

Preliminary communication

REAKTIONEN AN KOORDINIERTEN ISOCYANIDEN

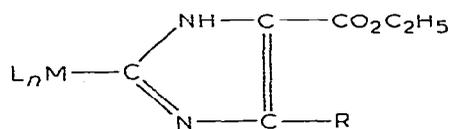
I. ADDITION VON CH-ACIDEN VERBINDUNGEN AN KATIONISCHE ISO-  
 NITRILKOMPLEXE: SYNTHESE VON  $\alpha$ -METALLIERTEN ENAMINEN

WOLF PETER FEHLHAMMER\*, KLAUS BARTEL und HEINZ SCHMIDT  
*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, München (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 28. Juli 1975)

Summary

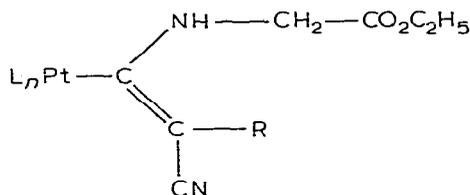
Active methylene groups in compounds such as malodinitrile, methyl cyanoacetate, and ethyl acetylacetate add under mild conditions to various isocyanides coordinated to palladium(II) and platinum(II) to give *C-monohapto*-vinyl complexes of the type  $L_nM-C(NHR')=CR^2R^3$ .

Nitrile mit elektronenanziehenden Resten wie  $CF_3CN$  reagieren mit den kationischen Palladium(II)- und Platin(II)-Isocyanessigesterkomplexen  $[\{(C_6H_5)_3P\}_2M(Cl)CNCH_2CO_2C_2H_5]BF_4$  ( $M = Pd^{II}$  (Ia),  $Pt^{II}$  (Ib)) unter Basenkatalyse glatt zu Cycloadditionsprodukten des Typs II [1].



(II)

(IIa)  $M = Pt, R = CH_2CN$



(IIIa)  $R = CN$

(IIIb)  $R = CO_2CH_3$

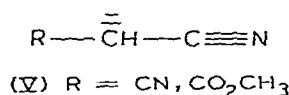
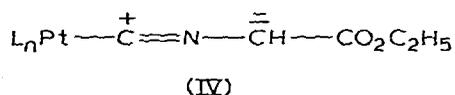
Entsprechend sollte mit Malodinitril der Imidazol-2-ato-Komplex IIa erhalten werden.

Im IR-Spektrum des Reaktionsprodukts ist zwar erwartungsgemäß die starke  $\nu(NC)$ -Absorption des Isonitrilkomplexes Ib bei  $2266\text{ cm}^{-1}$  verschwunden und eine neue Bande bei  $3315\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(NH)$ ] aufgetaucht. Eine Formulierung IIa kann jedoch weder das Auftreten zweier  $\nu(CN)$ -Nitrilabsorptionen, noch

deren langwellige Lage bei 2196 und 2178  $\text{sst cm}^{-1}$  erklären. Ähnlich niedrige Frequenzen sind vielmehr typisch für Nitrilfunktionen in Konjugation mit C=C-Doppelbindungen [2]. Umgekehrt erscheint die  $\nu(\text{CO})$ -Ester im Vergleich zum Ausgangskomplex I fast unverändert bei 1746  $\text{sst cm}^{-1}$ , was gegen ihre Konjugation und damit ebenfalls gegen IIa spricht.

Voll im Einklang mit sämtlichen spektroskopischen Befunden steht demgegenüber Strukturvorschlag IIIa mit zwei intakten Nitrilgruppen. [IIIa +  $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ext. TMS):  $\tau$  2.40, 2.66 (m,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $31\text{H}^*$ ); 4.83 (s,  $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4H); 5.76 (d,  $\text{CH}_2$ , 2H); 6.16 (q,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 2H); 8.90 (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 3H) ppm]. Eine weitere Stütze für die Enaminstruktur III erwächst aus der Umsetzung von Ib mit Cyanessigsäuremethylester. Nach den IR-Spektren bleibt auch hier die Nitrilgruppe erhalten. Neben der wiederum langwellig verschobenen Nitrilabsorption ( $\nu(\text{CN})$  2186  $\text{cm}^{-1}$ ) ist für IIIb insbesondere das gleichzeitige Auftreten einer hohen und einer tiefen  $\nu(\text{CO})$ -Esterschwingung bei 1751 ( $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) bzw. 1646 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ )  $\text{cm}^{-1}$  charakteristisch.

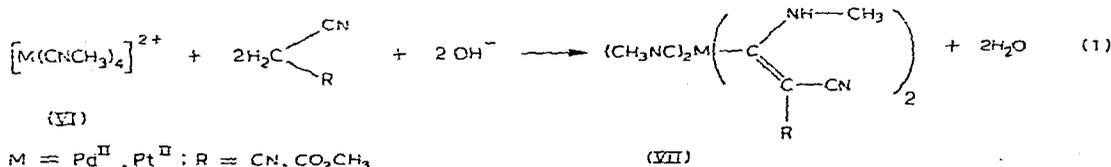
Die 1/1-Addition CH-acider Verbindungen an freie wie koordinierte Isonitrile ist an sich recht ungewöhnlich [3] (vgl. jedoch [3a]), so dass ihr hier beobachteter glatter Verlauf unter milden Bedingungen ( $20^\circ$ , 1 h) und in sehr hohen Ausbeuten ( $> 90\%$ ) überrascht. Beide Reaktionspartner besitzen aktivierte Methylengruppen und werden im basischen Milieu ( $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  i.Ü.) mehr oder weniger weitgehend zu den Carbanionen IV bzw. V deprotoniert. Dass hier von lediglich V zum Zug kommt und sich nucleophil an den positivierten Isonitrilkohlenstoff in I und IV addiert, spiegelt wohl in erster Linie die ausserordentliche Aktivierung wider, die die Isocyangruppe durch Koordination an



Platin(II) erfährt; auf der anderen Seite wird die konkurrierende Bildung von II allein schon dadurch in den Hintergrund gedrängt, dass die zum carbanionischen Zentrum  $\alpha$ -ständige Nitrilgruppe in V als elektrophiler Reaktionspartner für die deprotonierte Isocyanessigesterspezies V ausscheidet.

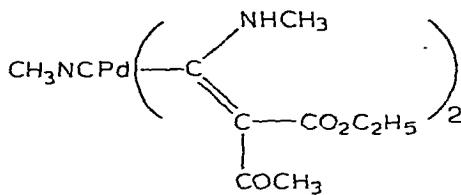
Ausschliesslich 1,2-Addition der Carbanionen V über die metall-aktivierte Isocyangruppe erfolgt auch an die entsprechenden Platin(II)-Komplexe des Benzyl- und Methylisocyanids, wobei letzterem als nichtfunktionellem Isonitril nur diese Reaktionsmöglichkeit bleibt (IX, X).

Die gleichen Reaktionen lassen sich besonders einfach in wässriger Lösung führen, indem man zur Metallsalzlösung überschüssiges Methylisocyanid fügt und, ohne die gebildeten dikationischen Isonitrilkomplexe VI zu isolieren, mit der berechneten Menge  $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})\text{R}$  in NaOH versetzt (Gl. 1).



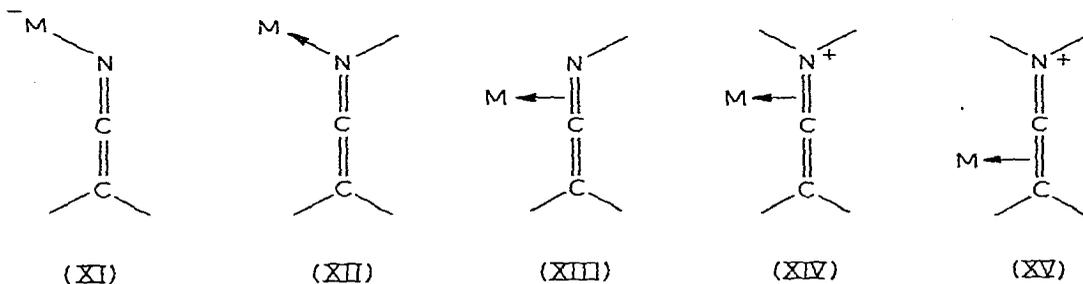
\*Das Signal der N-H-Protonen liegt vermutlich unter dem der aromatischen Protonen.

Schon nach wenigen Minuten beginnen sich dann gelbe bzw. farblose Kristallblättchen auszuscheiden. Farblose, schuppenförmige Kristalle, denen nach der Analyse die Formel VIII zukommt [VIII: Gef.: C, 44.67; H, 5.68; N, 8.61.  $C_{18}H_{27}N_3O_6Pd$  ber.: C, 44.32, H, 5.58; N, 8.61%; Mol. Gew. 487.8], resultieren aus VI und Acetessigsäureäthylester.



(VIII)

Komplexe vom Typ III bzw. VII, die auch als Carboxamidokomplex-Analoga (Ersatz von =O durch =C(CN)R, vgl. [4]) aufzufassen sind, wurden kürzlich bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Chlorenaminen mit Metallcarbonylanionen erhalten [5] und treten vermutlich als Zwischenstufen in der Reaktion {Metallcarbonylhydrid + Inamin} auf [6]. Weiter stehen die hier diskutierten carbanionischen Komplexliganden in enger Beziehung zu den Keteniminato- (XI) [7], Ketenimin- (XII) [8], (XIII) [9] und Ketenimmoniumliganden (XIV, XV) [5, 10].



(XI)

(XII)

(XIII)

(XIV)

(XV)

## Experimentelles

Zu 1 mMol  $[(C_6H_5)_3P]_2Pt(Cl)CNR]BF_4$  ( $R = CH_2CO_2C_2H_5, CH_2C_6H_5, CH_3$ ) in 5-10 ml Methylenchlorid werden 0.11 g (1 mMol) Triäthylamin und 1.1 mMol  $CH_2(CN)R$  ( $R = CN, CO_2CH_3$ ) zugegeben. Nach 1 Tag versetzt man tropfenweise mit Äther. Der jeweils farblose bis blassgelbe Niederschlag wird aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert. Ausbeuten > 90%.

$IIIa + 2CH_2Cl_2$ . Blassgelbe Kristalle, Fp. 275 °C (Zers.). Analyse Gef.: C, 49.51, H, 3.89, N, 4.08; Mol. Gew. 1113 (osmometr.).  $C_{46}H_{42}Cl_5N_3O_2P_2Pt$  ber.: C, 50.08; H, 3.84; N, 3.81%; Mol. Gew. 1103.2.

$[(C_6H_5)_3P]_2Pt(Cl)\{C(NHCH_2C_6H_5)=C(CN)_2\}$  (IX). Fp. 235 °C (Zers.). IR (KBr) 3320 s [ $\nu(NH)$ ]; 2201, 2182 st [ $\nu(CN)$ ]; 1530 sch, 1520 sst [ $\nu(C=C=N)$ ]; 310 s-m  $cm^{-1}$  [ $\nu(PtCl)$ ]. Analyse Gef.: C, 59.70; H, 4.10; N, 4.78. Mol. Gew. 944 (osmometr.).  $C_{47}H_{37}ClN_3P_2Pt$  ber.: C, 60.23; H, 4.05; N, 4.48%; Mol. Gew. 937.3.

$[(C_6H_5)_3P]_2Pt(Cl)\{C(NHCH_3)=C(CN)CO_2CH_3\}$  (X). Fp. 290 °C. IR (KBr)

3238 ss [ $\nu(\text{NH})$ ]; 2186 m-st [ $\nu(\text{CN})$ ]; 1662 sch, 1643 st [ $\nu(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ ]; 1558 st [ $\nu(\text{C}=\text{C}^{\equiv}\text{N})$ ]. Analyse Gef.: C, 55.91; H, 3.90; N, 3.10; Mol. Gew. 891.  $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$  ber.: C, 56.41; H, 4.17; N, 3.13%; Mol. Gew. 894.3.

## Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Beck für die grosszügige Bereitstellung von Institutsmitteln und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 W.P. Fehlhammer, K. Bartel und W. Petri, *J. Organometal. Chem.*, **87** (1975) C34.
- 2 *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Aldrich Chemical Company, Inc., 1970.
- 3 T. Saegusa und Y. Ito in I. Ugi (Ed.), *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York, 1971.
- 3a T. Saegusa, Y. Ito, H. Kinoishita und S. Tomita, *J. Org. Chem.*, **36** (1971) 3316; Y. Ito, T. Konoika und T. Saegusa, *J. Organometal. Chem.*, **85** (1975) 395; Y. Yamamoto, K. Aoki und H. Yamazaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 2647.
- 4 H. Köhler, B. Eichler und R. Salewski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **379** (1970) 183.
- 5 R.B. King und K.C. Hodges, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 2702.
- 6 W. Beck und H. Brix, unveröffentlicht.
- 7 W. Beck, K. Schorpp, C. Oetker, R. Schlodder und H.S. Smedal, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 2144.
- 8 R. Aumann und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, **101** (1968) 954; C.G. Kreiter, persönl. Mitteilung.
- 9 D.J. Yarrow, J.A. Ibers, Y. Tatsuno und S. Otsuka, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 8590.
- 10 R.B. King und M.S. Saran, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1018.