

den der Geometrie ist in der koordinativ stark ungesättigten 14e-Verbindung (4) eine β -H-Abstraktion ($C_\beta-H$) vom Indenylgerüst nicht möglich; es wird so eine γ -H-Abstraktion von einer Methylgruppe der *tert*-Butylgruppe erzwungen. Dies ist die erste beobachtete γ -H-Abstraktion durch ein C_α -Atom derselben Alkylgruppe^[8]. Ob es sich bei dieser „ γ,α -Wasserstoffverschiebung“ tatsächlich um eine oxidative $C_\gamma-H$ -Addition an das Ta-Atom, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung von $C_\alpha-H$ ^[8] oder um eine über einen Vierzentren-Übergangszustand verlaufende Reaktion (siehe α -H-Abstraktion in $ClTa(CH_2CMe_3)_4$ ^[1d]) handelt, bleibt zu untersuchen.

Die Wasserstoffverschiebung führt zu einer Ringerweiterung des Tantalacyclobutans, wobei (5) mit dem weniger gespannten Tantalacyclohexan in der Bootkonformation entsteht. In (5) ist die neue CH-Bindung (gestrichelt) immer noch nahe am Metallzentrum, so daß die γ -H-Abstraktion und Ringerweiterung reversibel sein sollten.

(5) kann in mehreren Konformationen vorliegen. Nach Dreiding-Modellen ist die „schiefe“ Bootform (Tabelle 1) die einzige Konformation, die die energetisch günstige Koordinierung der Doppelbindung der Indenylgruppe parallel zur Cp-Gruppe^[6a] ermöglicht, und in der ein Diederwinkel zwischen C_e-H^4 und C_d-H^5 von ca. 90° vorhanden ist; dies ist notwendig, da $J_{H^4H^5} \approx 0$ (Tabelle 1). (5) sollte also bei Raumtemperatur in Lösung in dieser Konformation vorliegen.

Die Möglichkeit der Umkehrung der γ -H-Abstraktion zeigt sich bei der Umsetzung von (5) mit Ethylen in Toluol bei 70°C: Innerhalb von 3 h entsteht durch Einbau einer C_2H_4 -Einheit Ethylen das Tantalonorbornan-Derivat (6) (Schema 1). Die bemerkenswerteste Änderung im 1H -NMR-Spektrum bei der Umwandlung von (5) in (6) ist das Wiederauftreten des Singulets der *tert*-Butylgruppe ($\delta = 1.04$). Da $J_{H^1H^2} = 0$ (Tabelle 1), muß die *tert*-Butylgruppe – in Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus – *endo*-ständig sein. Wird (5) mit C_2D_4 umgesetzt, so tritt bei dessen Einbau kein H/D-Austausch auf: Im 1H -NMR-Spektrum des Tetradeuterio-Derivats von (6) sind lediglich die Signale von H^1 , H^2 , H^3 und H^4 und die Kopplungskonstanten, die von diesen herrühren, verschwunden.

Die Umwandlungen (2)→(5) und (5)→(6) verlaufen stereospezifisch und quantitativ. Sie verdeutlichen das Potential, das Organotantal-Komplexe für CC-Verknüpfungen und Wasserstoffverschiebungen bei Umlagerungen komplexer, ungesättigter Kohlenwasserstoffe haben.

Arbeitsvorschrift

(2): 360 mg (2.6 mmol) festes NaC_9H_7 wurden innerhalb von 1 h unter Rühren zu einer Lösung von 1.00 g (2.6 mmol) (1) in 20 mL C_6D_6 bei 6–10°C gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur (30 min) und Abfiltrieren von ausgefallenem NaCl wurde die Lösung durch partielle Verdampfung von C_6D_6 eingengt. 1H -NMR-spektroskopisch war fast quantitativ (2) entstanden, und nur geringe Mengen (1) und (3) waren vorhanden.

(3): 100 mg (0.72 mmol) festes NaC_9H_7 wurden unter Rühren zu einer Lösung von 70 mg (0.18 mmol) (1) in 4 mL C_6D_6 gegeben. Nach 1 h wurde ausgefallenes NaCl und überschüssiges NaC_9H_7 abfiltriert. Das 1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigt, daß (1) quantitativ zu (3) umgesetzt wurde. Abdampfen von C_6D_6 ergab ein braunes Öl, das nicht kristallisiert.

(5): Ein Teil der rohen Lösung von (2) wurde 3 d bei Raumtemperatur stehengelassen. 1H -NMR-spektroskopisch hatte sich (2) vollständig in (5) umgewandelt. Das nach Abdampfen von C_6D_6 erhaltene braune Öl wurde in

n-Hexan gelöst. Die Lösung wurde mit Aktivkohle versetzt; es wurde 1 h gerührt und dann filtriert. Nach Konzentrieren der Lösung und Kühlen auf –20°C wurden bräunlich-purpurfarbene Nadeln von (5) erhalten.

(6): Eine Lösung von 1.5 g (3.2 mmol) (5) in 150 mL Toluol wurde auf 70°C unter einem Ethylen-Druck von 0.3 bar erwärmt; dabei änderte sich die Farbe langsam von braun nach rot. Nach 3 h wurde die Lösung auf 20 mL konzentriert, und 35 mL Hexan sowie Aktivkohle wurden zugegeben. Rühren und Filtrieren ergab eine klare rote Lösung; Verdampfen der Solventien führte zu (6) als rotem Öl, das nach Umkristallisation aus Hexan einen analysenreinen Feststoff ergab.

Eingegangen am 8. Januar,
in gekürzter Fassung am 3. September 1981 [Z 887]

- [1] a) R. R. Schrock, S. J. McLain, J. Sancho, *Pure Appl. Chem.* 52, 729 (1980); b) P. R. Sharp, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* 171, 43 (1979); c) J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. R. Missert, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4515 (1980); d) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* 12, 98 (1979).
- [2] A. J. Hart-Davis, R. J. Mawby, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2403; P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart, P. Woodward, *Angew. Chem.* 89, 671 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 648 (1977).
- [3] Eines der Signale von C_d und C_i in (2) wird von den C_6D_6 -Signalen verdeckt.
- [4] a) F. H. Köhler, *Chem. Ber.* 107, 570 (1974); b) G. A. Taylor, P. E. Rakita, *Org. Magn. Reson.* 6, 644 (1974).
- [5] Die unterschiedlichen Liganden in (2) und (3) *trans* zu C_a und C_c des Allylteils des Indenylliganden verursachen eine Lokalisierung der π -Elektronendichte zwischen C_a und C_b oder C_b und C_c , was sich insbesondere an den ^{13}C -NMR-Daten zeigt (siehe Text).
- [6] a) Dies Verhältnis unterscheidet sich von dem, das bei der Umsetzung von (1) mit C_2H_4 erhalten wird. 4,4-Dimethyl-1-penten: *trans*-4,4-Dimethyl-2-penten = 0.97:0.03 (S. J. McLain, C. B. Wood, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4558 (1979)); b) es gelang uns nicht, die entstandenen Ta-Komplexe zu charakterisieren, da sie schwer löslich sind, und ihre NMR-Spektren breite Linien zeigen (wahrscheinlich aufgrund der Bildung paramagnetischer Verbindungen).
- [7] a) *exo*- und *endo*-Indenyl ist in Analogie zu *exo*- und *endo*-Allyl definiert: B. E. R. Schilling, R. Hoffman, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 592 (1979). – b) Nach der Röntgen-Strukturanalyse des pseudo-tetragonal-pyramidalen Komplexes $(\eta^5-C_5H_7)(\eta^3-C_3H_5)W(CO)_2$ liegt ein Diederwinkel von 26° zwischen dem allylischen Teil (C_a , C_b , C_c) und dem aromatischen Ring des *exo*-koordinierten η^3 -Indenylrests vor. Eine *endo*-Koordinierung des $\eta^3-C_3H_5$ -Liganden wird verhindert, da sich dann die sechsgliedrigen Ringe von $\eta^3-C_5H_7$ und $\eta^3-C_3H_5$ extrem nahe kämen (J. A. N. Nesmeyanov, N. A. Ustyynyuk, L. G. Makarova, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, S. Andrae, Yu. A. Ustyynyuk, S. G. Malyugina, *J. Organomet. Chem.* 159, 189 (1978)). Eine *endo*-Koordinierung des $\eta^3-C_3H_5$ -Liganden wäre jedoch möglich, falls – wie es bei (2) der Fall ist – η^5 -Cp den Platz von $\eta^5-C_5H_7$ einnähme. – c) Im *exo*-Neopentyliden zeigt die *tert*-Butylgruppe vom Cp-Fragment weg; im *endo*-Neopentyliden ist die *tert*-Butylgruppe zum Cp-Fragment hin gerichtet.
- [8] In $(Et_3P)_2Pt(CH_2CMe_3)_2$ wird ein γ -H-Atom einer Neopentylgruppe durch ein C_α -Atom der zweiten Neopentylgruppe abstrahiert. γ -H-Abstraktion durch C_α derselben Neopentylgruppe wurde nicht beobachtet: P. Foley, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 6713 (1980).

Palladiierung von sp^3 -C-Atomen: Herstellung von *N*-Palladiomethyl-thioamiden^[**]

Von Yoshinao Tamaru, Masahiro Kagotani und
Zen-ichi Yoshida^[*]

Die *ortho*-Palladiierung aromatischer Verbindungen, die in benzyllischer Position einen Heteroatom-Substituenten (N, P, S etc.) tragen, wurde häufig untersucht^[1]. Obwohl

[*] Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. Y. Tamaru, M. Kagotani
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

[**] Reaktionen von Organoschwefel-Verbindungen mit Palladium, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Japanischen Erziehungsministerium (Nr. 203014) unterstützt. – 1. Mitteilung: Y. Tamaru, M. Kagotani, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.* 44, 2816 (1979).

bei *N,N*-Dimethylthiobenzamid (**1a**) eine insbesondere der *ortho*-Metallierung von Thiobenzophenon^[2a] und Thiopivaloylferrocen^[2b] mit Palladium ähnliche Reaktion möglich wäre, setzt es sich mit PdCl₂ in siedendem CH₃OH zum an der NCH₃-Gruppe C-metallierten Produkt (**2a**) um; eine *ortho*-Metallierung wurde nicht beobachtet.

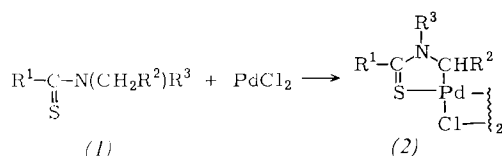


Tabelle 1. Cyclische *N*-Palladiomethyl-thioamide (2) durch Palladiierung der Thioamide (1) in Methanol bei 60°C.

| | R ¹ | R ² | R ³ | <i>t</i> [h] | Ausb. [%] |
|---------|-----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------|
| (a) | Ph | H | CH ₃ | 10 | 94 |
| (b) | Ph | CH ₃ | C ₂ H ₅ | 20 | 13 |
| (b) [a] | Ph | CH ₃ | C ₂ H ₅ | 1 | 46 |
| (c) | Ph | H | C ₂ H ₅ | 7 | 91 |
| (d) | CH ₃ | H | CH ₃ | 10 | 49 |
| (e) | CH(CH ₃) ₂ | H | CH ₃ | 4 | 82 |
| (f) | C(CH ₃) ₃ | H | CH ₃ | 1 | 94 |
| (g) | CH(CH ₃) ₂ | —(CH ₂) ₃ — | | 10 | 94 |
| (h) | C(CH ₃) ₃ | —(CH ₂) ₄ — | | 1 | 96 |
| (i) [a] | PhCH=CH | H | CH ₃ | 1.5 | 94 |
| (j) [a] | Cyclohexenyl | H | CH ₃ | 1 | 83 |

[a] In HMPA bei 80°C.

Die Struktur des sich durch einen fünfgliedrigen Ring ($\text{Pd}-\text{C}(\text{sp}^3)-\text{N}=\text{C}=\text{S}$) auszeichnenden Heterocyclus (2a) (acac-Komplex) wurde aus den IR- und ^1H -NMR-Spektren sowie durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Abb. 1)^[3]. (2a) ist thermisch stabil und zersetzt sich weder an der Luft noch in Gegenwart von Feuchtigkeit.

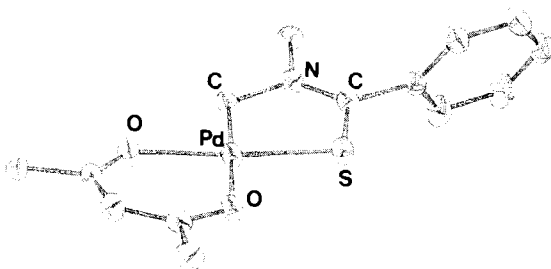


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur des acac-Komplexes von (2a) im Kristall.

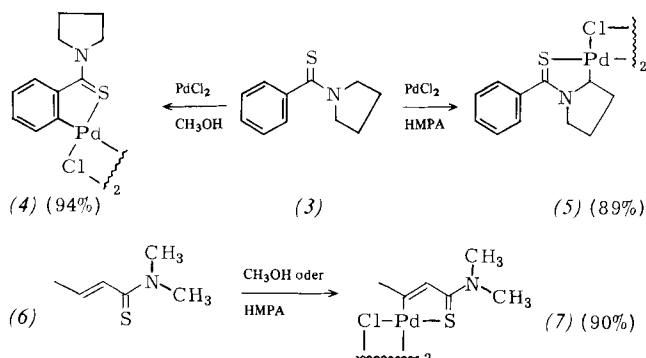
Die Reaktion (1)→(2) ähnelt der Lithiierung der NCH₃-Gruppe von *N,N*-Dimethylthioamiden^[4a] und *N,N*-Dimethylcarbamaten^[4b]. Sind die Metallierungen mit Li auf Derivate beschränkt, in denen die Thiocarbonylgruppe gegen den Angriff des Organolithium-Reagens geschützt ist, so gelingt die Metallierung mit Pd bei vielen unterschiedlichen Thioamiden – ein Hinweis auf deren strukturelle Flexibilität^[5].

Nicht nur Thiobenzamide, sondern auch Thioalkansäure-amide können zu den cyclischen *N*-Palladiomethyl-Derivaten (2) umgesetzt werden; dabei reagieren Thioalkansäure-amide mit sperrigen Alkylgruppen besonders leicht (Tabelle 1)^[6]. *N,N*-Dimethylthioformamid hingegen wird nicht angegriffen.

Die *N*-Methylgruppe ist viel reaktiver als die *N*-Ethyl- und Pyrrolidinygruppe; das zeigt sich z. B. an der selektiven Palladiierung der NCH_3 -Gruppe in (1c). Die *N*-Isopropylgruppe konnte mit Pd nicht metalliert werden. Hexamethylphosphorsäuretriäthyl (HMPA) erwies sich bei den

weniger reaktiven Substraten als das bessere Lösungsmittel.

Die Regioselektivität (Palladiierung der *N*-Alkylgruppe in α -Stellung versus *ortho*-Palladiierung) hängt in erster Linie von den Reaktionsbedingungen und/oder strukturellen Eigenschaften der Thioamide ab.



Während *N*-Thiobenzoylpyrrolidin (3) mit PdCl_2 in HMPA an der zum Stickstoff benachbarten CH_2 -Gruppe zu (5) metalliert wird, entsteht bei der gleichen Reaktion in Methanol selektiv in fast quantitativer Ausbeute das *ortho*-palladierte (4). Ähnlich reagiert *N,N*-Dimethylthiocrotonsäureamid (6) mit PdCl_2 in CH_3OH oder HMPA, wobei gleichfalls ein sp^2 -C-Atom metalliert wird; das Ergebnis dieser Umsetzung steht in Gegensatz zu dem der Palladierung von *N,N*-Dimethylthiozimtsäureamid (1i) und von *N,N*-Dimethyl-1-cyclohexenthioicarbonsäureamid (1j), die nur am sp^3 -C-Atom angegriffen werden.

Arbeitsvorschrift

(2a): Unter Rühren wird eine Suspension von 1 mmol PdCl₂ und 1.2 mmol (1a) in CH₃OH 10 h unter Rückfluß erhitzt; dabei scheidet sich ein schwach-gelber Feststoff ab, der nach Abkühlung auf Raumtemperatur abfiltriert und mit Ether gewaschen wird (Ausbeute bezogen auf Pd, 90–100%). – acac-Komplex von (2a): Eine Lösung von 1 mmol (2a) in 20 mL CH₃CN wird bei Raumtemperatur mit 1.2 mmol Tl(acac) versetzt und 4 h gerührt. Das Solvens wird abgedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und über Cellulose filtriert (2 cm Cellulose in einer Säule); nach Chromatographie über Silicagel (C₆H₆/CH₂Cl₂) wird aus C₂H₅OH/CH₂Cl₂ umkristallisiert (Ausbeute 50–60%). – IR (KBr): 1595 (s), 1575 (s), 1520 (s), 1405 (br. s), 764 (m), und 604 (m) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.97 (s, 6 H), 3.13 (s, 3 H), 4.56 (s, 2 H), 5.30 (s, 1 H), 7.47 (br. s, 5 H).

Eingegangen am 17. Dezember 1979,
in veränderter Fassung am 22. September 1981 [Z 888]

- [1] *M. I. Bruce*, *Angew. Chem.* 89, 75 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 73 (1977).
- [2] a) *H. Alper*, *J. Organomet. Chem.* C61, 62 (1973); b) *C80*, 29 (1974).
- [3] Die Autoren danken Prof. Dr. *N. Kasai* und Dr. *K. Miki* für die Röntgen-Strukturanalyse des acac-Komplexes von (2a); Einzelheiten siehe *K. Miki, N. Tanaka, N. Kasai, Acta Crystallogr.* B37, 447 (1981).
- [4] a) *D. Seebach, W. Lubosch*, *Angew. Chem.* 88, 339 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 313 (1976); b) *D. Seebach, T. Hassel*, *ibid.* 90, 296 (1978) bzw. 17, 274 (1978).
- [5] Zur Palladiierung von sp^3 -C-Atomen siehe: *A. J. Deeming, I. P. Rothwell*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 344; *A. G. Constable, W. S. McDonald, L. C. Sawkins, B. L. Shaw*, *ibid.* 1978, 1061; *S. I. Murahashi, T. Yano*, *ibid.* 1979, 270.
- [6] Zur Beschleunigung der C-Palladiierung siehe: *A. J. Cheney, B. L. Shaw*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 2394.