

Preliminary communication

ÜBER REAKTIONEN VON METALLKOMPLEXEN MIT GESPANNTEN HETEROCYCLLEN

IV*. CYCLISCHE CARBAMOYL-KOMPLEXE AUS METALLCARBONYL-HYDRIDEN UND DIAZIRIDIN

W. BECK und W. DANZER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D8 München 2, Meiserstr. 2, München (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Mai 1974)

Summary

The reaction of the metal carbonyl hydrides $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{HM}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) with pentamethylen diaziridine provides a new route to cyclic carbamoyl complexes.

Im Anschluss an unsere Arbeiten über Reaktionen von Metallcarbonylhydriden mit Aziridin [1], die zu β -Aminoacylchelatkomplexen führen, untersuchten wir entsprechende Umsetzungen mit Pentamethylen diaziridin. Die Carbonylhydride $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{HM}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) liefern dabei unter Wanderung des Wasserstoffatoms vom Metall zum Stickstoff und Öffnung der N—N-Bindung des Diaziridinrings Carbamoylchelatkomplexe I [2]** (Schema 1). Die Bildung von I wird plausibel, wenn man einen nucleophilen Angriff eines N-Atoms des Diaziridins an einer CO-Gruppe des Carbonylhydrids annimmt. Für das Entstehen von I ist entscheidend, dass die Carbonylhydride während der Reaktion nur in sehr geringer Konzentration vorliegen (Zutropfen einer ätherischen Lösung des Hydrids zu einer Lösung des Diaziridins in Äther bei 20°C, wobei die Komplexe I analysenrein ausfallen)***. Beim gleichzeitigen Zusammengeben der Reaktionspartner bilden sich ausschliesslich die dimeren, neutralen Carbonylkomplexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bzw. $[(\text{CO})_3\text{M}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ (Schema 2).

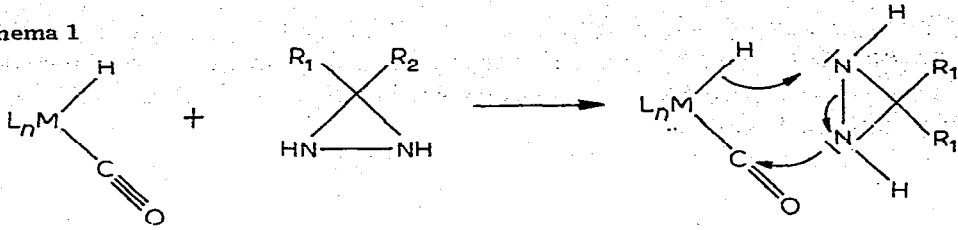
Die phosphinsubstituierten Hydride $\text{HM}(\text{CO})_2(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{PR}_3)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{OPh}$), in denen die CO-Gruppen weniger positiviert sind, ergeben ebenfalls

*III. Mitt. siehe Ref. 1.

** Andere cyclische Carbamoylkomplexe wurden kürzlich von Kilner and Aumann et al. [2] beschrieben.

*** Analysen: (Ia) Gef.: C, 42.44; H, 4.38; N, 9.09. Ber. C, 42.87; H, 4.24; N, 9.08. (Ib) C, 46.62; H, 5.24; N, 7.74; C, 46.94; H, 5.05; N, 7.81. (Ic) C, 37.43; H, 4.32; N, 6.56. C, 37.71; H, 4.04; N, 6.28%.

Schema 1

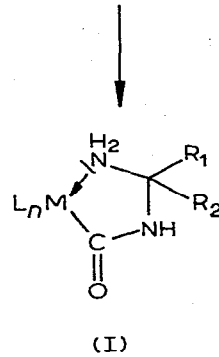


(Ia) $M = Mn, L_n = (CO)_4$

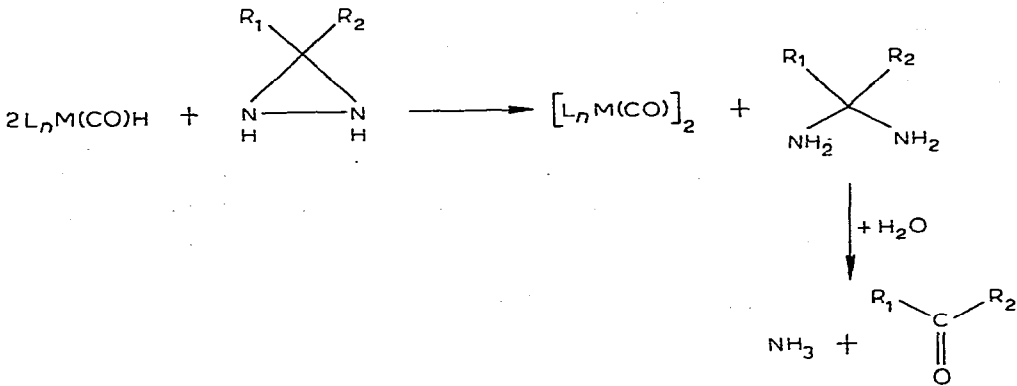
(Ib) $M = Mo, L_n = (CO)_2(C_5H_5)$

(Ic) $M = W$

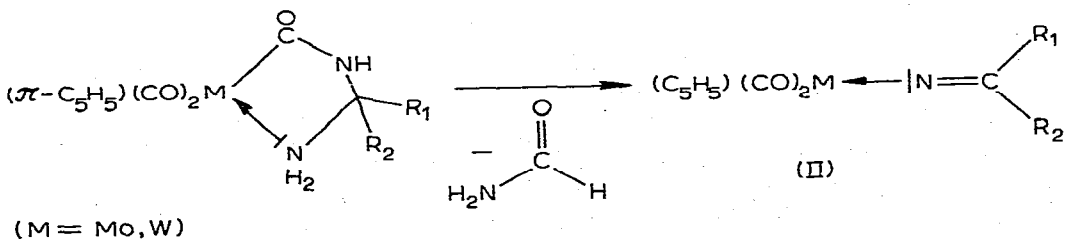
$R_1, R_2 = \text{pentamethylen}$



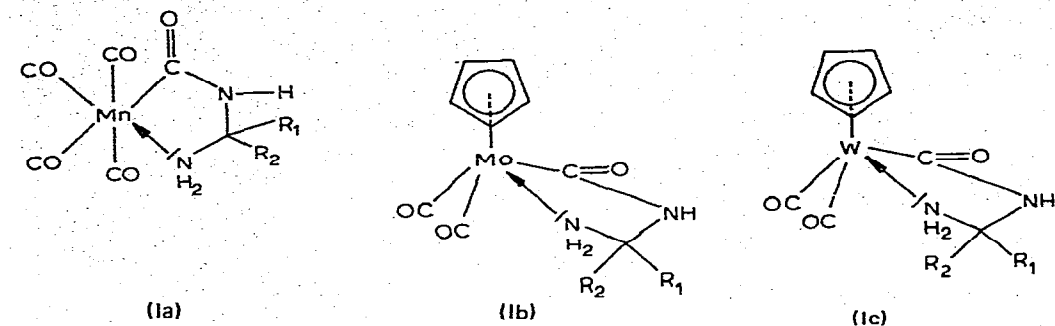
Schema 2



nur die entsprechenden zweikernigen Komplexe $[(\pi-C_5H_5)M(CO)_2PR_3]_2$. Die Verbindungen Ia, Ib, Ic zeigen in DMSO keine messbare Leitfähigkeit und sind nicht sublimierbar. Als höchstes Ion findet man im Massenspektrum für Ib und Ic die Masse $M^+ - 45$. Diese Masse entspricht einem Pentamethylen-methylen-imino-Komplex II.



Solche Komplexe des Typs II wurden von Kilner [3] beschrieben. Die IR-spektroskopischen Daten von Ia–Ic stehen im Einklang mit den Strukturen von Fig. 1. Die Zuordnung der IR-Absorptionen wird durch Vergleich mit den deuterierten Verbindungen gestützt.



$\nu(\text{NH})$	3382 m	3342 m	3325 m
$\nu(\text{NH}_2)$	3125 m	3157 m	3153 m
	3239 m	3220 m	3210 m
$\delta(\text{NH}_2)$	1625 m	1588 m	1589 m
$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	2060 s	1933 s	1937 vs
	1970 s	1807 vs	1782 s, 1798 vs
	1953 vs		
	1925 s		
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1520 s	1533 s	1529 s

Fig. 1. IR-Absorptionen (cm^{-1}) von Ia–Ic (Hostafion).

Die Umsetzung von Ib und Ic mit HCl in Benzol führt in quantitativer, für die Carbamoylgruppierung charakteristischer Reaktion [4] zu Tricarbonylchlorocyclopentadienyl-Komplexen:



Literatur

- 1 W. Beck, W. Danzer und G. Thiel, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 625.
- 2 T. Inglis, M. Kilner und T. Heynoldson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 774; R. Aumann, K. Fröhlich und H. Ring, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 309.
- 3 M. Kilner und C. Midcaif, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 292.
- 4 R.J. Angelici, *Accounts Chem. Res.*, **5** (1972) 335.