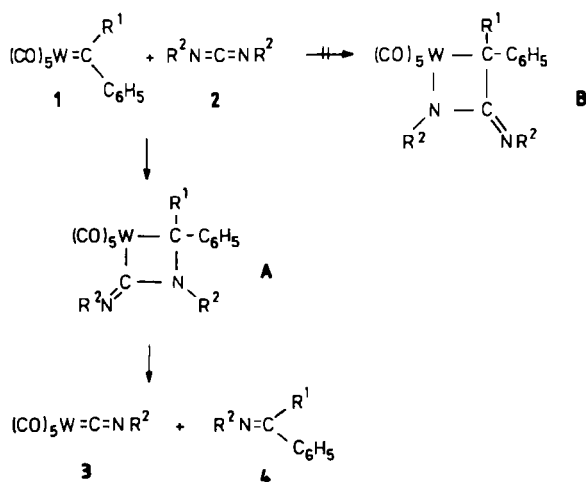


Stöchiometrische und katalytische Metathese von Carbodiimiden und Pentacarbonyl-carben-wolfram-Komplexen**

Von Karin Weiß* und Petra Kindl

Die Carbenkomplexe Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram **1a**^[1] und Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]wolfram **1b**^[2] eignen sich als Metathese-Katalysatoren geringer Aktivität besonders zur Untersuchung von stöchiometrischen Modellreaktionen; Beispiele sind die Metathese mit Alkenen oder Vinylethern^[2,3]. Stöchiometrische oder katalytische Metathesereaktionen gelangen bisher nur mit cyclischen oder acyclischen Alkenen, die in Ausnahmefällen heteroatomhaltige Substituenten enthalten konnten. Metathesereaktionen von Heteroallen mit Carbenkomplexen waren bisher unbekannt. Mit Carbonylmetall-Verbindungen als Katalysatoren setzen sich Isocyanate als Heteroallene zu Carbodiimiden und CO₂ um^[4], eine Metathese, die bisher nicht als solche erkannt wurde. Bei der Reaktion der Modellkatalysatoren **1** mit den Heteroallen Dicyclohexylcarbodiimid **2a** und Diisopropylcarbodiimid **2b** erhielten wir in guten Ausbeuten die Metatheseprodukte Pentacarbonyl(cyclohexylisocyanid)wolfram **3a** oder Pentacarbonyl(isopropylisocyanid)wolfram **3b** sowie die Schiff-Basen *N*-(Diphenylmethylen)cyclohexylamin **4a**, *N*-(Diphenylmethylen)isopropylamin **4b** und *N*-(α -Methoxybenzyliden)isopropylamin **4c**. Die Umsetzungen (in Pentan bei 20°C) wurden IR-spektroskopisch ($\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{N}}$) verfolgt. Der Komplex **1a** hatte bereits nach 3 h vollständig reagiert, während der durch ein Heteroatom stabilisierte Komplex **1b** erst nach 24 h weitgehend umgesetzt war^[5].



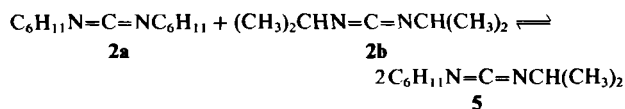
Reaktion	R ¹ (aus 1)	R ² (aus 2)	Ausb. [%] 3 4
1a + 2a → 3a + 4a	Ph	<i>c</i> -Hex	98 95
1a + 2b → 3b + 4b	Ph	<i>i</i> Pr	88 93
1b + 2b → 3b + 4c	OMe	<i>i</i> Pr	79 90

Der Ablauf der Metathese läßt sich besonders einfach über eine Azawolframacyclobutan-Zwischenstufe erklären. Ähnliche Metallacyclobutan-Zwischenstufen werden all-

gemein für Metathesereaktionen von Alkenen postuliert^[6]. Es sind zwei Orientierungen der Carbodiimide an der W=C(Carben)-Bindung denkbar (A und B). Aus den Reaktionsprodukten ergibt sich jedoch die eindeutige Bevorzugung der Orientierung A; aus B sollte ein Pentacarbonyl(imido)wolfram-Komplex entstehen (vgl. ^[7]).

Bei Metathesereaktionen mit Carbenkomplexen vom Fischer-Typ bilden sich häufig in einer Parallelreaktion auch Cyclopropane durch formale [2+1]-Cycloaddition der Olefine an die Carbenliganden^[6]. Wir erhielten bei der Reaktion der Carbodiimide **2** mit den Carbenkomplexen **1** keine Cycloaddukte, sondern nur die Metatheseprodukte.

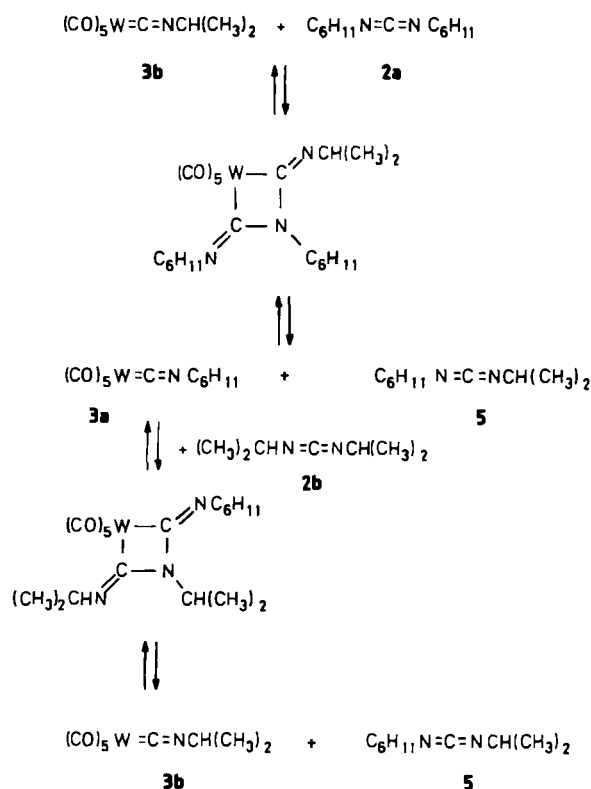
Die Carbenkomplexe **1** wirken bei 20°C nicht als Katalysatoren für die Metathese von symmetrischen Carbodiimiden, z. B. **2a** und **2b**. Es entstehen vielmehr stöchiometrisch die Isocyanidkomplexe **3** und die Schiff-Basen **4**. Erst oberhalb 140°C katalysieren die Carbenkomplexe **1** die Metathese von **2a** und **2b** zu „gemischten“ Carbodiimiden **5**.



Die eigentlichen Katalysatoren für die Carbodiimid-Metathese sollten also die im Reaktionsverlauf aus **1** und **2** entstandenen Isocyanidkomplexe **3** sein (Katalysatoren **2**. Generation). In der Tat zeigen **3a** und **3b** unter diesen Bedingungen die gleiche katalytische Aktivität wie die Carbenkomplexe **1**.

Da **1** und **3** sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion katalysieren, verläuft die Umsetzung wie bei der Metathese von acyclischen Olefinen^[8] nur bis zur Gleichgewichtseinstellung^[9].

Der Reaktionsablauf kann anschaulich über (nicht nachgewiesene) Azawolframacyclobutan-Zwischenstufen erklärt werden. Die Teilreaktionen können mit Ausnahme von Bildung und Zerfall der Zwischenstufen auch schritt-



[*] Dr. K. Weiß, P. Kindl

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

[**] Untersuchung von Polymerisations- und Metathesereaktionen, 2. Mitteilung. - 1. Mitteilung: K. Weiß, K. Hoffmann, *J. Mol. Catal.*, im Druck.

weise verfolgt werden. Wird z. B. **3b** bei 140°C mit Dicyclohexylcarbodiimid **2a** im Überschuß umgesetzt, so kann massenspektrometrisch im Reaktionsgemisch neben **3b** auch **3a** nachgewiesen werden. Entsprechend reagiert **3a** mit Diisopropylcarbodiimid **2b** im Überschuß zu **3b**. Diese Befunde stützen den postulierten Reaktionsablauf über Isocyanidkomplexe, die bei jedem Schritt neu gebildet werden.

Die Metathese von zwei symmetrischen Carbodiimiden zu „gemischten Carbodiimiden“ wie **5** mit Pentacarbonyl(isocyanid)wolfram-Komplexen **3** als Katalysatoren ermöglicht eine einfache Synthese dieser Verbindungen, die für zahlreiche organische Synthesen verwendet werden können^[10].

Diese erste *katalytische* Metathese von zwei Carbodiimiden zeigt, daß nicht nur Alkene und Alkine Metathesereaktionen eingehen, sondern daß bei Verwendung geeigneter Katalysatoren auch Heteroallene dazu fähig sind.

Eingegangen am 26. März,
in veränderter Fassung am 24. Mai 1984 [Z 779/1780]

- [1] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7808.
- [2] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **100** (1967) 2445.
- [3] K. Weiss, K. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.* **255** (1983) C24.
- [4] H. Ulrich, B. Tucker, A. A. R. Sayigh, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1731.
- [5] Arbeitsvorschrift für stöchiometrische Metathese: Eine Lösung von 1 mmol **1** in 20 mL Pentan wird bei 20°C mit 1 mmol **2** versetzt. Nach 3 h (**1a**) oder 24 h (**1b**) wird das Reaktionsgemisch auf einer Säule getrennt (2,5 × 10 cm, Silicagel, bei 800°C ausgeheizt). Zunächst werden die Isocyanidkomplexe **3** mit Pentan eluiert und anschließend die Schiff-Basen **4** mit Ether. **3** und **4** wurden durch IR-, ¹³C-NMR-, ¹H-NMR- und Massenspektren identifiziert.
- [6] K. Weiß in K. H. Dötz: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [7] S. F. Pedersen, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7483; D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. M. Malk, J. A. Nielson, R. L. Short, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **12** (1983) 2651.
- [8] K. J. Ivin: *Olefin Metathesis*, Academic Press, London 1983.
- [9] Arbeitsvorschrift für katalytische Metathese: 2 g (10 mmol) **2a** und 1.3 g (10 mmol) **2b** werden mit 30 mg (0.08 mmol) **3b** versetzt und in einem Ölbad auf 140°C erhitzt. Parallel dazu wird die gleiche Menge an **2a** und **2b** ohne Katalysator auf 140°C erhitzt. Der Reaktionsablauf wird gaschromatographisch (Kapillarsäule: OV 101, T: 60–270°C, 3°/min) verfolgt. Der Ansatz mit Katalysator enthielt nach 14 h (bei 140°C) 47% *N*-Cyclohexyl-*N'*-isopropylcarbodiimid **5**, während im Ansatz ohne Katalysator nur 0.12% **5** nachweisbar waren. Die Reaktionsprodukte wurden durch GC/MS identifiziert.
- [10] A. Williams, I. T. Ibrahim, *Chem. Rev.* **81** (1981) 589.

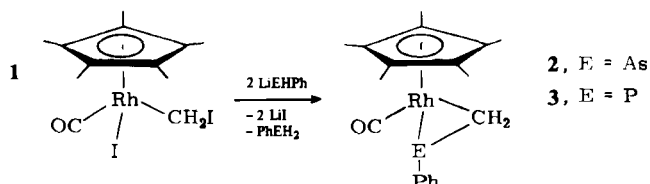
Komplexchemische Fixierung von Ph–As=CH₂ und Synthese eines neuartigen RhAs₃-Metallaheterocyclus**

Von Helmut Werner*, Wilfried Paul und Ralf Zolk

Als einziges Methylene phosphan R–P=CH₂ ist bisher die äußerst reaktive Verbindung mit R=2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂ bekannt^[1a]. Analoge Verbindungen R–E=CR'₂ mit R'=*t*Bu oder OSiMe₃ und E=P, As sind erstmals von Becker^[1b], später auch von anderen Arbeitsgruppen, synthetisiert und charakterisiert worden^[1c]. Zur Stabilisierung scheint vor allem für Methylenarsane R–As=CR'₂ eine möglichst vollständige Abschirmung der polaren As=C-Bindung durch raumerfüllende Gruppen sehr wichtig: (2,4,6-Me₃C₆H₂)As=CPh₂ ist bei Raumtemperatur stabil,

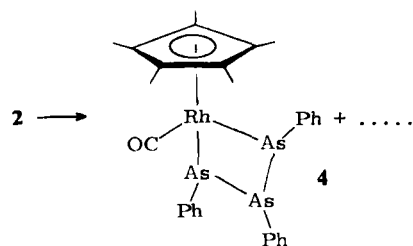
Ph–As=CPh₂ polymerisiert unter gleichen Bedingungen sofort^[2].

Wir konnten jetzt das in freier Form nicht bekannte Ph–As=CH₂ in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls erzeugen und durch Bindung an das Metall stabilisieren. Analog der Synthese von Thio-, Seleno- und Telluroformaldehyd-Komplexen von Cobalt und Rhodium^[3] diente als Ausgangsverbindung der Komplex **1**, der aus C₅Me₅Rh(CO)₂ und CH₂I₂ entsteht^[3c]. Er reagiert mit LiAsHPh^[4a] in Et₂O/Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur zu **2**^[5a]. Als Beweis für die Bindung des Methylenarsans über As und C dient das ¹H-NMR-Spektrum^[5b], in dem wie bei C₅Me₅Rh(η²-CH₂Se)CO^[3c] zwei deutlich getrennte Signale der CH₂-Protonen zu beobachten sind.



Die Reaktion von **1** mit LiPPh^[4b] verläuft analog. **3** konnte bisher noch nicht elementaranalytisch charakterisiert werden, doch sind seine Zusammensetzung und Konstitution durch die spektroskopischen Daten gesichert^[5b]. Bickelhaupt et al.^[6a, b] sowie Nixon et al.^[6c, d] haben in fast allen Cr-, Mo-, W-, Rh- und Pt-Komplexen mit (2,4,6-Me₃C₆H₂)P=CPh₂-Liganden durch Spektroskopie und Röntgen-Strukturanalysen gefunden, daß die Diphenylmethylene phosphan-Liganden nur über Phosphor an das Metall gebunden sind. Lediglich im Platin(0)-Komplex [(2,4,6-Me₃C₆H₂)P=CPh₂]Pt(Ph₂PCH₂)₃CMe^[6e] sowie in den Nickelkomplexen [(2,6-Me₂C₆H₃)P=CPh₂]Ni(bpy)^[6f] und [(Me₃Si)₂HCP=C(SiMe₃)₂]Ni(PMe₃)₂^[6g], die ähnlich wie **3** ein elektronenreiches Metall enthalten, liegt eine Koordination über P und C vor.

Bei Versuchen, Einkristalle von **2** aus Pentan zu erhalten, bildeten sich neben einem gelben mikrokristallinen Pulver (laut Massenspektrum: **2**) auch einige orangefarbene Kristalle **4**, ein Folgeprodukt von **2**^[5b]. Der Bildungsweg von **4** ist noch ungeklärt. Wie die Röntgen-Strukturanalyse^[7] (Abb. 1) zeigt, liegt im Komplex ein gewellter RhAs₃-Vierring vor, in dem die Ebenen Rh–As1–As2 und Rh–As3–As2 einen Winkel von 25.9°, die Ebenen Rh–As1–As3 und As1–As2–As3 einen von 23.1° einschließen. Die As–As-Abstände entsprechen Einfachbindungen und ähneln denjenigen in *cyclo*-(AsCF₃)₄ (245.4(1) pm)^[8a] und *cyclo*-(AsPh)₆ (Mittelwert 245.9 pm)^[8b]. Auch der Winkel As1–As2–As3 (82.97(5)°) entspricht dem in *cyclo*-(AsCF₃)₄ (83.6(1)°).



4 ist unseres Wissens das erste Beispiel eines von einem *cyclo*-(AsR)₄-Ringsystem abgeleiteten Heterocyclus, in dem eine Übergangsmetallgruppe (C₅Me₅(CO)Rh) eine AsR-Einheit ersetzt. Shaver et al. haben kürzlich über Herstellung und Röntgen-Strukturanalyse der Verbindung (C₅Me₅)₂TiS₃ berichtet, in der ebenfalls ein (stärker als in **4**

[*] Prof. Dr. H. Werner, W. Paul, R. Zolk
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Degussa AG unterstützt.