

JOM 23806PC

Preliminary Communication

Cycloaddition von Azidoameisensäuremethylester an die Metall–Kohlenstoff-Doppelbindung in $[\text{Cp}(\text{CO})\text{PMe}_3\overline{\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{SMe}}]^+$

W. Schütt, E. Herdtweck und F.R. Kreißl

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching (Germany)

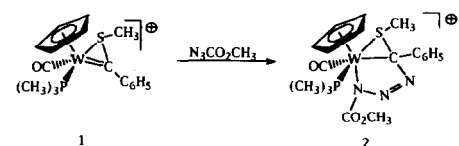
(Eingegangen den 27. April 1993)

Abstract

The cationic thiocarbene complex $[\text{Cp}(\text{CO})\text{PMe}_3\overline{\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{SMe}}][\text{BF}_4^-]$ adds the azide N_3COOMe to the electron-rich metal carbon double bond to yield the corresponding bicyclic system.

Carbinkomplexe des Typs $\text{Cp}(\text{CO})\text{LM}=\text{CR}$ ($\text{L} = \text{CO}$, PMe_3 ; $\text{M} = \text{Mo}$, W ; $\text{R} = \text{Me}$, Ph , Tol , NEt_2) [1–7] addieren in einer stereo- und regioselektiv verlaufenden Reaktion elektronenarme Azide $\text{N}_3\text{R}'$ ($\text{R}' = \text{CO}_2\text{Me}$, $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$) unter Ausbildung entsprechender 3H-1,2,3,4-Triazametallole-Komplexe [8–10]. Dieses Reaktionsverhalten der Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung gleicht somit weitgehend dem von $\text{P}=\text{C}$ [11–13] und ausgewählten $\text{C}=\text{C}$ -Systemen [14–16]. Neben der gut untersuchten Reaktion mit Alkenen [16] gelingen analoge 1,3-dipolare Cycloadditionen von Aziden ($\text{N}_3\text{Si}(\text{alkyl})_3$) ebenfalls bei Sila-, Germa- und Stannaethenen bzw. Sila- und Germaininen [17–20].

Wir berichten nun über die Addition des elektronenarmen Azidoameisensäuremethylesters [21] an die Metall–Kohlenstoff-Doppelbindung in $[\text{Cp}(\text{CO})\text{PMe}_3\overline{\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{SMe}}][\text{BF}_4^-]$ **1** [22], bei welcher in nahezu quantitativer Ausbeute der gelbe, diamagnetische Bicyclohexen-Komplex **2** gebildet wird.



Correspondence to: Prof. Dr. F.R. Kreißl.

Im Infrarotlösungsspektrum (CH_3CN) von **2** äußert sich die Überbrückung der Wolfram–Carben-Einheit in einer Verschiebung der Metallcarbonylschwingung ($2: 1993$ vs. 1709 cm^{-1}) nach höheren Wellenzahlen. Die dem eingeführten CO_2CH_3 -Rest zuzuordnende Resonanz erscheint im für Estergruppierungen zu erwartenden Bereich [23].

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer frisch bereiteten Probe von **2** treten anfangs die Signalsätze zweier Isomere ($2: 2' \approx 1: 1$) auf, wobei sich $2'$ unter den Meßbedingungen (20°C) innerhalb von 7 d in **2** umlagert. Diese Umwandlung des kinetisch zum thermodynamisch begünstigten Produkt ($2' \rightarrow 2$) könnte auf einer pyramidalen Inversion am dreibindigen Schwefelatom [24] beruhen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** enthält gegenüber dem Edukt zusätzlich ein Singulett für die Estermethylgruppe am N1-Stickstoff. Das Signal der SMe-Gruppe spaltet mit $^4J(^3\text{P}-^1\text{H}) = 2.0$ Hz in ein Dublett auf.

Die Umwandlung der Carben- (**1**) in eine Alkylfunktion bewirkt im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2** eine deutliche zusätzliche magnetische Abschirmung des betreffenden metallgebundenen Kohlenstoffatoms. Mit $\delta \approx 120$ ppm stimmt seine chemische Verschiebung sehr gut mit Werten überein, wie sie für vergleichbare heteroatomhaltige Alkylkohlenstoffatome gefunden werden [25,26]. Ferner treten gegenüber dem Ausgangscarbenkomplex **1** zwei weitere Signale (CO_2 : $\delta = 162.8$ ppm; OCH_3 : $\delta = 55.6$ ppm) für die neu eingebaute Estergruppe auf.

Die massenspektroskopische Untersuchung des bicyclischen Komplexes **2** liefert mittels der FAB-Technik das Signal des entsprechenden Kations $[\text{K}]^+$ bei $m/z = 590$. Eine bei der Umsetzung von **1** mit N_3COOMe ursprünglich zu erwägende Distickstoffeliminierung und folglich Bildung einer aziridinanalogen Struktur wird somit ausgeschlossen. Diese wird gelegentlich bei Cycloadditionen von Aziden an Olefine [16] oder Phosphaalkine [27] beobachtet.

Die spektroskopisch bisher nicht eindeutig bestimmbar Position des CO_2CH_3 -Substituenten im $\text{W-N}_3\text{-C}$ -Fünfring gelingt schließlich mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [28]. Die Titelverbindung **2** kristallisiert aus Acetonitril/Dichlormethan/Diethylether in Form monokliner, gelber Kristalle. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt ein Bicyclohexensystem,

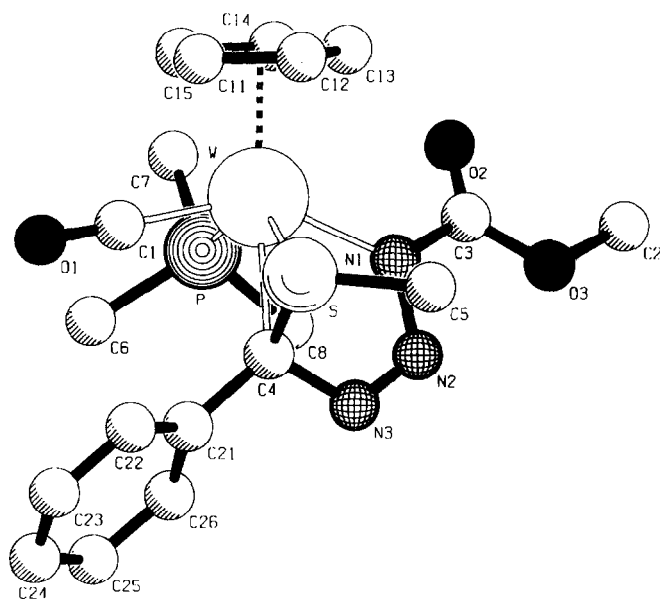


Abb. 1. Struktur des Kations von **2** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°): W-S 242.8(9), S-C(4) 183.6(7), W-C(4) 226.1(8), W-N(1) 217.3(0), N(1)-N(2) 136.3(0), N(2)-N(3) 125.8(0), N(3)-C(4) 144.9(5), N(1)-C(3) 140.0(3), C(3)-O(2) 120.4(5), C(3)-O(3) 132.8(6); P-W-C(1) 83.7(9), S-W-C(4) 45.9(3), S-C(4)-W 71.8(4), W-S-C(4) 62.2(3), C(4)-W-N(1) 70.3(1), N(3)-C(4)-W 113.9(7), N(2)-N(3)-C(4) 117.1(0), N(1)-N(2)-N(3) 117.5(9), W-N(1)-N(2) 120.5(7), W-N(1)-C(3) 128.1(6), N(2)-N(1)-C(3) 110.8(7).

in welchem der Esterrest CO_2CH_3 am N1-Stickstoff gebunden vorliegt.

Die Metall-Schwefel-Bindung innerhalb des bereits in **1** vorhandenen Dreiringsystems ist mit 242.8 pm im Vergleich zu $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ [29] (242.9 pm) bzw. $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{COO})\text{W}-\text{CH}(\text{Me})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ [30] (247.5 pm) als Einfachbindungsabstand anzusehen. Die Addition des Azids führt zu einer deutlichen Verlängerung des WC-Abstands gegenüber dem in **1** [22,29] und entspricht mit 226.1 pm einer Wolfram-Kohlenstoff-Einfachbindung [Vergl. $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{C}_6\text{H}_5$ [31] (232 pm) und $[\text{Cp}(\text{CO})_2[\text{CF}_3\text{COO}]\text{WCH}(\text{Me})\text{SMe}][\text{BF}_4]$ [30] (224.8 pm)].

1. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff mit getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Lösungsspektrum: Perkin Elmer FT1600, CaF_2 -Küvetten. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren: JEOL JNM-GX 270. Massenspektrum: Finnigan MAT90. Elementaranalyse: Mikroanalytisches Labor der TU München.

1.1. [1-Carbonyl-1-(η^5 -cyclopentadienyl)-6-methyl-2-methoxycarbonyl-5-phenyl-1-trimethylphosphin-6-thia-2,3,4-triaza-1-wolframa-bicyclo[3.1.0]hex-3-en]-tetrafluorborat (**2**)

Eine Lösung von 0.3 g (0.52 mmol) **1** in 10 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0.1 g (1.0 mmol) Azidoameisensäuremethylester versetzt. Nach 24 h entfernt man das Lösungsmittel am Hochvakuum und wäscht das zurückbleibende gelbe Öl mehrmals mit 10 ml Dichlormethan. Nach wiederholter Umkristallisation aus Acetonitril/Dichlormethan/Diethylether bei -35°C fällt **2** in Form hellgelber Kristalle an. Ausbeute: 0.28 g (80%). Zersetzungspunkt der Kristalle: 209.5°C . Gef.: C, 33.32; H, 3.70; N, 5.99. $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{N}_3\text{O}_3\text{PSW}$ (677.1) ber.: C, 33.70; H, 3.72; N, 6.21%. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , rel. $\text{CHD}_2\text{NO}_2 = 4.33$ ppm, ($^{31}\text{P}-^1\text{H}$)-Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) **2**: C_6H_5 $\delta = 7.86-7.54$ (5H, m), C_5H_5 $\delta = 6.03$ (5H, d/1.95), $\delta = \text{OCH}_3$ 3.96 (3H, s), SCH_3 $\delta = 1.51$ (3H, d/2.0), $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 1.41$ (9H, d/10.3) ppm; **2'**: C_6H_5 $\delta = 7.86-7.54$ (5H, m), C_5H_5 $\delta = 6.10$ (5H, d/1.95), OCH_3 $\delta = 3.88$ (3H, s), SCH_3 $\delta = 2.48$ (3H, d/1.5), $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ $\delta = 1.68$ (9H, d/10.3) ppm. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3NO_2 , rel. $\text{CD}_3\text{NO}_2 = 62.8$ ppm; ($^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$)-Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) **2**: CO $\delta = 220.6$ (d/10.1), CO_2 $\delta = 162.8$, C_6H_5 $\delta = 128.3$, 129.6, 130.1, 142.3 (d/2.8), C_5H_5 $\delta = 95.1$, W-C $\delta = 120.1$ (d/9.2), OCH_3 $\delta = 55.6$, SCH_3 $\delta = 18.1$, PCH_3 $\delta = 17.1$ (d/34.0) ppm; **2'**: CO $\delta = 224.0$ (d/8.3), CO_2 $\delta = 162.7$, C_6H_5 $\delta = 130.9$, 131.2, 135.9, 139.2 (d/1.8), C_5H_5 $\delta = 95.1$, OCH_3 $\delta = 55.3$, SCH_3 $\delta = 19.9$, PCH_3 $\delta = 18.6$ (d/34.0) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2 , rel. extern. $85\% \text{H}_3\text{PO}_4 = 0$ ppm, $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ in Klammern in Hz) PCH_3 $\delta = -32.90$ (260.0) ppm; **2'**: PCH_3 $\delta = -34.76$ (267.0) ppm. MS (FAB): $m/z = 590$ [K^+].

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner and H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564.
- 2 L.J. Guggenberger und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2935.
- 3 P.R. Sharp, S.J. Holmes, R.R. Schrock, M.R. Churchill und H.J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 965.
- 4 R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 342.

- 5 H.P. Kim und R.J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.*, 27 (1987) 51.
- 6 H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH Verlag, Weinheim, 1988.
- 7 F.R. Kreißl (Hrsg.), *Transition Metal Carbyne Complexes*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1993.
- 8 C.M. Stegmair, W. Schütt, W. Ullrich, P. Kiprof, J. Ostermeier und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 447 (1993) 251.
- 9 C.M. Stegmair, W. Ullrich, W. Schütt, P. Kiprof und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1571.
- 10 F.R. Kreißl und W. Schütt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 11 E.P.O. Fuchs, M. Hermsdorf, W. Schnurr, W. Rösch, H. Heydt und M. Regitz, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) 329.
- 12 W. Rösch und M. Regitz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 898; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 900.
- 13 Y.Y.C. Yeung Lam Ko, R. Carrie, A. Muench und G. Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1634.
- 13 R.E. Banks und A. Parkash, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1974) 1365.
- 14 R.J. De Pasquale, C.D. Padgett und R.W. Rosser, *J. Org. Chem.*, 40 (1974) 810.
- 15 R. Huisgen, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 604.
- 16 R. Huisgen, R. Grashey und J. Sauer, in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of Alkenes*, John Wiley & Sons, New York, 1964, S. 741.
- 17 N. Wiberg und S.-K. Vasisht, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 105; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1984) 93.
- 18 N. Wiberg und C.-K. Kim, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2980.
- 19 N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3518.
- 20 N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, C.-K. Kim und K. Schurz, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1357.
- 21 A. Bertho, *J. Prakt. Chem.*, 116 (1925) 101.
- 22 W. Schütt, N. Ullrich und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) C5.
- 23 M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektr. Methoden i. d. org. Chemie*, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987.
- 24 E.W. Abel, K.J. Orrell und S.K. Bhargava, *Prog. Inorg. Chem.*, 32 (1984) 1.
- 25 F.R. Kreißl, W. Schütt, C.M. Stegmair, N. Ullrich, H. Keller, J. Ostermeier und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1609.
- 26 F.R. Kreißl und N. Ullrich, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1992) 329.
- 27 M. Regitz und P. Binger, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1541; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1484.
- 28 Röntgenstrukturanalyse von 2: Gelbe Quader aus Acetonitril/Dichlormethan/Diethylether. Raumgruppe: monoklin $P2_1/n$ (I.T.-Nr.: 14). $a = 1749.9(7)$, $b = 827.9(1)$, $c = 1846.8(7)$ pm, $\beta = 114.82(2)^\circ$, $V = 2428(1) \cdot 10^6$ pm³; Summenformel: C₁₉H₂₅BF₄N₃O₃PSW (677.1 amu), $Z = 4$, $F(000) = 1320$. CAD4 Enraf-Nonius, $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$, ω -scan, Transmission: 0.62–1.0; $R = 0.030$, $R_w = 0.026$.
- 29 N. Ullrich, C.M. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck und F.R. Kreißl, *Z. Naturforsch.*, B45 (1990) 921.
- 30 F.R. Kreißl, F.X. Müller, D.L. Wilkinson und G. Müller, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 289.
- 31 V.A. Semion und Y.T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, 9 (1968) 1046.