

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 $\text{CITa}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4$ ^[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_c-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 Tantalancyclohexan-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 $J_{H^4H^5} = 0$ (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 Röhren 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 eingeengt. ^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 Röhren 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. Röhren und Filtrieren ergab eine klare rote Lösung; Verdampfen der Solventien führte zu (6) als rotes 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 Indenyliganden 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 ($\eta^5\text{C}_9\text{H}_7$) $(\eta^3\text{C}_9\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})_2$ 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*-Koordination des $\eta^3\text{C}_9\text{H}_7$ -Liganden wird verhindert, da sich dann die sechsgliedrigen Ringe von $\eta^3\text{C}_9\text{H}_7$ und $\eta^5\text{C}_9\text{H}_7$ extrem nahe kämen (J. A. N. Nesmeyanov, N. A. Ustyuk, L. G. Makarova, V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, S. Andrae, Yu. A. Ustyuk, S. G. Mal'yugina, J. Organomet. Chem. 159, 189 (1978)). Eine *endo*-Koordinierung des $\eta^3\text{C}_9\text{H}_7$ -Liganden wäre jedoch möglich, falls – wie es bei (2) der Fall ist – $\eta^5\text{C}_9\text{H}_7$ den Platz von $\eta^3\text{C}_9\text{H}_7$ einnehme. - c) Im *exo*-Neopentyliiden zeigt die *tert*-Butylgruppe vom Cp-Fragment weg; im *endo*-Neopentyliiden ist die *tert*-Butylgruppe zum Cp-Fragment hin gerichtet.
- [8] In $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$ wird ein γ -H-Atom einer Neopentyliidgruppe durch ein C_α -Atom der zweiten Neopentyliidgruppe abstrahiert. γ -H-Abstraktion durch C_α derselben Neopentyliidgruppe 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 Tamari, Masahiro Kagotani und
Zen-ichi Yoshida^[*]

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

[*] Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. Y. Tamari, 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 Erziehungsmiesterium (Nr. 203014) unterstützt. - 1. Mitteilung: Y. Tamari, 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 PdCl_2 in siedendem CH_3OH zum an der NCH_3 -Gruppe *C*-metallierten Produkt (*2a*) um; eine *ortho*-Metallierung wurde nicht beobachtet.

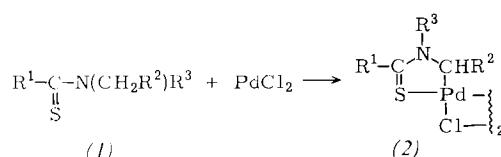


Tabelle 1. Cyclische *N*-Palladiomethyl-thioamide (*2*) durch Palladiierung der Thioamide (*1*) in Methanol bei 60 °C.

	R^1	R^2	R^3	t [h]	Ausb. [%]
(a)	Ph	H	CH_3	10	94
(b)	Ph	CH_3	C_2H_5	20	13
(b) [a]	Ph	CH_3	C_2H_5	1	46
(c)	Ph	H	C_2H_5	7	91
(d)	CH_3	H	CH_3	10	49
(e)	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	CH_3	4	82
(f)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	CH_3	1	94
(g)	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-(\text{CH}_2)_3-$	$-(\text{CH}_2)_3-$	10	94
(h)	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-(\text{CH}_2)_4-$	$-(\text{CH}_2)_4-$	1	96
(i) [a]	$\text{PhCH}=\text{CH}$	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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Abb. 1)^[3]. (*2a*) ist thermisch stabil und zerstetzt sich weder an der Luft noch in Gegenwart von Feuchtigkeit.

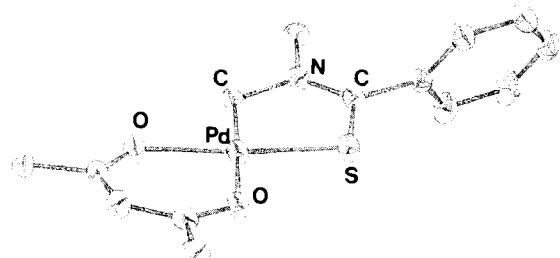


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur des acac-Komplexes von (*2a*) im Kristall.

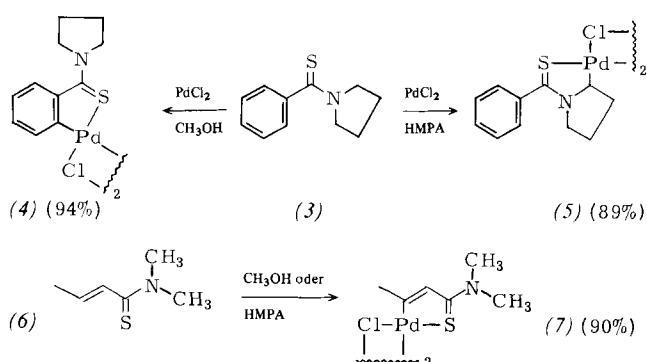
Die Reaktion (*1*)→(*2*) ähnelt der Lithiierung der NCH_3 -Gruppe von *N,N*-Dimethylthioamiden^[4a] und *N,N*-Dimethylcarbamaten^[4b]. Sind die Metallierungen mit Li auf Derivate beschränkt, in denen die Thiocarbonylgruppe gegen den Angriff des Organolithium-Reagens geschützt ist, so gelingt die Metallierung 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 Pyrrolidinylgruppe; das zeigt sich z. B. an der selektiven Palladiierung der NCH_3 -Gruppe in (*1c*). Die *N*-Isopropylgruppe konnte mit Pd nicht metalliert werden. Hexamethylphosphorsäuretriamid (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*-Thiobenzoylpiperidin (*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*-Dimethylthiocroton-säureamid (*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 Palladiierung von *N,N*-Dimethylthiozimtsäureamid (*1i*) und von *N,N*-Dimethyl-1-cyclohexenthiocarbonsäureamid (*1j*), die nur am sp^3 -C-Atom angegriffen werden.

Arbeitsvorschrift

(*2a*): Unter Rühren wird eine Suspension von 1 mmol PdCl_2 und 1.2 mmol (*1a*) in CH_3OH 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 CH_3CN wird bei Raumtemperatur mit 1.2 mmol $\text{Ti}(\text{acac})_3$ 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 ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) wird aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ umkristallisiert (Ausbeute 50–60%). – IR (KBr): 1595 (s), 1575 (s), 1520 (s), 1405 (br. s), 764 (m) und 604 (m) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.97$ (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.