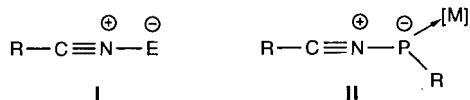


## Bildung von 2H-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen durch Abfangreaktion von Nitriliumporphinan-Ylid-Komplexen\*\*

Rainer Streubel,\* Hendrik Wilkens, Annette Ostrowski, Christoph Neumann, Frank Ruthe und Peter G. Jones

Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Nitriloxide<sup>[1a]</sup> und Nitrilimine<sup>[1a, 2]</sup> (**I**, E = O bzw. NR; Schema 1) sind für die Heterocyclensynthese wegen ihrer vielfältigen Verwendbarkeit in 1,3-Dipolaren Cycloadditionen<sup>[3]</sup> von enormer Bedeutung, und stabile Verbindungen dieser Klassen sind hinsichtlich ihrer Eigenschaften gut untersucht. Die Synthese dieser 1,3-Dipole verläuft im allgemeinen über leicht verfügbare, acyclische Vorstufen.<sup>[1a, 2]</sup> Nitrilsulfide<sup>[4]</sup> (**I**, E = S) sind bislang ausschließlich UV-/IR-spektroskopisch<sup>[5]</sup> in Matrices (z. B. PVC) bei tiefer Temperatur oder als reaktive Zwischenstufen durch Abfangreaktionen<sup>[4]</sup> nachgewiesen worden. Nach unserem Kenntnisstand sind bislang weder Nitriliumporphinan-Ylide<sup>[6]</sup> (**I**, E = PR) noch deren  $\eta^1$ -Komplexe (**II**) oder entspre-

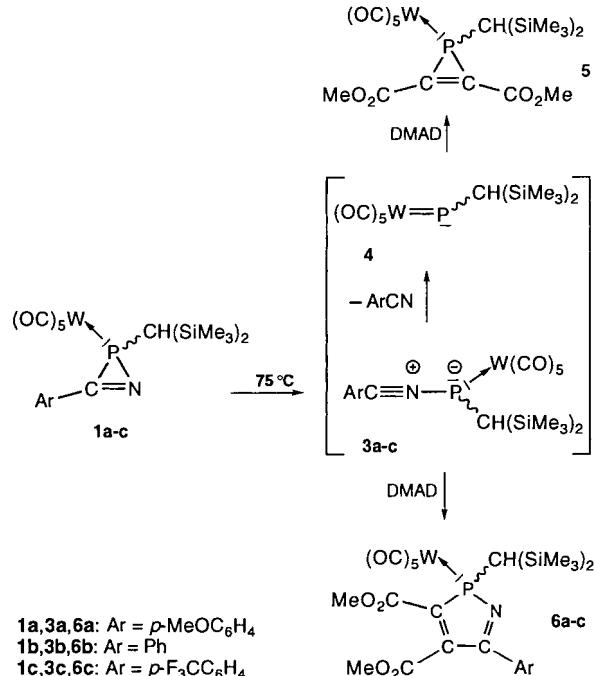


Schema 1. Propargyl-Resonanzstrukturen der Nitril-Ylide **I** und der Nitriliumporphinan-Ylid-Komplexe **II** (R = Alkyl, Aryl; [M] = Metallkomplexfragment).

chende  $\eta^1$ -Komplexe der genannten Stickstoff-Ylide bekannt. Unsere bisherigen Untersuchungen zur thermischen Zersetzung eines 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexes in Gegenwart von Abfangreagentien, wie Carbonyl-,<sup>[7]</sup> Phosphaacetylen-,<sup>[8]</sup> oder Acetylenderivaten,<sup>[7, 9]</sup> hatten bislang ausschließlich Hinweise auf die intermediäre Bildung eines terminalen Phosphandiyl-Wolframkomplexes ergeben.<sup>[10]</sup> Hier berichten wir über die Synthese und die Charakterisierung der Struktur von Wolframkomplexen der neuartigen 2H-1,2-Azaphosphole<sup>[11]</sup> durch die Abfangreaktion intermediär gebildeter Nitriliumporphinan-Ylid-Wolframkomplexe mit Dimethylacetylendicarboxylat (DMAD) **2**.

Bei der Zersetzung der 2H-Azaphosphiren-Wolframkomplexe **1a**<sup>[12]</sup> und **1b, c**<sup>[13]</sup> in Toluol bei 75 °C in Gegenwart von DMAD **2** bilden sich der 1H-Phosphiren-Wolframkomplex<sup>[9]</sup> **5** als Hauptprodukt, die 2H-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexe **6a–c** und die entsprechenden Arylnitrite<sup>[14]</sup> (Schema 2). Die Isolierung der Komplexe gelingt durch Tieftemperatur-Chromatographie und Kristallisation. Die Konstitutionsvorschläge für **6a–c** leiten sich aus deren Lösungs-NMR- und IR-spektroskopischen sowie MS-Daten ab (Tabelle 1) und werden im Fall von **6b** durch das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse<sup>[15]</sup> bestätigt.

Der hier vorgeschlagene Reaktionsmechanismus einer thermischen Dreiringöffnung unter Bildung der Ylid-artigen Komplexe **3a–c**, die in den terminalen Phosphandiyl-Wolframkom-



Schema 2. Vorschlag zum Reaktionsverlauf der Dreiring- und der Fünfringbildung zu **5** bzw. **6a–c**.

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-[a] und IR-spektroskopische sowie MS-Daten von **6a–c**[b].

<b>6a:</b> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta$ = 2.7 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 2.0 Hz, SiMe <sub>3</sub> ), 3.3 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 2.6 Hz, SiMe <sub>3</sub> ), 19.2 (s, CH), 52.8 (s, OMe), 53.3 (s, OMe), 55.5 (s, C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> OCH <sub>3</sub> ), 114.3 (s, o-Ph), 126.9 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 17.2 Hz, i-Ph), 130.5 (s, m-Ph), 143.1 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 26.5 Hz), 161.5 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 1.6 Hz), 162.7 (s, p-Ph), 162.9 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 2.2 Hz), 165.7 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 14.3 Hz), 166.2 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 11.6 Hz), 196.8 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 6.6 Hz, cis-CO), 198.4 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 22.9 Hz, trans-CO); $^{31}\text{P}$ -NMR: $\delta$ = 101.0 (s, $^1\text{J}(\text{P},^{183}\text{W})$ = 238.4 Hz); IR (KBr, $\tilde{\nu}$ (C=O)-Bereich): $\tilde{\nu}$ = 2072 m <sup>-1</sup> , 1948 vs, 1919 s, 1741 m, 1724 m cm <sup>-1</sup> ; MS (EI, 70 eV, $^{184}\text{W}$ ): m/z: 789 [M <sup>+</sup> ]
<b>6b:</b> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta$ = 2.6 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 1.9 Hz, SiMe <sub>3</sub> ), 3.2 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 2.4 Hz, SiMe <sub>3</sub> ), 18.9 (s, CH), 53.0 (s, OMe), 53.2 (s, OMe), 128.4 (s, o-Ph), 128.8 (s, m-Ph), 131.7 (s, p-Ph), 134.4 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 16.6 Hz, i-Ph), 142.7 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 25.9 Hz), 162.0 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 1.4 Hz), 162.7 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 13.1 Hz), 165.1 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 14.2 Hz), 167.2 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 11.5 Hz), 196.7 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 6.5 Hz, cis-CO), 198.0 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 23.1 Hz, trans-CO); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta$ = 102.8 (s, $^1\text{J}(\text{P},^{183}\text{W})$ = 237.9 Hz); IR (KBr, $\tilde{\nu}$ (C=O)-Bereich): $\tilde{\nu}$ = 2073 s, 1992 m, 1953 vs, 1926 vs, 1914 vs, 1745 s, 1719 s cm <sup>-1</sup> ; MS (EI, 70 eV, $^{184}\text{W}$ ): m/z: 759 [M <sup>+</sup> ]
<b>6c:</b> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta$ = 2.7 (s, SiMe <sub>3</sub> ), 3.2 (s, SiMe <sub>3</sub> ), 18.9 (s, CH), 53.0 (s, OMe), 53.4 (s, OMe), 123.7 (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 272.6 Hz, CF <sub>3</sub> ), 125.9 (q, $^3\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 3.7 Hz, m-Ph), 128.8 (s, o-Ph), 133.2 (q, $^2\text{J}(\text{C},\text{F})$ = 33.1 Hz, p-Ph), 137.6 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 17.0 Hz, i-Ph), 141.4 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 25.1 Hz), 162.7 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 13.2 Hz), 163.3 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 4.1 Hz), 164.7 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 13.9 Hz), 166.0 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 10.7 Hz), 196.5 (dd, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 6.5, $^1\text{J}(\text{P},^{183}\text{W})$ = 127.2 Hz, cis-CO), 197.6 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C})$ = 23.0 Hz, trans-CO); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta$ = 104.9 (s, $^1\text{J}(\text{P},^{183}\text{W})$ = 237.4 Hz); IR (KBr, $\tilde{\nu}$ (C=O)-Bereich): $\tilde{\nu}$ = 2075 s, 1994 m, 1950–1914 vs (br.), 1741 s, 1725 s cm <sup>-1</sup> ; MS (EI, 70 eV, $^{184}\text{W}$ ): m/z: 827 [M <sup>+</sup> ]

[a] In CDCl<sub>3</sub> bei 25 °C;  $^{13}\text{C}$ -NMR: 50.3,  $^{31}\text{P}$ -NMR: 81.0 MHz. Die deuterierten Lösungsmittel wurden als interner und 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wurde als externer Standard genutzt. [b] Für **6a–c** wurden korrekte C, H-Elementaranalysen erhalten.

plex **4** und das jeweilige Arylnitril zerfallen, und der Folgereaktion der reaktiven Zwischenstufen **3a–c** und **4** mit DMAD **2** unter Ringbildung stützt sich auf folgende Befunde. 1) Eine Umwandlung der Dreiring- in die Fünfring-Heterocyclen (**5**  $\rightarrow$  **6a–c**) gelingt nicht durch Erwärmen der Komplexe in Lösung in Gegenwart des entsprechenden Arylnitrils, aber auch eine Ringkontraktion durch Arylnitril-Extrusion (**6a–c**  $\rightarrow$  **5**) wird nicht beobachtet. 2) Der prozentuale Anteil der gebildeten 2H-1,2-Azaphosphol-Komplexe hängt vom elektronischen Einfluß der para-Arylsubstituenten ab, was mit einer Reaktivitäts-

[\*] Dr. R. Streubel, Dipl.-Chem. H. Wilkens, Dipl.-Chem. A. Ostrowski, C. Neumann, Dipl.-Chem. F. Ruthe, Prof. Dr. P. G. Jones

Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig  
Telefax: Int. + 531/391-5387  
E-mail: streubel@mvs.anchem.nat.tu-bs.de

[\*\*] Chemie der 2H-Azaphosphiren-Komplexe, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 5. Mitteilung: [10].

und/oder Lebensdauererhöhung der reaktiven Zwischenstufen **3a-c** gedeutet werden kann; ähnliche Befunde liegen für *para*-substituierte Arylnitrilsulfide vor.<sup>[16]</sup> Die Komplexe **6a-c** zeigen <sup>31</sup>P-NMR-Signale im Bereich  $\delta = 102\text{--}105$  mit  $1J(^{31}\text{P}, ^{183}\text{W})$ -Kopplungskonstanten von ca. 238 Hz sowie charakteristische Lagen der <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Fünfring-Kohlenstoffatome im Bereich  $\delta = 135\text{--}168$ .<sup>[17, 18]</sup>

Wie auch im Fall von *1H*-Pyrazolen<sup>[18]</sup> und  $\eta^1$ -Phosphol-Komplexen<sup>[19]</sup> ist ein Charakteristikum der Molekülstruktur von **6b** im Kristall der planare Fünfring (Abb. 1). Die Atom-

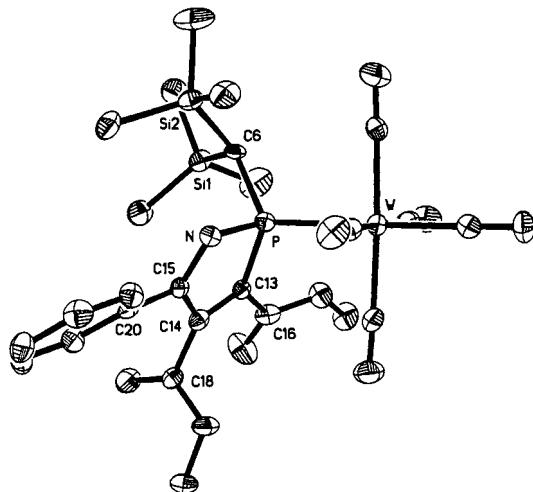


Abb. 1. Molekülstruktur von **6b** im Kristall (Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder, H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: P-N 171.1(4), N-C15 129.1(6), C15-C14 149.7(6), C14-C13 134.3(6), C13-P 184.3(4); N-P-C13 91.8(2), P-C13-C14 108.2(3), C13-C14-C15 112.1(4), C14-C15-N 115.1(4), C15-N-P 112.7(3).

abstände deuten auf lokalisierte Doppelbindungseinheiten, wobei die C-N-Doppelbindung mit einer Länge von 129.1(6) pm kürzer ist als die in 1*H*-Pyrazolen,<sup>[18]</sup> 2*H*-1,2,3-Diazaphospholen<sup>[11]</sup> oder einem 1,2,3,4-Diazadiphosphol.<sup>[20]</sup> Das Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, und die W-P-Bindungslänge beträgt 250.45(12) pm.

## *Experimentelles*

**6a–c:** 1.62 g **1a**, 1.54 g **1b** bzw. 1.71 g **1c** (je 2.5 mmol) werden in 7.5 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0.5 mL DMAD **2** (ca. 5 mmol) wird die Reaktionslösung 2 h (**6c**: 3 h) bei 75 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (<sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle) wird die Lösung bis zur Trockene im Vakuum (ca. 0.1 mbar) eingeengt und der Rückstand durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie an Kieselgel (–20 °C, Hexan/Diethylether, 97.5/2.5) getrennt. Die Eluate werden bis zur Trockene im Vakuum (ca. 0.1 mbar) eingeengt und die Rückstände aus Pentan umkristallisiert. **6a:** orangef. Pulver, Ausbeute: 240 mg (12%), Schmp. 132 °C (Zersetzung); **6b:** rotes Pulver, Ausbeute: 160 mg (9%), Schmp. 121 °C (Zersetzung); **6c:** rotes Pulver, Ausbeute: 90 mg (5%), Schmp. 113 °C (Zersetzung).

Eingegangen am 14. Februar 1997 [Z10119]

**Stichworte:** Heterocyclen · Komplexchemie · P-Liganden · Wolfram · Ylide

[5] a) A. Holm, N. Harrit, I. Trabjerg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1978**, 746; b) N. Harrit, A. Holm, I. R. Dunkin, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1227.

[6] Zur Kennzeichnung des zwitterionischen Zustandes des dreiatomigen, zentralen Gerüsts der Verbindungen vom Typ I mit E = PR und um die Verwandtschaft mit anderen Stickstoff-Yilden sowie den Nitriloxiden, -sulfiden und -Yilden aufzuzeigen, schlagen wir als Benennung „Nitriliumphosphan-Ylide“ vor. In vorangegangenen Publikationen hatten wir den Namen „Phosphanitrylylid“ für diese reaktive Zwischenstufe verwendet. Obgleich eine Verwechslung mit den durch G. Bertrand eingeführten  $\sigma^3\pi^5$ -Phosphanitriilen ( $R_2PN$ ) nicht naheliegend erscheint, haben wir uns zu dem neuen Namen entschlossen.

[7] R. Streubel, A. Kusenberg, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2427.

[8] R. Streubel, L. Ernst, J. Jeske, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2113.

[9] A. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, R. Streubel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2507.

[10] Wir berichteten vor kurzem über die intermediäre Bildung von Phosphacarbonyl-Ylid-Komplexen: R. Streubel, A. Ostrowski, H. Wilkens, F. Ruthe, J. Jeske, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 378.

[11] Übersicht über Azaphosphole: a) A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 258 ff.; b) A. Schmidpeter in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 3 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 709 ff.

[12] R. Streubel, J. Jeske, P. G. Jones, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 80.

[13] R. Streubel, A. Ostrowski, unveröffentlichte Ergebnisse.

[14] IR der jeweiligen Reaktionslösung:  $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2227$  (**1a/2**), 2229 (**1b/2**), 2234 (**1c/2**)  $\text{cm}^{-1}$ .

[15] Kristallstrukturanalyse von **6b**:  $C_{25}\text{H}_{30}\text{NO}_4\text{PSi}_2\text{W}$ ,  $M_r = 759.50$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 1050.9(2)$ ,  $b = 2178.5(4)$ ,  $c = 1359.4(2)$  pm,  $\beta = 103.46(2)^\circ$ ;  $V = 3.0268(9)$  nm $^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.667$  Mg m $^{-3}$ ;  $\lambda = 0.71073$  pm,  $T = 143$  K; der Kristall ( $0.54 \times 0.38 \times 0.20$  mm) wurde in Inertöl bei  $-130^\circ\text{C}$  auf einem Stoe-STADI-4-Diffraktometer montiert. Die Intensitäten wurden bis  $2\theta = 50^\circ$  gesammelt. Von 8639 Reflexen waren 5330 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.0406$ ). Nach einer semiempirischen Absorptionskorrektur (Psi-scan) wurde die Struktur mit der Schweratom-Methode gelöst (SHELXS-86) und mit voller Matrix und dem Kleinst-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL-93). Methylprotonen wurden mit einem Rigid-Modell berücksichtigt, alle anderen H-Atome mit einem Riding-Modell. Endgültiger  $wR2 = 0.0732$  basierend auf  $F^2$  für alle Daten, konventioneller  $R(F)$ -Wert:  $R1 = 0.0309$ , 360 Parameter und 162 Restraints;  $\Delta\rho_{\text{max.}} = 955$  enm $^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100177“ beim Cambridge Crystalllography Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

[16] A. Holm, J. J. Christiansen, C. Lohse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 960.

[17] Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale ähnlicher 3-Aryl-4,5-di(methyloxycarbonyl)isothiazole liegen ebenfalls in diesem Bereich: P. A. Brownsort, R. M. Paton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 2339.

[18] Übersicht über  $1H$ -Pyrazole: K. Krischke, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E8b, **1994**, S. 399 ff.

[19] Übersicht über  $1H$ -Phosphol-Komplexe: a) F. Mathey, J. Fischer, H. J. Nelson, *Struct. Bonding (Berlin)* **1983**, *55*, 153; b) F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429.

[20] C. Charrier, N. Maigrot, L. Ricard, P. le Floch, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2133.