

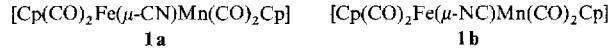
## Cyanid-Isocyanid-Isomerie bei CN-verbrückten metallorganischen Komplexen\*\*

Nianyong Zhu und Heinrich Vahrenkamp\*

Verbrückte Zweikernkomplexe sind bevorzugte Objekte für Studien zur Gemischtvalenz und zum Elektronentransfer<sup>[1]</sup>. Solche mit Cyanidbrücken werden dabei wegen ihrer naheliegenden Beziehung zum Berliner Blau oft erwähnt<sup>[2]</sup>. Tatsächlich untersucht im Hinblick auf ihr Redoxverhalten und im Hinblick auf ihre Eigenschaften als gemischtvalente Systeme wurden aber bis jetzt erst wenige derartige Komplexe<sup>[3]</sup>.

Auf der Suche nach „metallorganischem Berliner Blau“ haben wir eine systematische präparative, strukturelle und elektrochemische Studie cyanidverbrückter Komplexe begonnen<sup>[4]</sup>. Derartige Komplexe lassen sich überraschend einfach darstellen. Es kann fast jeder metallorganische Komplex mit Cyanidliganden (neutral oder anionisch) selbst als Ligand für eine andere metallorganische Baueinheit verwendet werden, wodurch die CN-Brücken aufgebaut werden. Zudem scheinen die so erhaltenen mehrkernigen Komplexe weitgehend inert gegen  $M-CN-M' \rightarrow M-NC-M'$ -Isomerisierungen zu sein, welche die üblichen Folgereaktionen klassischer Komplexe sind, die auf diese Weise in die thermodynamisch bevorzugten Isomere übergehen<sup>[2, 5]</sup>. Diese Eigenschaft hat es uns jetzt ermöglicht, die ersten stabilen Paare metallorganischer Verbindungen mit Cyanid-Isocyanid-Isomerie, d.h. solcher, die sowohl in der  $M(\mu-CN)M'$ - als auch in der  $M(\mu-NC)M'$ -Form existieren, darzustellen und zu charakterisieren<sup>[6]</sup>.

Hier stellen wir zwei solcher Paare vor, die eine Beziehung zu Komplexen haben, die wir schon beschrieben haben. Das erste Paar, **1a** und **1b**, läßt sich vom pseudosymmetrischen Anion



$[Cp(CO)_2Mn(\mu-CN)Mn(CO)_2Cp]^-$ <sup>[4]</sup> ableiten. Ersetzt man ein neutrales  $Cp(CO)_2Mn$ -Fragment auf der linken oder rechten Seite dieses Komplexes durch ein isoelektronisches, kationisches  $Cp(CO)_2Fe$ -Fragment, kommt man zum Isomerenpaar **1**. Chemisch wird dies erreicht, indem man entweder in THF den Komplex  $[Cp(CO)_2FeCN]$  mit  $[(thf)Mn(CO)_2Cp]$  zu **1a** oder in  $CH_2Cl_2$  das Salz  $[Cp(CO)_2Fe(thf)]BF_4$  mit  $Na[Cp(CO)_2MnCN]$  zu **1b** umsetzt. Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2$ /Petrolether liefert **1a** und **1b** in 25 bzw. 45% Ausbeute.

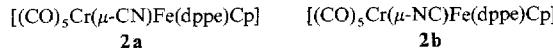
**1a** (orangerot) und **1b** (rot) unterscheiden sich in ihren Farben, was sich in ihren optischen Spektren – bei **1a** durch eine aus dem UV kommende breite, strukturlose Bande und bei **1b** durch eine solche Bande mit einem schwachen Maximum bei 495 nm – zeigt. Die Unterschiede in ihren  $\nu(CO)$ -Banden und in ihren  $^1H$ -NMR-Spektren sind sehr gering<sup>[9]</sup>. Die  $\nu(CN)$ -Bande von **1b** ( $2100\text{ cm}^{-1}$ ) liegt dagegen  $50\text{ cm}^{-1}$  niedriger als die von **1a**. Dies bedeutet, daß bei diesem Isomerenpaar der Unterschied der Elektronenverteilung nicht von den  $M-CO$ -Einheiten, sondern von dem CN-Brückenliganden aufgefangen wird. Das Redoxverhalten von **1a** und **1b**<sup>[9]</sup> drückt die unterschiedliche CN-Orientierung durch eine Differenz von 0.24 V in den  $E_{1/2(\text{ox})}$ -Werten aus.

[\*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, N. Zhu

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg  
Telefax: Int. +761/203-6001

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Graduiertenkolleg „Systeme mit ungepaarten Elektronen“ und vom Landes-Schwerpunktprogramm „Elektroaktive Systeme für die Sensorik“ unterstützt.

Das zweite Paar von Isomeren vervollständigt eine Serie von Verbindungen, die mit **2a** und **[2a]<sup>+</sup>** beginnt<sup>[10]</sup>. Während **2a**



aus  $Na[Cr(CO)_5CN]$  und  $[BrFe(dppe)Cp]$  ( $dppe = 1,2$ -Bis(di-phenylphosphano)ethan) zugänglich ist<sup>[10]</sup>, wurde **2b** jetzt in THF aus  $[Cr(CO)_5(thf)]$  und  $[Cp(dppe)FeCN]$  gewonnen und aus  $CH_2Cl_2$ /Petrolether kristallisiert; die Ausbeute betrug 62 %. Beide Isomere **2** können ebenso wie das Paar **1** bis hinauf zu ihren Zersetzungspunkten um  $150\text{ }^\circ\text{C}$  nicht thermisch ineinander überführt werden. **2a** (rot) und **2b** (gelb) unterscheiden sich deutlich in ihren Farben und in ihren optischen Absorptionsmaxima (472 nm für **2a** und 402 nm für **2b**). Diesmal sind die  $\delta_{\text{CP}}$ - und  $\nu(CN)$ -Werte sehr ähnlich<sup>[9]</sup>, und der elektronische Unterschied zeigt sich hauptsächlich in den  $\nu(CO)$ -Banden<sup>[9]</sup>. Insbesondere die  $A_1^+$ -Bande der  $Cr(CO)_5$ -Gruppe, die der  $\nu(CO)$ -Schwingung des entsprechenden *trans* zu CN angeordneten Liganden entspricht, liegt für **2a** ( $1898\text{ cm}^{-1}$ ) um  $30\text{ cm}^{-1}$  höher als für **2b**. Dies ist im Prinzip zu erwarten, da N-gebundenes  $CN^-$  ein schwächerer  $\pi$ -Acceptor ist als C-gebundenes  $CN^-$ . Aber ein Vergleich von **2b** mit  $[(CO)_5Cr(NCMe)]$  ( $A_1^+$ -Banden bei  $1869$  bzw.  $1930\text{ cm}^{-1}$ ) macht klar, daß der „Ligand“  $[Cp(dppe)FeCN]$  in **2b** extrem elektronenreich ist. Unabhängig davon scheinen die HOMOs von **2a** und **2b** energetisch niedriger zu liegen als die von **1a** und **1b**, denn beide Komplexe **2** sind um etwa 0.2 V schwerer zu oxidieren als ihre Gegenstücke **1**<sup>[9]</sup>.

Die Strukturbestimmungen von **2a** und **2b**<sup>[11, 12]</sup> ergaben, daß es fast unmöglich ist, die Substanzen im festen Zustand zu unterscheiden. Die Kristalle sind isomorph (aber deutlich an ihren Farben zu unterscheiden), und beide Strukturen können durch die gleiche Abbildung 1 wiedergegeben werden. Die Bin-

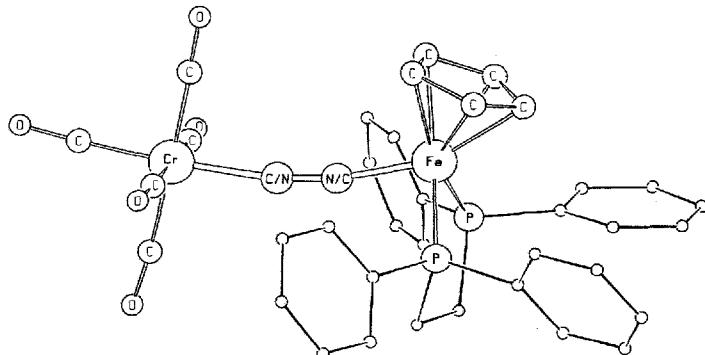


Abb. 1. Struktur von **2a** und **2b** im Kristall. Wichtigste Abstände (Werte für **2b** in eckigen Klammern): Cr-C/Cr-N 206.4(5) [208.6(3)], C-N 115.8(7) [115.1(5)], Fe-N/Fe-C 193.5(4) [189.7(4)], Cr-C(CO *trans*) 183.8(6) [184.4(5)], Cr-C(CO *cis*, Durchschnitt) 188.6(6) [189.5(5)], Fe-P (Durchschnitt) 220.2(1) [218.5(1)] pm. Bindungswinkel: Cr-C(N)-N(C) 170.7(4) [165.1(3)], Fe-N(C)-C(N) 169.8(4) [174.3(4)]°.

dungsparameter sind alle normal. Die Unterschiede zwischen **2a** und **2b** sind nahezu nicht signifikant, aber die Trends innerhalb der Cr-CN-Fe-Baueinheiten entsprechen der Erwartung. So sind die M-N-Abstände länger als die entsprechenden M-C-Abstände, was der geringeren M-N-Rückbindung (im Vergleich zu M-C) entspricht, und die Fe-C-Bindung in **2b** ist die kürzeste der M-(CN)-Bindungen, weil die elektronenreiche Fe-Baueinheit am meisten Rückbindung anbietet, während die C-N-Bindungslänge sich fast nicht ändert. Der größte Unterschied zwischen **2a** und **2b** liegt in den Abweichungen von der Linearität an den verbrückenden C- und N-Atomen. Wir vermuten,

daß diese Krümmung der Moleküle ein Packungseffekt ist. Isomorphie, eine ähnliche Krümmung und Beinahe-Identität aller Bindungsparameter wurden auch für das Komplexpaa  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\mu-\mathcal{L})\text{Co}(\text{CN})_5]$  ( $\mathcal{L} = \text{CN}, \text{NC}$ ) beobachtet<sup>[18]</sup>.

Die spektroskopische und strukturelle Verwandtschaft zwischen den beiden Isomeren **2a** und **2b**, die sich durch deren Elektronendelokalisierung zwischen den Metallzentren erklären läßt, erstreckt sich auch auf die entsprechenden kationischen Verbindungen. Die Molekülstruktur des Kations in **[2b] $^+$**   $[\text{BF}_4]^{[10]}$  ist wieder fast deckungsgleich mit der von **2a** und **2b**, und eine detaillierte Untersuchung hat für das Radikalkalzium **2b $^+$**  eine weitgehende Ladungsdelokalisierung ergeben<sup>[10]</sup>.

Die physikalischen Eigenschaften der Isomere und der glatte Wechsel ihrer Elektronenzahl unterstreichen die Fähigkeit des Cyanidliganden zum Ausgleich und zur Übertragung elektronischer Effekte. Die Lage der  $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen und erste Extended-Hückel-MO-Berechnungen<sup>[13]</sup> deuten an, daß ein verbrückender Cyanidligand sich den Donor/Acceptor-Fähigkeiten beider metallorganischen Einheiten durch Variation seiner elektronischen Situation anpassen kann, ohne seine Bindungslänge zu verändern, wie es ja auch für viele Metall-cyanid-Festkörperverbindungen beobachtet worden ist<sup>[14]</sup>. So scheint es nicht gänzlich unrealistisch zu sein, nach „metallorganischem Berliner Blau“ zu suchen.

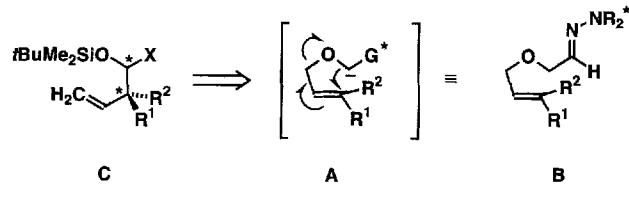
Eingegangen am 9. Mai 1994 [Z 6912]

- [1] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1–73.
- [2] W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243–1280.
- [3] F. L. Atkinson, A. Christofides, N. G. Connelly, H. J. Lawson, A. C. Loynes, A. G. Orpen, G. M. Rosair, G. H. Worth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1441–1450, zit. Lit.; F. Scandola, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, C. Chiorboli, M. T. Indelli, N. A. Rampa, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *125*, 283–292, zit. Lit.
- [4] Erste Mitteilung: B. Oswald, A. K. Powell, F. Rashwan, J. Heinze, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 243–250.
- [5] Für einen Fall einer  $\text{M-NC} \rightarrow \text{M-CN}$ -Isomerisierung terminaler Liganden vgl. S. Alvarez, C. Lopez, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *64*, L99–L100.
- [6] Von den klassischen Komplexen mit inerten Baueinheiten sind zwei solche Paare beschrieben worden:  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{CN})_5]$  (spektroskopisch charakterisiert) [6] und  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{CN})_5]$  (Strukturbestimmungen) [7].
- [7] D. Gaswick, A. Haim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 437–439.
- [8] F. R. Fronczek, W. P. Schaefer, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 727–732.
- [9] IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO})$ : **1a**:  $\bar{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2062s, 2017s, 1920s, 1843s$ ; **1b**:  $2063s, 2018s, 1922s, 1854s$ ; **2a**:  $2056w, 1930vs, 1898m$ ; **2b**:  $2064w, 1928vs, 1869m$ .  $\nu(\text{CN})$ : **1a**:  $2147\text{vw}$ ; **1b**:  $2099m$ ; **2a**:  $2115w$ ; **2b**:  $2103w$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta(\text{Cp})$  TMS int.,  $\text{CDCl}_3$ ): **1a**:  $5.07, 4.41$ ; **1b**:  $5.08, 4.40$ ; **2a**:  $4.15$ ; **2b**:  $4.22$ . Cyclovoltammetrie-Daten (erste Oxidation,  $E$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{CH}_3\text{CN}$ ): **1a**:  $0.11 \text{ V}$  (quasi-rev.); **1b**:  $0.35 \text{ V}$  (rev.); **2a**:  $0.32 \text{ V}$  (rev.); **2b**:  $0.53 \text{ V}$  (irrev.).
- [10] N. Zhu, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, C5–C7.
- [11] Kristalldaten: **2a**: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1501.4(1)$ ,  $b = 1299.5(1)$ ,  $c = 1718.2(1)$  pm,  $\beta = 95.49(1)^\circ$ , 5034 Reflexe, 424 Parameter,  $R = 0.068$ . **2b**: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1500.7(1)$ ,  $b = 1297.6(1)$ ,  $c = 1716.4(2)$  pm,  $\beta = 95.60(1)^\circ$ , 5314 Reflexe, 424 Parameter,  $R = 0.045$  [12].
- [12] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-380055 (für **2a**) und CSD-380056 (für **2b**) angefordert werden.
- [13] C. Marchand, H. Grützmacher, persönliche Mitteilung.
- [14] A. M. Golub, H. Köhler, V. V. Skopenko, *Chemistry of Pseudohalides (Topics in Inorganic and General Chemistry, Vol. 21 (Hrsg.: R. J. H. Clark))*, Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 77–185.

## [2,3]-Sigmatrope Wittig-Umlagerung chiraler Allyloxyacetaldehyd-Hydrazone zur diastereo- und enantioselektiven Synthese von geschützten, $\gamma,\delta$ -ungesättigten $\alpha$ -Hydroxyaldehyden und Cyanhydrinen\*\*

Dieter Enders\*, Dirk Backhaus und Jan Runsink

Die [2,3]-sigmatrope Wittig-Umlagerung ist in den letzten beiden Jahrzehnten zu einem wichtigen Werkzeug für die stereo-selektive C-C-Verknüpfung geworden<sup>[1, 2]</sup>. Als asymmetrische Variante unter Chiralitätstransfer wurde die [2,3]-sigmatrope Wittig-Umlagerung chiraler Allylether **A-H** in vielen Naturstoffsynthesen angewendet<sup>[3]</sup>. Asymmetrische Induktionen unter Erhaltung des steuernden Zentrums wurden sowohl durch Substituenten im Allylteil<sup>[4]</sup>, als auch durch chirale Auxiliare  $\text{G}^*$  im Anionteil, wie Ester<sup>[5]</sup>, Amide<sup>[6]</sup>, Oxazoline<sup>[7]</sup> und einen  $\eta^6$ -Aren-Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplex<sup>[8]</sup> erreicht (**A**). Durch eine entsprechende Variation der Gruppe  $\text{G}^*$  in **A** in Form der chiralen Hydrazone **B** sollten geschützte  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde ( $\text{X} = \text{CHO}$ ) und Cyanhydrine ( $\text{X} = \text{CN}$ ) **C** stereoselektiv zugänglich sein. Beide Verbindungsklassen sind wegen des großen Synthese-potentials von erheblichem Interesse: So wurden geschützte chirale  $\alpha$ -Hydroxyaldehyde häufig in Natur- und Wirkstoff-synthesen verwendet<sup>[9]</sup>, und Cyanhydrine können leicht und racemisierungsfrei in  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren<sup>[10]</sup>, -ester<sup>[11]</sup>, -ketone<sup>[12]</sup>, -aldehyde<sup>[13]</sup>,  $\beta$ -Hydroxyamine<sup>[10b, 10c, 12]</sup> sowie  $\alpha$ -Aminosäuren<sup>[14]</sup> überführt werden<sup>[14c]</sup>.



Wir berichten nun über die *syn*-diastereo- und enantioselektive Synthese von geschützten,  $\gamma,\delta$ -ungesättigten  $\alpha$ -Hydroxyaldehyden ( $\text{X} = \text{CHO}$ ) und Cyanhydrinen ( $\text{X} = \text{CN}$ ) **C** aus Allyloxyacetaldehyd-Hydrazenen **B**. Der Schlüsselschritt ist die stereo-selektive [2,3]-sigmatrope Wittig-Umlagerung des metallierten Hydrazons. Nach Schützen der Hydroxyfunktion und oxidativer Abspaltung des Auxiliars kann gezielt die Nitril- bzw. die Aldehydgruppe gebildet werden.

Wie in Schema 1 gezeigt, liefert die Metallierung der (*E*)-konfigurierten (*S*)-1-Amino-2-(1-ethyl-1-methoxypropyl)pyrrolidin(SAEP)-Hydrazone<sup>[15, 16]</sup> (**S**-1) mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid (THF/HMPA) bei  $-78^\circ\text{C}$  die  $\alpha$ -Hydroxyhydrazone (*S,R,S*)-**2** mit guten *syn/anti*-Diastereoselektivitäten (87–95 % *syn*) und mit hoher asymmetrischer Induktion (81–92 % *de*)<sup>[17]</sup>. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man die Umlagerungsprodukte (*S,R,S*)-**2** in guten Ausbeuten (72–91 %) als schwachgelbe Flüssigkeiten. Die Silylierung der Hy-

[\*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. D. Backhaus, Dr. J. Runsink  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen  
Telefax: Int. + 241/8888127

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalien-spenden.