

### Preliminary communication

## INSERTIONSREAKTIONEN VON CARBONYLBIS( $\eta$ -CYCLOPENTADIENYL)HYDRIDONIÖB MIT HETEROALLENEN

G.E. HERBERICH\* und H. MAYER

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen (Bundesrepublik Deutschland)*

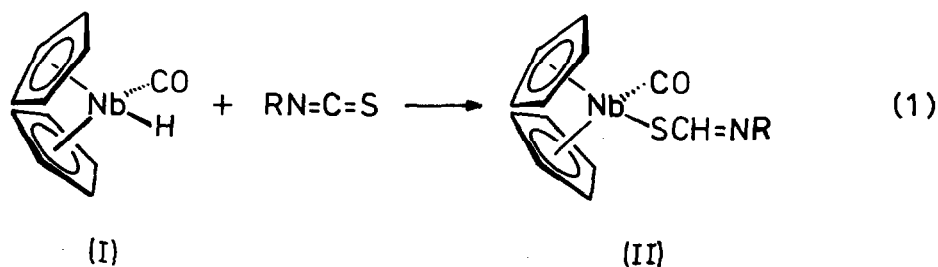
(Eingegangen den 14. Januar 1987)

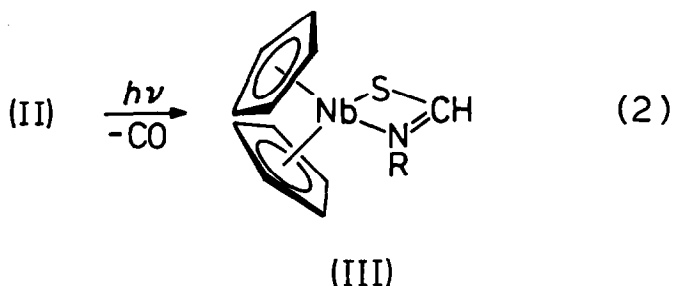
### Summary

Carbonylbis( $\eta$ -cyclopentadienyl)hydridoniobium,  $\text{Cp}_2\text{NbH}(\text{CO})$  (I) reacts with various heteroallenes such as *p*-tolyl isothiocyanate, diphenyl ketene, diphenylvinyl-*N-p*-tolyl ketene-imine, and *p*-tolyl isocyanate to give insertion products.

Insertionsreaktionen von Carbonylbis( $\eta$ -cyclopentadienyl)hydridoniobium,  $\text{Cp}_2\text{NbH}(\text{CO})$  (I) [1,2] und anderen Niobocen- oder Tantalocenhydrid-Verbindungen sind bisher wenig untersucht [3]. Das Carbonylhydrid I inseriert aktivierte Acetylene zu  $\eta^1$ -Alkenyl-Komplexen [4] und reagiert mit Ketonen zu empfindlichen, bisher nicht isolierten Alkoxy-Komplexen [5].  $[\text{Cp}_2\text{TaH}_2(\text{CO})]^+$  und seine *C*-Alkyl-Derivate ergeben mit Ketonen isolierbare kationische Alkoxy-Verbindungen [6]. Ferner reagiert Niobocentrihydrid  $\text{Cp}_2\text{NbH}_3$  mit Thioketonen zu Produkten mit einer ( $\eta^2$ -*C,S*-Thioketen)(thioenolato)-Struktur [7].

Wir berichten hier kurz, dass Carbonylbis( $\eta$ -cyclopentadienyl)hydridoniob (I) mit verschiedensten Heteroallen wie Ketonen, Ketenimininen, Isocyanaten, Isothiocyanaten und Carbodiimiden in glatter Reaktion Insertionsprodukte liefert. So reagiert *p*-Tolylisothiocyanat mit I in toluolischer Lösung bei Raumtemperatur





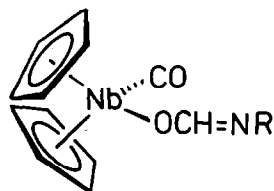
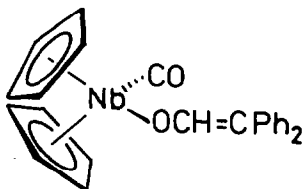
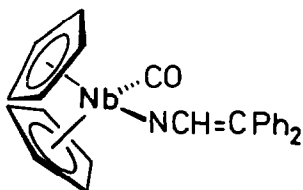
gemäss Gl. 1 rasch zum Thioformamido-Komplex II. Wir nehmen für II eine *trans*-Anordnung der Substituenten an der C–N-Doppelbindung an; ein Beweis hierfür steht noch aus. II spaltet bei Bestrahlung gemäss Gl. 2 Kohlenmonoxid ab und bildet glatt die Vierringverbindung III.

Als weitere Beispiele nennen wir die Insertionsprodukte IV–VI, die aus den Umsetzungen des Carbonylhydrids I mit *N-p*-Tolyldiphenylketenimin [8], Diphenylketen und *p*-Tolylisocyanat isoliert werden können.

#### Experimentelles

Alle Versuche wurde mithilfe der üblichen Schlenktechnik unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Toluol wurde über Natrium, Hexan über K/Na-Legierung getrocknet und von Sauerstoff-Spuren befreit.

*Carbonylbis(η-cyclopentadienyl)(N-p-tolythioformamido-S)niob (II)*. Man löst 142 mg (0.56 mmol)  $\text{Cp}_2\text{NbH}(\text{CO})$  (I) in 5 ml Toluol und versetzt bei Raumtemperatur mit 90 mg (0.60 mmol) *p*-Tolylisothiocyanat. Nach einigen Sekunden flockt ein grauer Niederschlag aus. Die Fällung wird durch Zugabe von 20 ml Hexan vervollständig. Man filtriert das Produkt unter Lichtausschluss ab, wäscht mit 10 ml Hexan, trocknet im Hochvakuum und erhält so 200 mg (0.50 mmol; 89%) mässig luftempfindliche, aber sehr lichtempfindliche graue Plättchen von II; Zers. 157°C. Gef.: C, 56.86; H, 4.52.  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NbNOS}$  ber.: C, 56.74; H, 4.58%. Massenspektrum (70 eV):  $m/e$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) 373 (93;  $M^+ - \text{CO}$ ), 256 (100;  $\text{Cp}_2\text{NbSH}^+$ ), 224 (37;  $\text{Cp}_2\text{NbH}^+$ ), 223 (49,  $\text{NbCp}_2^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\delta(^1\text{H})$ (ppm), 80 MHz, gg. int. TMS,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 9.01 s (=CH), 6.98 m (Ar, AA'BB'), 4.84 s (Cp), 2.19 s (Me).  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ( $\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)( $J(\text{C-H})$ (Hz)), 67.88 (MHz, gg. int. TMS,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 171.8 d ( $^1J$  165.3) (=CH), 153.0 s (Ar), 132.9 s (Ar), 129.9 dm (Ar, überlagert von Lösungsmittelsignal), 120.8 dm ( $^1J$  157.0) (Ar), 95.2 dm ( $^1J$  178.4) (Cp), 20.9 q ( $^1J$



125.3) (Me), Signal der CO-Gruppe nicht beobachtet. IR (Toluol, gemessen gg. Polystyrol):  $1922\text{ cm}^{-1}$ .

*Bis(η-cyclopentadienyl)(N-p-tolylthioformamido-S,N)niob (III)*. Man suspendiert 820 mg (2.09 mmol) des Thioformamido-Komplexes (II) in 20 ml Toluol und bestrahlt 6 h unter gelegentlichem Schütteln. Danach liegt eine homogene violette Lösung vor. Man versetzt mit 40 ml Hexan und lagert die Lösung 4 Tage bei  $-70^\circ\text{C}$ . Danach wird von den abgeschiedenen Kristallen dekantiert. Waschen mit 10 ml Toluol/Hexan (1/1), dann mit 10 ml Hexan und Trocknen im Hochvakuum ergibt 520 mg (1.39 mmol; 67%) luftempfindliche, violette Mikrokristalle von III; Zers.  $135\text{--}138^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 57.91; H, 4.86.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{NbNS}$  ber.: C, 57.70; H, 4.96%. Massenspektrum (70 eV):  $m/e$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) 373 (88;  $M^+$ ), 256 (100;  $\text{Cp}_2\text{NbSH}^+$ ), 224 (72;  $\text{Cp}_2\text{NbH}^+$ ), 223 (73,  $\text{NbCp}_2^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\delta(^1\text{H})$ (ppm), 80 MHz, gg. int. TMS,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 8.43 s (=CH), 6.89 m (Ar), 6.68 m (Ar), 4.89 s (Cp), 2.14 s (Me).

*Carbonylbis(η-cyclopentadienyl)[N-(2,2-diphenylvinyl)-N-p-tolylamino]niob (IV)*. Schwarzgrüne, luftempfindliche Quader, Zers.  $146\text{--}148^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 71.72; H, 5.16.  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{NbNO}$  ber.: C, 71.78; H, 5.27%. Massenspektrum (70 eV):  $m/e$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) 507 (91;  $M^+ - \text{CO}$ ), 441 (4;  $507 - \text{C}_5\text{H}_6$ ), 340 (12;  $507 - \text{Ph}_2\text{CH}$ ), 224 (64;  $\text{Cp}_2\text{NbH}^+$ ), 223 (100;  $\text{NbCp}_2^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\delta(^1\text{H})$ (ppm), 80 MHz, gg. int. TMS,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 6.9–7.7 m (Ar), 6.67 s (=CH), 6.44 m (Ar), 4.59 s (Cp), 2.31 s (Me). IR (Toluol, gemessen gg. Polystyrol):  $1922\text{ cm}^{-1}$ .

*Carbonylbis(η-cyclopentadienyl)(2,2-diphenylvinyloxy)niob (V)*. Schwarzgrünes, luftempfindliches Kristallpulver, Zers.  $156^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 67.07; H, 4.86.  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NbO}_2$  ber.: C, 67.27; H, 4.74%. Massenspektrum (70 eV):  $m/e$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) 434 (22; ?), 416 (29;  $M^+ - \text{CO}$ ), 358 (22; ?), 252 (65;  $\text{Cp}_2\text{NbOCH}^+$ ), 251 (31;  $\text{Cp}_2\text{NbCO}^+$ ), 240 (28;  $\text{Cp}_2\text{NbOH}^+$ ), 224 (86;  $\text{Cp}_2\text{NbH}^+$ ), 223 (100;  $\text{NbCp}_2^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\delta(^1\text{H})$ (ppm), 80 MHz, gg. int. TMS,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 7.0–7.8 m (Ar), 6.91 s (=CH), 4.75 s (Cp). IR (Toluol, gemessen gg. Polystyrol):  $1906\text{ cm}^{-1}$ .

*Carbonylbis(η-cyclopentadienyl)(N-p-tolylformamido-O)niob (VI)*. Tannengrüne, luftempfindliche Nadeln, Zers.  $138^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 59.18; H, 4.72.  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NbNO}_2$  ber.: C, 59.23; H, 4.71%. Massenspektrum (70 eV):  $m/e$  ( $I_{\text{rel.}}$ ) 357 (50;  $M^+ - \text{CO}$ ), 240 (100;  $\text{Cp}_2\text{NbOH}^+$ ), 224 (68;  $\text{Cp}_2\text{NbH}^+$ ), 223 (32;  $\text{NbCp}_2^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\delta(^1\text{H})$ (ppm), 80 MHz, gg. int. TMS,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 8.29 s (=CH), 7.05 m, 6.69 m (Ar, AA'BB'), 4.89 s (Cp), 2.20 s (Me). IR (Toluol, gemessen gg. Polystyrol):  $1911\text{ cm}^{-1}$ .

**Dank.** Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Förderung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 F.N. Tebbe und G.W. Parshall, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 3793.
- 2 D.F. Foust, R.D. Rogers, M.D. Rausch und J.L. Atwood, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5646.
- 3 J.A. Labinger, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Bd.3, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 705.
- 4 J. Amaudrut, J.-C. Leblanc, C. Moïse und J. Sala-Pala, J. Organomet. Chem., 295 (1985) 167.
- 5 K.H. Komadina und J.A. Labinger, J. Organomet. Chem., 155 (1978) C25.
- 6 J.-F. Reynoud, J.-F. Leboeuf, J.-C. Leblanc und C. Moïse, Organometallics, 5 (1986) 1863.
- 7 K. Seitz und U. Behrens, J. Organomet. Chem., 294 (1985) C9.
- 8 H.J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, Liebigs Ann. Chem., 718 (1968) 24.