und 48.4 (S-CH und N-CH); 32.8, 32.5, 25.3, 24.6, 24.5 (5CH₂ c-C₆H₁₁), -C₆H₁₁). IR (Hexan): cm⁻¹ (%), 3319.5 [ν (N-H)], 1643.3 und 1523.8 [Amid I und II]. MS (70 eV): *m/z* (%), 325 (2.6) [*M*⁺], 200 (46) [*M* - c-C₆H₁₁NCO], 91 (100).

Gef.: C, 73.75; H, 7.20; N, 4.40; C₂₀H₂₃NOS (325.5) ber.: C, 73.81; H, 7.12; N, 4.30%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktoranden-Stipendium für J.S.) unterstützt.

Literatur

- 1 R. Aumann, B. Trentmann, J. Organomet. Chem., 378 (1989) 171.
- 2 Übersicht: R. Aumann, Angew. Chem., 100 (1988) 1512; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1456.
- 3 R. Aumann, J. Schröder, J. Organomet. Chem., 378 (1989) 57.
- 4 R. Aumann, H. Heinen, Chem. Ber., im Druck.
- 5 J. Kron, U. Schubert, H. Hörnig, Chem. Ber., 119 (1986) 2900. U. Schubert, J. Organomet. Chem., 358 (1988) 215.
- 6 R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, Yi-Hung Tsay, Chem. Ber., 119 (1986) 3141; T. Sielisch, U. Behrens, J. Organomet. Chem., 310 (1986) 179.
- 7 H.G. Raubenheimer, J.C.A. Boeyens, S. Lotz, J. Organomet. Chem., 112 (1976) 145.
- 8 W. Runge in S. Patai (Hrsg.), The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, Wiley, New York, 1980, S. 45.