

Preliminary communication

CYCLOADDITIONSREAKTIONEN VON ORGANOMETALLKOMPLEXEN

**VIII*. VINYLIDEN-METALLKOMPLEXE ALS BAUSTEINE FÜR
 NEUARTIGE FÜNFGLIEDRIGE METALLA-HETEROCYCLLEN**

H. WERNER*, A. HÖHN und R. WEINAND

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
 D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25. Oktober 1985)

Summary

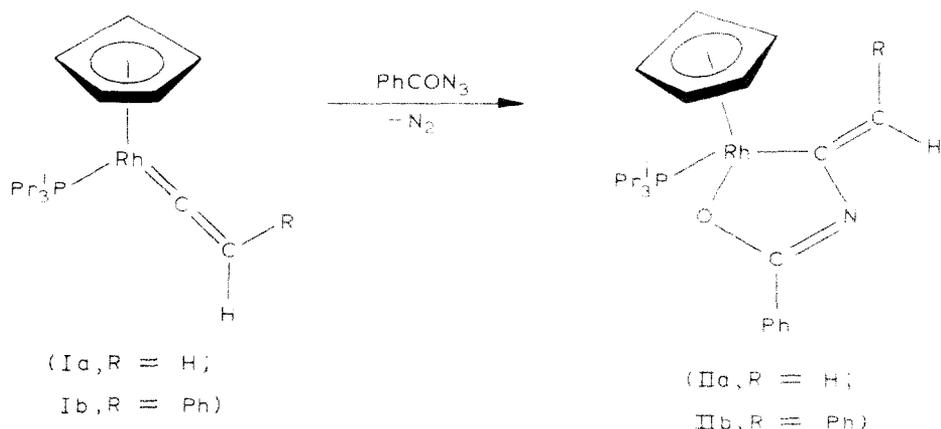
Vinylidenmetal complexes such as $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr_3^1)$ (Ia, Ib) and $C_6H_6Os(=C=CHPh)(PPr_3^1)$ (III) react with benzoylazide to form nearly quantitatively five-membered metalla heterocycles IIa, IIb and IV containing a MCNCO ring with an exocyclic C=C double bond. For M = Os, both *Z*- and *E*-isomers can be obtained. Protonation at the nitrogen atom of IIb leads to a cationic species for which also *Z*- and *E*-isomers can be observed.

Während über Metallacyclen, d.h. Ringverbindungen aus Metall- und Kohlenstoffatomen, in letzter Zeit relativ häufig berichtet wurde (z.B. im Zusammenhang mit der Olefin-Metathese [2] oder der Cyclooligomerisierung von Alkinen [3]), ist über Metalla-Heterocyclen, d.h. Verbindungen mit Metall-, Kohlenstoff- und Heteroatomen wie z.B. N, O oder S als Ringgliedern, vergleichsweise wenig bekannt. Wir haben jetzt gefunden, dass die kürzlich von uns synthetisierten Vinyliden-Metallkomplexe $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr_3^1)$ (R = H, Ph) [4] und $C_6H_6Os(=C=CHPh)(PPr_3^1)$ [5], die eine reaktive M=C-Doppelbindung enthalten und mit Elektrophilen wie z.B. HCl, CH_2N_2 oder Schwefel, Selen, Tellur unter Addition an die M=C-Bindung reagieren [5,6], auch als Bausteine für Fünfringsysteme mit einem MCNCO-Gerüst sehr gut geeignet sind.

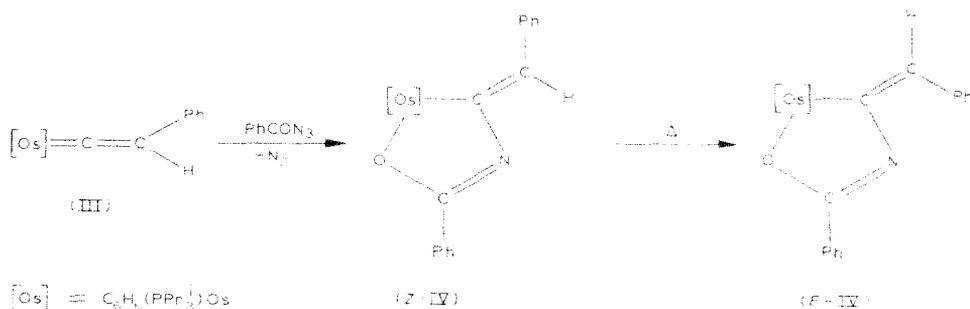
Die Umsetzungen der Rhodiumverbindungen Ia, Ib mit Benzoylazid in Aceton führen in guter Ausbeute zu den Metalla-Heterocyclen IIa, IIb. Aufgrund des Vergleichs mit den spektroskopischen Daten des Osmiumkomplexes

*Für VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Z-IV nehmen wir für I**b** eine Z-Konfiguration (mit den sperrigen $C_5H_5(PPr_3)Rh$ - und C_6H_5 -Gruppen in Nachbarstellung an der C=C-Doppelbindung) an. Eine Z/E-Isomerisierung von I**b** findet bei Raumtemperatur (14 Tage, Aceton als Lösungsmittel) nicht statt.



Auch die Reaktion von III mit $C_6H_5CON_3$ in Ether bei $-78 \dots +25^\circ C$ ergibt das Z-Isomer Z-IV. Im Gegensatz zu I**b** ist Z-IV jedoch nicht konfigurationsstabil und lagert bei Raumtemperatur in ca. 15 Tagen, bei $60^\circ C$ in 2 Stunden quantitativ in das E-Isomer um. Charakteristisch für den Übergang Z-IV \rightarrow E-IV ist die Hochfeldverschiebung des Signals des olefinischen $\geq C=CHPh$ -Protons, das im E-Isomer wegen der Nachbarschaft zu dem elektronenreichen Metallatom eine verstärkte magnetische Abschirmung erfährt [7]. Die Lage der C=N-Valenzschwingung in den IR-Spektren von Z-IV und E-IV unterscheidet sich ebenfalls signifikant (siehe Tab. 1).



Der Komplex I**b** reagiert mit Trifluoressigsäure sehr rasch und liefert nach Zugabe von NH_4PF_6 das Komplexsalz V, für das ebenso wie für I**b** eine Z-Konfiguration wahrscheinlich ist. Im Gegensatz zu I**b** lagert das Kation von V bei Raumtemperatur langsam um; nach 28 Tagen (in CD_3NO_2) liegt ein 50/50-Gemisch der beiden Isomeren vor. Wir nehmen an, dass in Lösung neben der Immonium-Form von V in sehr geringer Menge auch die Carben-

TABELLE 1

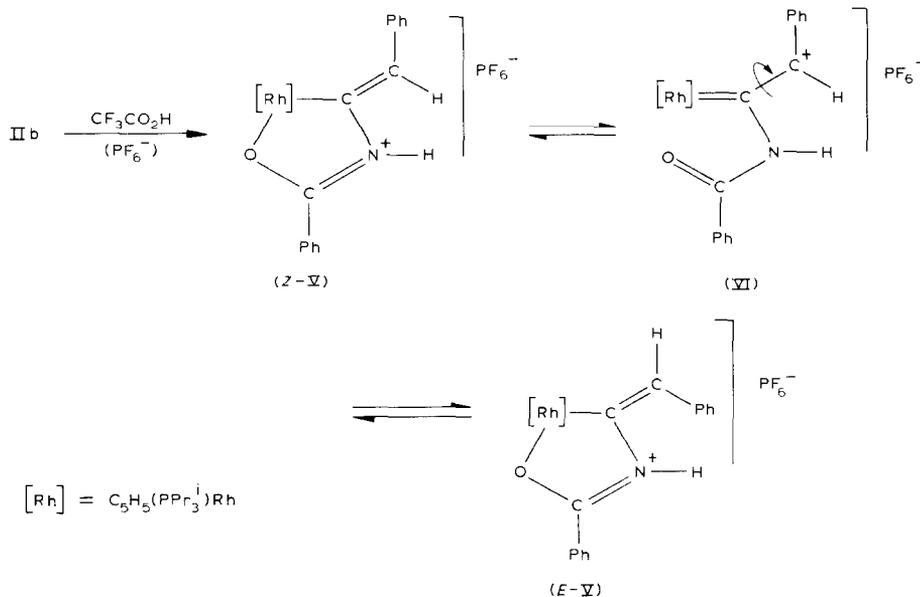
IR- UND $^1\text{H-NMR}$ -DATEN DER KOMPLEXE IIa, IIb, Z- UND E-IV, Z- UND E-V (IR: in KBr, ν in cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: IIa in CDCl_3 , IIb, Z- und E-IV in C_6D_6 , Z- und E-V in CD_3NO_2 ; für IIa, IIb, Z- und E-IV bei 60 MHz, für Z- und E-V bei 400 MHz; δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta(\text{C}_n\text{H}_n)$	J(PH)	J(RhH)	$\delta(\text{PCHCH}_3)$	J(PH)	J(HH)	$\delta(\text{PCH})$
IIa ^a	1570	7.37(m)	5.53(dd)	1.7	0.6	2.67(dd) 2.57(dd)	13.8 13.7	7.2 7.1	2.55(m)
IIb ^b	1520	7.17(m)	5.05(dd)	1.6	0.6	1.10(dd) 0.93(dd)	14.0 13.0	7.0 7.1	2.50(m)
Z-IV ^b	1532	7.81(m)	4.95(s)			0.91(dd)	12.6	6.2	1.89(m)
E-IV ^c	1505	7.89(m)	4.86(s)			0.91(dd)	12.7	6.7	2.01(m)
Z-V ^{b,d}	1525	7.50(m)	5.80(dd)	1.6	0.5	1.43(dd) 1.36(dd)	14.4 14.4	7.2 7.2	2.58(m)
E-V ^e		7.50(m)	5.74(dd)	1.6	0.5	1.35(dd) 1.34(dd)	14.2 14.4	6.8 7.1	2.58(m)

^a δ (=CH *trans* zu Rh) 3.78(ddd), J(HH) 6.6, J(PH) 2.2, J(RhH) 2.2 Hz; Signal von =CH-Proton *cis* zu Rh liegt unter Signal der PCH-Protonen. ^b Signal von =CH-Proton nicht genau lokalisierbar. ^c δ (=CH) 6.12(d), J(PH) 2.5 Hz. ^d $\nu(\text{NH})$ 3360 cm^{-1} ; im $^1\text{H-NMR}$ Signal von NH-Proton nicht genau lokalisierbar. ^e Signal von =CH- und NH-Proton nicht genau lokalisierbar.

ium-Form VI vorliegt und über diese als kurzlebige Zwischenstufe das E-Isomer entsteht.

Die problemlos und mit hohen Ausbeuten erfolgende Bildung der Metalla-Heterocyclen IIa, IIb und IV macht deutlich, dass Vinyliden-Metallkomplexe des Typs $(\text{C}_n\text{R}'_n)\text{M}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}$ mit dem aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3$ möglicherweise intermediär entstehenden Benzoylnitren bereitwillig unter [2+3]-Cycloaddition reagieren, Ia, Ib und III ähneln in dieser Beziehung den entsprechenden Carbonyl- und Isonitril-Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})\text{L}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNR})\text{L}$ [1,8]. Mit II und IV vergleichbare Metalla-Heterocyclen mit MCOCN- statt



MCNCO-Gerüst und exocyclischer C=O- statt C=C-Doppelbindung sind kürzlich von Hoberg et al. [9] hergestellt und zu Carbamidsäureestern sowie 2,4-Oxazolidindionen umgesetzt worden. Wir prüfen zur Zeit, ob die von uns erhaltenen Komplexe II und IV ebenfalls als Ausgangssubstanzen für die Synthese entsprechender organischer Verbindungen dienen können und werden zu gegebener Zeit darüber berichten.

Präparative Vorschriften

I. Darstellung der Komplexe $C_5H_5(PPr_3^i)RhOC(Ph)NC=CHR$ (IIa, R = H; IIb, R = Ph). Eine Lösung von 1.5 mmol Ia, Ib in 10 ml Aceton wird auf $-30^\circ C$ gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 217 mg (1.5 mmol) Benzoylazid in 2 ml Aceton versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung und Abziehen des Solvens verbleibt ein braunes Öl, das nach Umkristallisieren aus Benzol/THF/Pentan 1/1/5 rotbraune Kristalle ergibt. Ausbeute 68% (für IIa), 72% (für IIb). IIa: Schmp. $135^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 58.42; H, 6.82; N, 3.28. $C_{23}H_{33}NOPRh$ ber.: C, 58.35; H, 7.03; N, 2.96%). IIb: Schmp. $66^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 63.01; H, 6.76; N, 2.16; Rh, 18.40. $C_{23}H_{37}NOPRh$ ber.: C, 63.39; H, 6.79; N, 2.55; Rh, 18.73%).

II. Darstellung von $Z-C_6H_6(PPr_3^i)OsOC(Ph)NC=CHPh$ (Z-IV). Eine Lösung von 150 mg (0.28 mmol) III in 10 ml Ether wird bei $-78^\circ C$ mit 41.6 mg (0.28 mmol) Benzoylazid versetzt und danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abziehen des Solvens und Extraktion des Rückstandes mit Pentan resultiert ein braunes Öl, das in Benzol gelöst und an Alox (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe V) chromatographiert wird. Nach Einengen der Lösung, Zugabe von Pentan und Abkühlen auf $-78^\circ C$ bilden sich gelbbraune Kristalle. Ausbeute 78%. Schmp. $102^\circ C$ (Zers.). (Gef.: C, 55.08; H, 6.06; N, 1.84; Os, 29.55; Mol.-Gew. massenspektr. 651, bez. auf ^{192}Os . $C_{30}H_{38}NOOsP$ ber.: C, 55.45; H, 5.89; N, 2.16; Os, 29.27%; Mol.-Gew. 649.77).

III. Darstellung von $E-C_6H_6(PPr_3^i)OsOC(Ph)NC=CHPh$ (E-IV). Eine Lösung von 100 mg (0.15 mmol) Z-IV in 10 ml Benzol wird 2 h bei $60^\circ C$ gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Solvens entfernt, der Rückstand mit 30 ml Pentan extrahiert, die Pentan-Lösung filtriert und auf ca. 5 ml eingengt. Nach Abkühlen auf $-20^\circ C$ und später auf $-78^\circ C$ erhält man gelbbraune Kristalle. Ausbeute 83%. Schmp. $109^\circ C$. (Gef.: C, 55.55; H, 6.00; N, 1.77; Os, 29.50; Mol.-Gew. massenspektr 651, bez. auf ^{192}Os . $C_{30}H_{38}NOOsP$ ber.: C, 55.45; H, 5.89; N, 2.16; Os, 29.27%; Mol.-Gew. 649.77).

IV. Darstellung von $Z-[C_6H_6(PPr_3^i)RhOC(Ph)N(H)C=CHPh]PF_6$ (Z-V). Eine Lösung von 275 mg (0.5 mmol) IIb in 5 ml Ether wird mit 0.06 ml (0.6 mmol) CF_3CO_2H versetzt. Nach kurzem Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand in 5 ml Methanol gelöst und die Lösung mit 100 mg (0.61 mmol) NH_4PF_6 versetzt. Es wird 10 min gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand zweimal mit je 5 ml Methylenechlorid extrahiert. Die CH_2Cl_2 -Lösung wird zur Trockne gebracht und der verbleibende rotbraune Feststoff mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen. Ausbeute 79%. Äquivalentleitfähigkeit Λ (in CH_3NO_2) $70.2 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 50.47; H, 5.89; N, 2.15; Rh, 14.80. $C_{29}H_{38}F_6NOP_2Rh$ ber.: C, 50.07; H, 5.51; N, 2.01; Rh, 14.80%).

Dank. Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalien-spenden der Firmen BASF AG und DEGUSSA unterstützt. Frau Dr. G. Lange danken wir für die Massenspektren, Herrn Dr. D. Scheutzwow für NMR-Messungen und Frau U. Neumann für Elementaranalysen. Herrn cand.chem. T. Dirnberger sind wir für geschickte experimentelle Mitarbeit sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 H. Werner, B. Heiser und H. Otto, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3932.
- 2 (a) R.H. Grubbs, *Progr. Inorg. Chem.*, 24 (1979) 1; (b) N. Calderon, J.P. Lawrence und E.A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 449; (c) C.P. Casey, D.M. Scheck und A.J. Shusterman in M. Tsutsui (Eds.), *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Plenum Press, New York 1979, Vol. 3, S. 141; (d) K. Weiss in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 237.
- 3 (a) G. Wilke, *Pure Appl. Chem.*, 50 (1978) 677; (b) M. Green, N.C. Norman und A.G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1269; (c) K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 539.
- 4 (a) J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 414; (b) H. Werner, J. Wolf, G. Müller und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 431.
- 5 R. Weinand und H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1985) 1145.
- 6 (a) H. Werner, J. Wolf, R. Zolk und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 981; (b) H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 7 H.J. Keller in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Eds.), *NMR — Basic Principles and Progress*, Vol. 2, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1970, S.32.
- 8 H. Werner, J. Wolf und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2848.
- 9 H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 379.