

- [1] Neuere Übersichten: A. P. Borisov, V. D. Makhaev, K. N. Semenenko, *Sov. J. Coord. Chem.* 6 (1980) 549; D. S. Moore, S. D. Robinson, *Chem. Soc. Rev.* 12 (1983) 415; G. G. Hlatky, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* 65 (1985) 1.
- [2] S. C. Abrahams, A. P. Ginsberg, K. Knox, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 558.
- [3] J. Chatt, R. S. Coffey, *J. Chem. Soc. A* 1969, 1963.
- [4] D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) 363.
- [5] R. H. Crabtree, 191th National ACS Meeting, New York, April 1986; referiert in: *Chem. Eng. News* 64 (1986) Nr. 18, S. 26. - Vgl. R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3124; R. H. Crabtree, M. Lavin, L. Bonneviot, *ibid.* 108 (1986) 4032.
- [6] J. Okuda, R. C. Murray, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *Organometallics*, im Druck; T. M. Gilbert, R. G. Bergman, *ibid.* 2 (1983) 1458; *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3502; T. M. Gilbert, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *ibid.* 107 (1985) 3508.
- [7] W. A. Herrmann, J. Okuda, E. Voss, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 111.
- [8] R. H. Crabtree, B. E. Segmüller, R. J. Uriarte, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1949.
- [9] Spektroskopische Daten von **2a**: <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, 60°C): δCH<sub>3</sub> = 2.00 (s, 15H), δReH = -6.94 (s, 6H). - <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, -90°C): δCH<sub>3</sub> = 1.86 (s, 15H), δReH<sup>b</sup> = -5.04 (Sextett, 1H; <sup>2</sup>J(H,H) = 6.1 Hz), δReH<sup>a</sup> = -6.90 (d, 5H, <sup>2</sup>J(H,H) = 6.1 Hz). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 28°C): δC<sub>2</sub>Me<sub>2</sub> = 98.66, δCH<sub>3</sub> = 12.07. - IR (KBr): ν̄ = 2068 m, 2018 sh, 2008 s [ν(ReH)]; 980 s, 837 (sh), 822 vs, 620 ms, 458 m [δ(ReH)]; weitere Banden: 2985 mw, 2962 mw, 2915 m, 2850 w [ν(CH<sub>3</sub>)]; 1486 ms, 1454 mw, 1430 w, 1380 ms [δ(CH<sub>3</sub>)]; 1077 w, 1033 m, 397 w cm<sup>-1</sup>. - FD-MS: m/z 328 (M<sup>+</sup>, <sup>187</sup>Re). - M<sub>r</sub> = 330 (dampfdruckosmetrisch in Benzol).
- [10] L. Garlaschelli, S. I. Khan, R. Bau, G. Longoni, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7212.

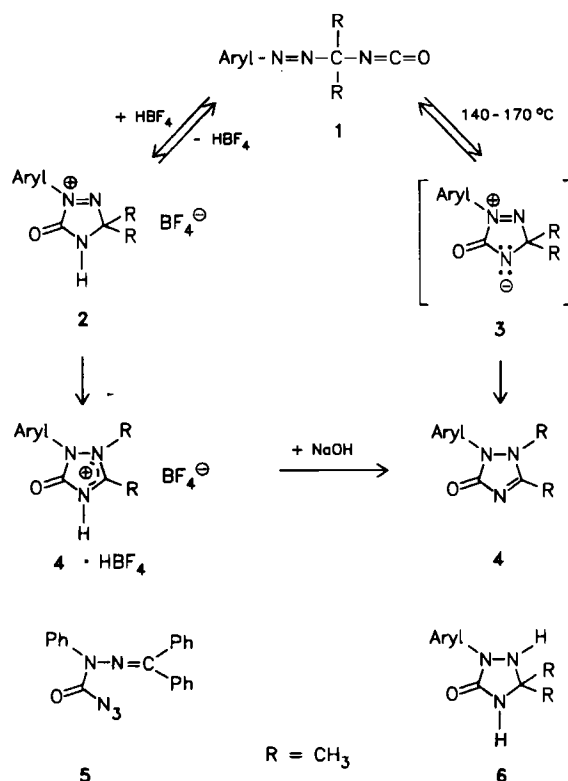


Tabelle 1. 1-Aryl-4,5-dihydro-3,3-dimethyl-5-oxo-3H-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborate **2a-d**.

<b>2</b>	Aryl	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [cm <sup>-1</sup> ] [a] ν̄(C=O)	UV/VIS [b] λ <sub>max</sub> (log ε)
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	96	146 (Zers.)	1860	346 (3.97)
<b>b</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	86	130 (Zers.)	1860	364 (3.98)
<b>c</b>	3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45	125 (Zers.)	1860	336 (3.87)
<b>d</b>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	95	147-148	1850	423 (4.15)

[a] KBr-Preßling. [b] Acetonitril.

## Durch Protonierung stabilisierte Valenzisomere von Verbindungen mit geminaler Aryldiazen- und Isocyanatfunktion\*\*

Von Hubert Gstach\*, Patrick Seil, Joachim G. Schantl, Alfred Gieren, Thomas Hübner und Jin Wu

In Sonderfällen erhält man durch eine Röntgen-Strukturanalyse nicht nur Aussagen zur Molekülstatik, sondern auch zur Moleküldynamik<sup>[1,2]</sup>. 1-Aryl-2-(1-isocyanato-1-methylethyl)diazene **1a-d**<sup>[3]</sup> reagieren unter Einwirkung von HBF<sub>4</sub> zu stabilen 1-Aryl-4,5-dihydro-3,3-dimethyl-5-oxo-3H-1,2,4-triazolium-tetrafluorboraten **2a-d** (Tabelle 1). Die Struktur der Verbindungen **2**, die einer protonierten Form der zu **1** valenzisomeren, nicht isolierbaren, hochreaktiven Zwischenstufe **3** entsprechen, wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse von **2a**<sup>[4]</sup> gesichert. **2a** läßt sich als durch Protonierung stabilisierte Zwischenstufe **3a** beschreiben.

Die durch IR-Spektren belegte Isocyanatfunktion von **1** (ν̄(NCO) ≈ 2200 cm<sup>-1</sup>) ist durch eine außergewöhnliche Reaktionsträgheit gegenüber O- und C-Nucleophilen gekennzeichnet. Eine zu **3** führende Wechselwirkung zwischen geminaler Aryldiazen- und Isocyanatfunktion erklärt sowohl die verminderte Bereitschaft der Isocyanatgruppe zu Additionsreaktionen<sup>[5,6]</sup> als auch die erhöhte Elektrophilie der Diazengruppe<sup>[7]</sup>. **3** wird vermutlich bei der Thermolyse der Verbindungen **1**<sup>[8]</sup> und der N-Aryl-N-

azidocarbonylhydrazone wie **5**<sup>[9]</sup> zu 1,5-disubstituierten 2-Aryl-1,2-dihydro-1,2,4-triazol-3-onen **4** durchlaufen. Es ist auch als Zwischenstufe bei der Darstellung von **1** durch Oxidation von **6** zu diskutieren<sup>[5,6]</sup>.

In Lösung (z. B. in Acetonitril) lagern die Triazoliumsalze **2a-c** bei Raumtemperatur langsam, beim Erwärmen auf 70°C innerhalb weniger Minuten unter 1,2-Verschiebung einer Methylgruppe in die Salze **4a-c**·HBF<sub>4</sub> um. Das donorsubstituierte 4-Methoxyphenyl-Derivat **2d** ist dagegen in Lösung bei Raumtemperatur stabil. Die Carbonylfunktion von **2** wird in Wasser oder 2N NaOH nicht nucleophil angegriffen, vielmehr findet nur eine Deprotonierung unter Verschiebung des Gleichgewichtes von **2** nach **1** statt.

Das Kation von **2a** (Abb. 1) ist annähernd planar. Der ebene Fünfring und der Phenylrest bilden einen Winkel von nur 17°. Die Molekülstruktur ist charakterisiert durch eine extrem lange CN-Bindung zwischen CO- und Diazengruppe (C1-N2: 1.547(6) Å), die um 0.08 Å länger als die C2-N1-Einfachbindung ist, und eine extrem kurze C=O-Bindung (1.183(6) Å). Diese Bindungsgeometrie rückt das Molekül - im Zusammenhang mit der sich in den Bindungswinkeln an C1 ausdrückenden Tendenz des Isocyanatfragments zur Linearität - in die Nähe des Übergangszustands der nucleophilen Addition eines Diazenstickstoffs an den elektrophilen Kohlenstoff einer N-protonierten Isocyanatgruppe. Die beschriebene Geometrie ist

[\*] Dr. H. Gstach, P. Seil, Prof. Dr. J. G. Schantl  
Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität  
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)

Prof. Dr. A. Gieren [\*], Dr. T. Hübner, Dr. J. Wu  
Max-Planck-Institut für Biochemie  
Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie  
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

[\*] Neue Adresse:  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Sparkasse Innsbruck-Hall gefördert.

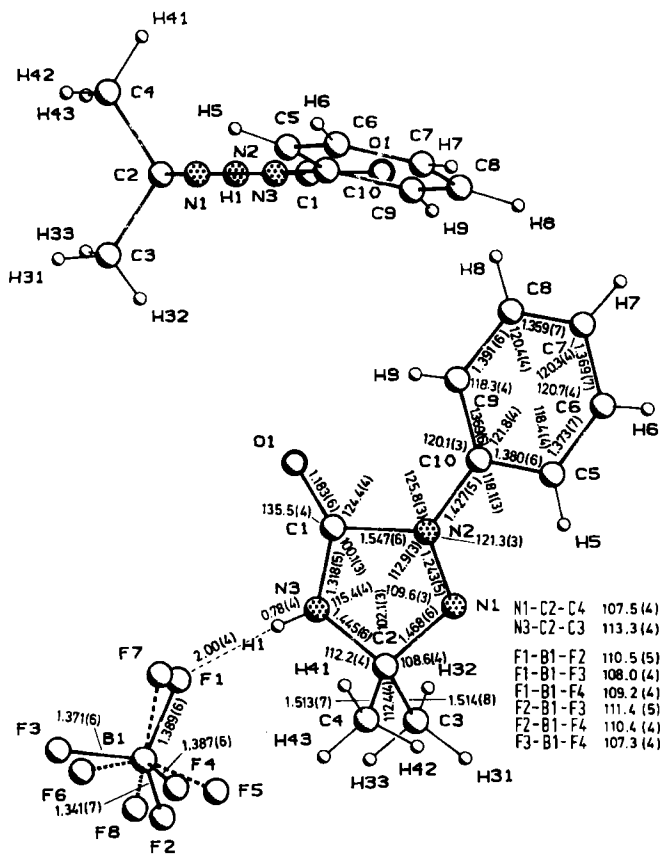


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** mit zwei Ansichten des Kations. Das  $\text{BF}_4^-$ -Ion ist fehlgeordnet. Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °.

durch intramolekulare sterische Hinderung im all-*cis*-System O1 bis H9 bedingt und ist möglicherweise einer der Hauptgründe für die hohe Reaktivität der Verbindungen **2**. Die außerordentlich hohe Carbonylfrequenz von **2a** bei  $\tilde{\nu} = 1860 \text{ cm}^{-1}$  erklärt sich zwanglos durch den extrem kurzen C=O-Abstand. Dies gilt auch für den Befund, daß die C=O-Funktion im Kristall kein Protonenacceptor ist, sondern daß stattdessen eine N-H...F-Brücke zwischen Kation und Anion vorliegt.

#### Arbeitsvorschrift

10 mmol **1a-d** werden in 75 mL Ether gelöst. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt, und unter Rühren werden 10 mL  $\text{HBF}_4$  (50 Gew.-% in Wasser) im Verlauf von 5 min zugegeben. Die kristallinen Produkte **2a-d** werden abfiltriert, zweimal mit je 40 mL Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet (30°C/4·10<sup>-1</sup> Pa); **2c** kristallisiert erst beim Abkühlen auf -40°C. **2a-d** ergaben korrekte Elementaranalysen.

<sup>1</sup>H-NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , TMS): **2a**:  $\delta = 1.90$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 4.5-6.5 (1H, NH); 7.37-8.10 (m, 5H, arom. H). - **2b**:  $\delta = 1.90$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 5.00-7.10 (1H, NH); 7.60-8.26 (AA'BB'-System, 4H, arom. H). - **2c**:  $\delta = 2.03$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 5.10-7.10 (1H, NH); 7.60-8.39 (m, 4H, arom. H). - **2d**:  $\delta = 1.89$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 4.00 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.5-6.5 (1H, NH); 7.13-8.40 (AA'BB'-System, 4H, arom. H).

Eingegangen am 25. Juli,  
veränderte Fassung am 8. September 1986 [Z 1876]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**: 18440-33-0 / **1b**: 28359-16-2 / **1c**: 105122-05-2 / **1d**: 105122-06-3 / **2a**: 105122-08-5 / **2b**: 105122-10-9 / **2c**: 105122-12-1 / **2d**: 105122-14-3.

[1] H. B. Bürgi, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2321.

[2] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *Acta Crystallogr. B* **30** (1974) 1517.

[3] J. G. Schantl, P. Hebeisen, L. Minach, *Synthesis* **1984**, 315.

[4] Kristallographische Daten: Monoklin  $P2_1/n$ ,  $a = 7.368(1)$ ,  $b = 15.832(3)$ ,  $c = 10.789(3)$  Å,  $\beta = 92.86(2)^\circ$ ;  $V = 1257.0$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.464 \text{ g cm}^{-3}$ .

$\rho_{\text{gef.}} = 1.45 \text{ g cm}^{-3}$ . CAD4,  $\text{MoK}\alpha$ , Graphitmonochromator, 1246 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $0^\circ < \theta < 25^\circ$ ,  $\omega/2\theta$ -Abtastung, Direkte Methoden,  $R_w = 0.057$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 862, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[5] H. Schildknecht, G. Hatzmann, *Angew. Chem.* **80** (1968) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 293.

[6] J. G. Schantl, *Monatsh. Chem.* **105** (1974) 427.

[7] J. G. Schantl, H. Gstach, *Monatsh. Chem.* **116** (1985) 1051.

[8] H. Schildknecht, G. Hatzmann, *Angew. Chem.* **81** (1969) 469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 456.

[9] O. Tsuge, S. Kanemasa, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 2972.

## Thermisch induzierte C-H-Aktivierung mit einem 14-Elektronen-Komplex: Synthese und Molekülstruktur von $[\text{IrHCl}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PiPr}_3)_2]^{**}$

Von Helmut Werner\*, Arthur Höhn und Michael Dziallas

Die hauptsächlich in den letzten Jahren bekannt gewordenen Methoden zur intermolekularen C-H-Aktivierung aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffe erfordern praktisch ausnahmslos ein energiereiches (d. h. sehr reaktives und somit kurzlebiges) Metall-Ligand-Fragment<sup>[1]</sup>. Ein solches Teilchen kann durch Photolyse (z. B. durch Abspaltung von H<sub>2</sub> oder CO aus einem stabilen Vorläufer), durch Reaktion „heißer“ Metallatome mit entsprechenden Liganden in einer Matrix oder durch Reduktion (meist mit einem starken Reduktionsmittel) erzeugt werden. Über *thermisch*, bei nicht zu hoher Temperatur verlaufende Reaktionen gemäß Gl. (1) unter Verwendung stabiler Metallverbindungen  $[\text{ML}_n]$  ist nur wenig bekannt<sup>[2]</sup>.



Wir konnten kürzlich zeigen<sup>[3]</sup>, daß der aus **1** und Triisopropylphosphan in situ gebildete 14-Elektronen-Komplex **2**<sup>[4]</sup> bei Raumtemperatur mit H<sub>2</sub> zu **3** und mit HCl zu **5** reagiert. Mit Benzol tritt unter diesen Bedingungen keine Umsetzung ein. Wie wir nun fanden, ist dies jedoch bei höherer Temperatur der Fall: Erwärmt man die aus **1** und  $\text{PiPr}_3$  (Molverhältnis  $\approx 1:4$ ) erhaltene Benzol-Lösung auf 80°C, so entsteht ein Produktgemisch von **3** und der Hydrido(phenyl)-Verbindung **4** im Verhältnis von ca. 1:2 (Schema 1)<sup>[5a]</sup>. Eine Trennung gelingt durch mehrfache fraktionierende Kristallisation, ist jedoch einfacher zu erreichen, wenn das Gemisch von **3** und **4** mit CO zu den oktaedrischen Komplexen **6** und **7** umgesetzt wird. Diese Verbindungen lassen sich sehr leicht trennen<sup>[5b]</sup>. **6** wurde schon früher durch Reaktion von **8** mit H<sub>2</sub> erzeugt (jedoch nicht isoliert) und hinsichtlich seiner katalytischen Fähigkeiten untersucht<sup>[6]</sup>. Ein Analogon von **7** mit der Zusammensetzung **9** (allerdings mit *cis*-ständigen Hydrid- und CO-Liganden) ist ebenfalls bekannt, jedoch auf einem gänzlich anderen Weg (durch oxidative Addition von HBr an **10**) synthetisiert worden<sup>[7]</sup>.

Der Bildungsweg von **3** aus **1**,  $\text{PiPr}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  (Schema 1) ist noch nicht endgültig geklärt. **4** ist *keine* Vorstufe von

\* Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. A. Höhn, Dipl.-Chem. M. Dziallas Institut für Anorganische Chemie der Universität Am Hubland, D-8700 Würzburg

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.