

Preliminary communication

METALLKOMPLEXE MIT MEHRFUNKTIONELLEN ISOCYANIDEN

II*. EIN METALLORGANISCHES NITRILYLID: [3+2]-CYCLOADDITIONEN AN $[\{(C_6H_5)_3P\}_2Pt(Cl)CNCH_2CO_2C_2H_5]BF_4$

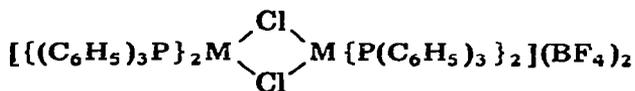
WOLF PETER FEHLHAMMER, KLAUS BARTEL und WOLFGANG PETRI
Institut für Anorganische Chemie der Universität München, München (B.R.D.)
 (Eingegangen den 17. Januar 1975)

Summary

Various heterocyclic carbene and carbanion complexes of platinum(II) containing C(2)-bonded oxazolines (oxazolidinylidenes), oxazoles, pyrrolines, pyrroles, and imidazoles (imidazolinyliidenes) are readily prepared in high yields by reaction of $[\{(C_6H_5)_3P\}_2Pt(Cl)CNCH_2CO_2C_2H_5]BF_4$ with the respective 1,3-dipolarophiles.

Reaktionen am koordinierten Isocyanidliganden sind bisher fast ausschliesslich auf die Bildung von Carbenkomplexen beschränkt. Bei Verwendung geeigneter mehrfunktioneller Isocyanide sollten sich neue Synthesemöglichkeiten eröffnen. Isocyanessigsäureäthylester $C\equiv NCH_2CO_2C_2H_5$ (I), in dem drei reaktive Zentren (Isocyan-, Methylene- und Estergruppe) unmittelbar benachbart sind, erwies sich in Verbindung mit Platin(II) als der erwartet vielseitige Reaktionspartner.

Komplexverbindungen von I wie $J_2Pd(CNCH_2CO_2C_2H_5)_2$, $[Pt(CNCH_2CO_2C_2H_5)_4][PtCl_4]$, $Cl_2Pt(CNCH_2CO_2C_2H_5)_2$, $(C_6H_5)_3PCu(Cl)CNCH_2CO_2C_2H_5$ und $M(CO)_5CNCH_2CO_2C_2H_5$ ($M = Cr, W$) sind nach bekannten Methoden aus den Metallsalzen, $(C_6H_5)_3PCuCl$ und $M(CO)_5THF$ über Additions- bzw. Substitutions-schritte zugänglich. Die Titelverbindung $[\{(C_6H_5)_3P\}_2Pt(Cl)CNCH_2CO_2C_2H_5]BF_4$ (II) sowie der analoge Palladium(II)-Komplex wurde durch Spaltung der Chlorbrücken in

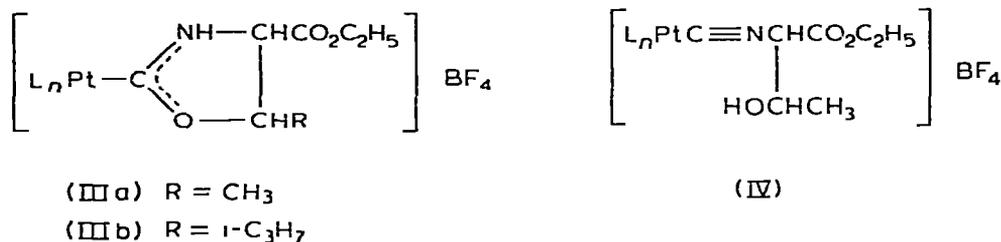


($M = Pd, Pt$)**

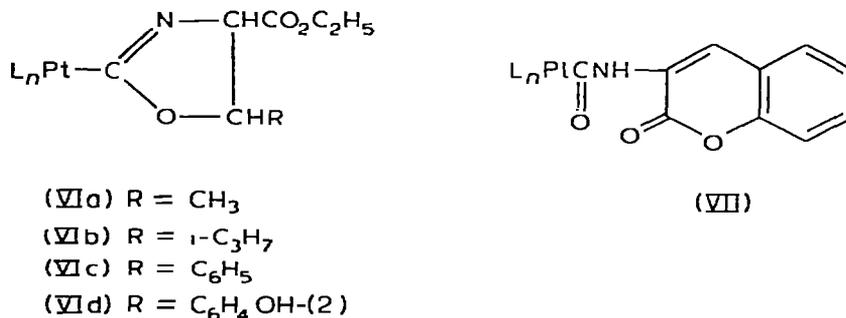
* I. Mitteilung s. Ref. 2.

** Synthetisiert aus $[\{(C_6H_5)_3P\}_2PtCl_2]$ und $(C_2H_5)_3O^+BF_4^-$. Vgl. Ref. 1.

mit zwei Äquivalenten I in sehr guten Ausbeuten erhalten. Fügt man zu einer CH_2Cl_2 -Lösung von II Triäthylamin und Acetaldehyd im Verhältnis 1/1/1 zu, so lässt sich nach wenigen Stunden mit Äther ein farbloses Produkt fällen, das nach dem IR-Spektrum keine Isocyanogruppe mehr enthält. Die charakteristischen Banden bei 3227s, 1742st, 1543m und 1100-1000st cm^{-1} ordnen wir den NH-, CO(Ester)-, *antisym-O-C-N*- sowie BF-Valenzschwingungen eines Komplexes IIIa zu, der zu VIa deprotoniert werden kann. Es erscheint naheliegend, einen Reaktionsverlauf über eine β -Hydroxyisocyanid-Zwischenstufe IV anzunehmen,



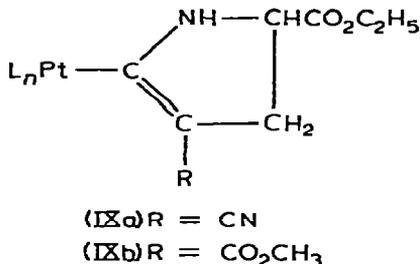
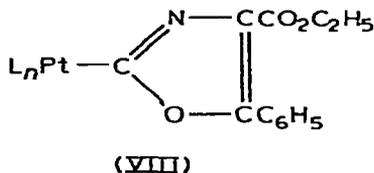
die aus der Addition der in geringer Stationärkonzentration vorhandenen Carbanionen V an die Carbonylgruppe des Aldehyds und anschließender Protonierung resultiert. Komplexe vom Typ IV unterliegen aber, wie wir gezeigt haben [2], einer sofortigen Cyclisierung (IV → IIIa). Die mit Pivalaldehyd analog geführte Reaktion liefert ein Gemisch carbenoider und carbanionischer Oxazolinkomplexe



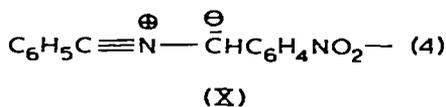
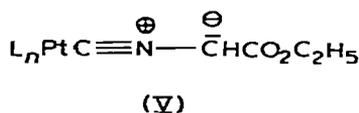
(IIIb und VIb), das durch fraktionierte Kristallisation gut trennbar ist. Mit Benzaldehyd in THF wird ausschliesslich VIc erhalten. Einen überraschenden Verlauf nimmt die Umsetzung von II mit Salicylaldehyd: das vermutliche Primärprodukt VI d erleidet electrocyclische Ringöffnung zum Carbamoylkomplex VII, dessen Estergruppe zudem eine intramolekulare Umesterung zum Lacton erfahren hat. Ein C-koordinierter Oxazolinkomplex VIII entsteht aus II und Benzoylchlorid.

Als reaktionsfreudig erweist sich II auch gegenüber den aktivierten Doppelbindungen in Acrylnitril und Acrylsäuremethylester, die unter Bildung von Δ^2 -Pyrrolinderivaten (IX) [(IXa) IR(KBr): 3384m (ν (NH)), 2169st (ν (CN)), 1719st (ν (CO)), 1513 m (ν (C=C-N)). ¹H-NMR (CDCl₃, int. TMS): τ 2.25, 2.60 (m, P(C₆H₅)₃, 31H*); 5.95 (q, CH₂CH₃, 2H); 7.03 (t, >CH, 1H); 8.25 (m, CH₂, 2H);

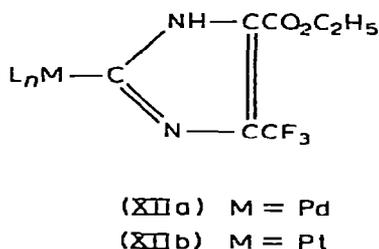
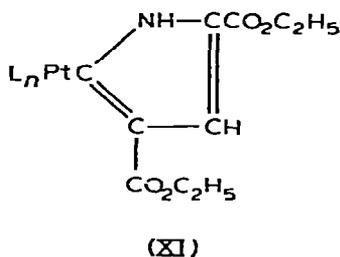
*Das Signal der N-H-Protonen ist vermutlich durch das der aromatischen Protonen verdeckt.



8.82 (t, CH₂CH₃, 3H) ppm] aufgenommen werden. Soweit entspricht das Reaktionsverhalten von II bzw. V in vieler Hinsicht dem des freien Isonitrils I unter Basen- [3] und Cu₂O-Katalyse [4]. Andererseits macht eine Gegenüberstellung der Oktettformeln V und X die enge Beziehung deutlich, die zwischen



dem deprotonierten Isocyanessigester-Komplex und dem 1,3-Dipol "Nitrilylid" [5] besteht. So geht V wie X auch mit den Dipolarophilen Propiolsäureäthylester, Trifluoracetonitril und CS-Doppelbindungen bereitwillig Cycloadditionen ein, die zu Pyrrol- (XI) und reversibel protonierbaren Imidazolkomplexen (XII) [XIIb



Ausbeute 90%. IR(KBr): 3320s ($\nu(\text{NH})$), 1725, 1675m ($\nu(\text{CO})$), 1573m ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1185, 1148st ($\nu(\text{CF}_3)$) cm^{-1}] mit Platin-Kohlenstoffbindung führen. Die CO₂⁻- und CS₂-Addukte bedürfen noch weiterer Klärung.

Dank

Unser Dank gilt Herrn Professor R. Huisgen für wertvolle Diskussionen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W. Beck und K. v. Werner, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2903.
- 2 K. Bartel und W.P. Fehlhammer, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 588; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 13 (1974) 599.
- 3 U. Schöllkopf und P.-H. Porsch, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 3382 und dort zit. Lit.
- 4 T. Saegusa, Y. Ito, H. Kinoshita und S. Tomita, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 3316.
- 5 K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab und H.J. Sturm, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1305 und dort zit. Lit.