

Aktivität von **1** durch geeignete Cokatalysatoren erhöht werden kann und ob sich die NMR/Reaktivitäts-Korrelation von Abbildung 3 bestätigen lässt, wäre dennoch interessant (vorausgesetzt, daß mögliche Probleme mit der Löslichkeit und Stabilität der potentiellen Katalysatoren überwunden werden können).

Eingegangen am 9. Juli 1997 [Z 10658]

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen • Homogene Katalyse • NMR-Spektroskopie • Polymerisation • Vanadium

- [1] a) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1,2 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**; b) W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074–1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1049–1067.
- [2] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545–566.
- [3] J. Boor, Jr., *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, **1979**.
- [4] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- [5] Siehe beispielsweise: F. J. Karol, K. J. Cann, B. E. Wagner in *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky, H. Sinn), Springer, New York, **1988**, S. 149.
- [6] F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5886–5887.
- [7] F. J. Feher, R. L. Blanski, *Organometallics* **1993**, *12*, 958–963.
- [8] M. Bühl, F. A. Hamprecht, *J. Comput. Chem.*, im Druck.
- [9] Methode für die Geometrieoptimierung: gradientenkorrigiertes Austausch-Korrelations-Funktional von Becke (A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100) und Perdew (J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; *ibid.* **1986**, *34*, 7406), abgekürzt BP86, und Basis I, d. h. Wachters' (14s11p6d)/[8s7p4d]-Allelektronen-Basis – erweitert um eine zusätzliche diffuse d- und zwei 4p-Funktionen – für V (A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033–1036; P. J. Hay, *ibid.* **1977**, *66*, 4377–4384), relativistisches Pseudopotential für 64 Elektronen zusammen mit dem (4s4p)/[2s2p]-Valenz-Double-Zeta-Basisatz für Sb (A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441), erweitert um eine d-Polarisationsfunktion mit Exponent 0.211, sowie die Standard-6-31G*-Basis für alle übrigen Elemente (z. B. W. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**). Nullpunkt Korrekturen wurden mit harmonischen Schwingungsfrequenzen aus analytischen oder numerischen zweiten Ableitungen errechnet. Es ist bekannt, daß diese Art Dichtefunktionale verlässliche Beschreibungen von Geometrien, Schwingungen und Energien von Übergangsmetallkomplexen liefert (siehe z. B. T. Ziegler, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 743–761).
- [10] Magnetische Abschirmkonstanten wurden mit der GIAO(Gauge-Including-Atomic-Orbitals)-DFT-Methode berechnet, wie sie im Gaussian-94-Programm (M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, Gaussian 94, Pittsburgh, PA, 1995) implementiert ist (J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497–5509), unter Verwendung von Basis I und Beckes Dreiparameter-DFT/Hartree-Fock-Hybrid-Funktional für den Austausch (A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5642), zusammen mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr (C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789), abgekürzt B3LYP, sowie den BP86/I-Geometrien. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu $[\text{VOCl}_3]$ angegeben, dem experimentellen Standard, für den sich auf dem gleichen Niveau eine absolute Abschirmkonstante von $\sigma = -2317$ errechnet.^[8] Es ist nicht zwingend notwendig, daß Geometrieoptimierungen und Berechnungen der chemischen Verschiebungen auf dem gleichen Niveau durchgeführt werden. Bei der Berechnung von gewissen chemischen Verschiebungen für Übergangsmetalle hat sich das B3LYP-Funktional gegenüber anderen als überlegen erwiesen (M. Bühl, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 251–257); siehe auch Lit.^[8].
- [11] Aus der Populationsanalyse der natürlichen Orbitale; Übersicht: A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [12] K. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [13] a) H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1830–1833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1760–1763; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11529–11535.
- [14] Siehe beispielsweise: G. Facita, P. Righetti, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9091–9102.
- [15] Zum Ursprung paramagnetischer Beiträge siehe z. B.: W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165–262; eine Illustration für Übergangsmetallkomplexe findet sich z. B. in: Y. Ruiz-Morales, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3359–3367.
- [16] Beispiele: a) P. DeShong, D. R. Sidler, P. J. Rybczynski, A. A. Ogilvie, W. von Philipsborn, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5432–5437; b) M. Koller, W. von Philipsborn, *Organometallics* **1992**, *11*, 467–468; c) M. Koller, Doktorarbeit, Universität Zürich, **1993**; d) E. J. Meier, W. Kozminski, A. Linden, P. Lustenberger, W. von Philipsborn, *Organometallics* **1996**, *15*, 2469–2477.
- [17] H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Mynott, W. von Philipsborn, T. Egolf, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 231–249.
- [18] R. Fornika, H. Görls, B. Seeman, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1479–1480.
- [19] a) M. Bühl, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 742–754; b) M. Bühl, *Organometallics* **1997**, *16*, 261–267.
- [20] Die NMR-Spektren sollen nicht dazu dienen, mögliche Cokatalysatoren nach ihrer Lewis-Säure-Stärke zu ordnen, sondern dazu, sicherzugehen, daß stabile Komplexe gebildet werden.
- [21] J. C. W. Chien, A. Razavi, *J. Polym. Sci. A* **1988**, *26*, 2369–2380.

Rutheniumcarbene in Makrocyclen: Kohlenmonoxid-induzierte Carbenwanderung vom Metall zum Liganden**

Alain Klose, Euro Solari, Carlo Floriani,*
Silvano Geremia und Lucio Randaccio

Das Potential von Metall-Carben-Einheiten^[1] in makrocyclischen Strukturen ist noch weitgehend unerforscht, sieht man von einigen bemerkenswerten Metallporphyrinen ab. Dies gilt vor allem für Eisen^[2] und – besonders überraschend – für Ruthenium,^[3] da Rutheniumcarbene, die an konventionelle Hilfsliganden gebunden sind, in letzter Zeit eine große Bedeutung für katalytische Metathesereaktionen erlangt haben.^[4]

Wir berichten hier über Rutheniumcarbeneinheiten, die an leicht zugängliches Tetramethyldibenzotetraazaannulen

[*] Prof. Dr. C. Floriani, A. Klose, Dr. E. Solari

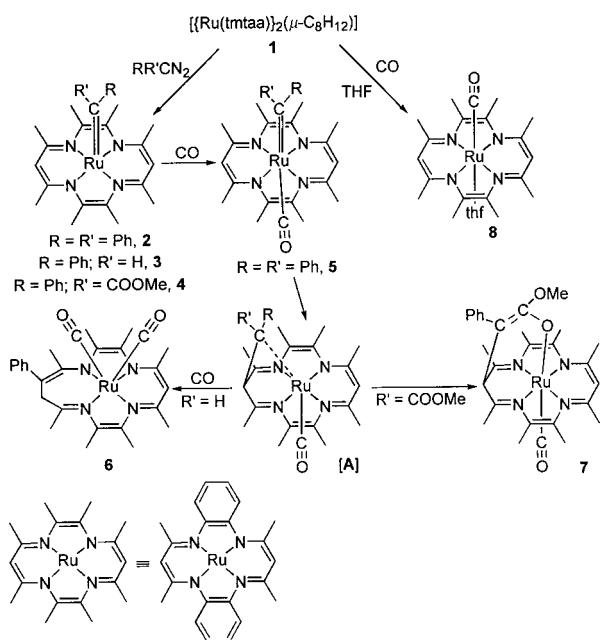
Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne
BCH, CH-1015 Lausanne (Schweiz)
Telefax: Int. +21/6923905

E-mail: carlo.floriani@icma.unil.ch

Dr. S. Geremia, Prof. Dr. L. Randaccio
Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Trieste
I-34127 Trieste (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (Nr. 20-46590.96) und von Ciba Specialty Chemicals (Basel, Schweiz) gefördert.

(tmtaaH₂)^[5] gebunden sind. Die [Ru(tmtaa)]-Komplexe waren bisher nahezu unerforscht. Unser Reaktant war nicht der stabile Komplex [Ru(tmtaa)(PR₃)₂]^[6] sondern der labile Olefinkomplex **1** (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **2**–**8**. Man beachte bei **6** und **7** die Wanderung der Carbeneinheit zum Makrocyclus.

Die Reaktion von **1** mit Diazoalkanen führte zu den entsprechenden Carbenderivaten **2**–**4**,^[7] die vollständig charakterisiert wurden. Die Kristallstruktur von **2** konnte röntgenographisch bestimmt werden,^[8] und damit liegt erstmals eine Röntgenstrukturanalyse eines Rutheniumcarbens vor, das an einen Makrocyclus gebunden ist (Abb. 1).

Anders als in Carbeneisen-^[2a] und Carbenosmium-Porphyrinen,^[9] in denen die Metallzentren stets sechsfach koordiniert

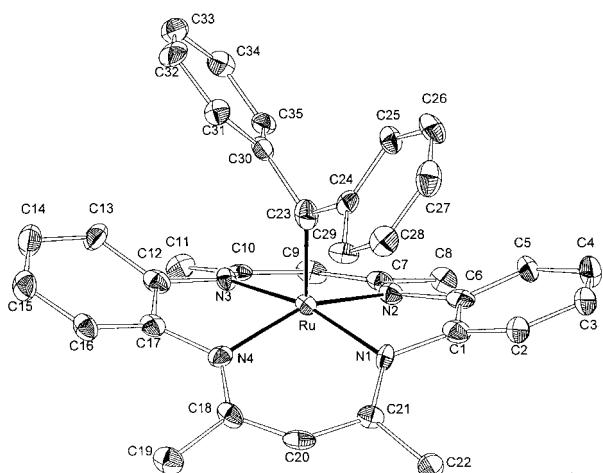


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall (Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-C23 1.874(3), Ru-N1 2.044(6), Ru-N2 2.024(6), Ru-N3 2.034(6), Ru-N4 2.028(7); Ru-C23-C24 122.5(5), Ru-C23-C30 122.3(5), C24-C23-C30 116.4(6).

sind, ist das Rutheniumzentrum in **2** verzerrt tetragonal-pyramidal umgeben. Das Metallzentrum ist um 0.374(3) Å in Richtung des Carbenkohlenstoffs aus der mittleren Ebene der vier Stickstoffzentren ausgelenkt, und der Ru-C23-Vektor steht senkrecht darauf. Die aus den Kohlenstoffzentren C23, C24 und C30 gebildete Ebene ist nahezu parallel zum N1-N3-Vektor, und die Diederwinkel C30-C23-Ru-N3 sowie C24-C23-Ru-N2 betragen $-6.6(6)^\circ$ bzw. $-91.0(6)^\circ$. Die Ru=C-Bindungslänge von 1.874(8) Å, die in Porphyrin- und anderen Makrocyclen-gebundenen Rutheniumcarbenen nicht auftritt, ähnelt denen in Rutheniumphosphanderivaten^[4a, c, f]. Ob die Oxidationsstufe des Rutheniumzentrums in **2** II oder IV ist, lässt sich anhand des Abstands des Rutheniumzentrums von der N₄-Ebene (0.374(3) Å) gut feststellen.^[10] Demzufolge sollte eine diamagnetische Low-spin-d⁶-Elektronenkonfiguration vorliegen, wie auch der Vergleich mit [Ru(tmtaa)-(CO)(thf)] **8** (0.216(5) Å) zeigt.^[7, 11] Bei einer d⁴-Konfiguration wäre ein wesentlich größerer Abstand zu erwarten. Der tmtaa-Ligand nimmt die bekannte Sattelkonformation ein.^[5]

Die Carbenderivate **2**–**4** sind bemerkenswert stabil. Allerdings reagieren THF-Lösungen von **2**–**4** mit CO (1 atm) in Abhängigkeit von den Substituenten am Carbenkohlenstoff auf drei Arten. Mit **2** entstand **5**, das isoliert wurde und das Produkt des ersten gemeinsamen Reaktionsschritts ist – des Koordinierens des CO-Moleküls *trans* zum Diphenylcarben-Fragment. Bei **3** und **4** destabilisiert CO das Carben und bewirkt dessen Wandern zum *meso*-Kohlenstoffatom des Makrocyclus.^[5f] Die Folgereaktion des entstehenden freien Radikals (Intermediat **A** in Schema 1) hängt vom Substituenten R' ab. Ist R' = H, verursacht das Radikal eine Ringerweiterung des Makrocyclus zum gekrümmten *cis*-Dicarbonylderivat **6**, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde.^[11] Ist R' eine COOMe-Gruppe wie in **4**, kann das ungepaarte Elektron in **A** über die Methoxycarbonylgruppe delokalisiert werden, die dann eine Einelektronenreduktion eingeht und zur Verbindung **7** umlagert, die eine Alkoxy-rutheniumeinheit aufweist (Abb. 2).^[12] Dadurch, daß der Carbenkohlenstoff an das Zentrum C9 bindet, wird die Aromatizität und Planarität des sechsgliedrigen Ru-N2-C7-C9-C10-N3-Metallacyclus zerstört. C9 befindet sich 0.315(4) Å über der von den Atomen N2, C7, C10, N3 gebildeten Ebene. An der C7-N2- (1.270(5) Å) und der C10-N3-Bindungslänge (1.278(5) Å) wird deutlich, daß es sich dabei um Iminogruppen handelt; das *meso*-alkylierte tmtaa ist nun ein monoanionischer Ligand. Die Annahme, daß eine Brücke zwischen C9 und dem Rutheniumzentrum entsteht (siehe Schema 1), wird folgendermaßen gestützt: *a*) der Doppelbindungscharakter der C23-C25-Bindung (1.390(5) Å), *b*) die Planarität der Brücke C23-C25-C26-C27 (Diederwinkel $-7.8(6)^\circ$), *c*) eine leichte Vergrößerung des C23-O1-Abstands (1.260(4) Å) in Übereinstimmung mit einer Ladungsdelokalisierung über das O1-C23-C25-Fragment, das als monoanionische Oxoallyleinheit fungiert.

Die Bildung von **5**–**7** aus **2**–**4** und CO ist nicht nur für das chemische Verhalten von Makrocyclen-gebundenen Rutheniumcarbenen besonders aufschlußreich, sondern zeigt allgemein, wie sich Verbindungen dieser Art umsetzen lassen. In der Tat ist die Destabilisierung durch eine π -Säure ein Schlüsselmerkmal bei Metathesen, die von Rutheniumcar-

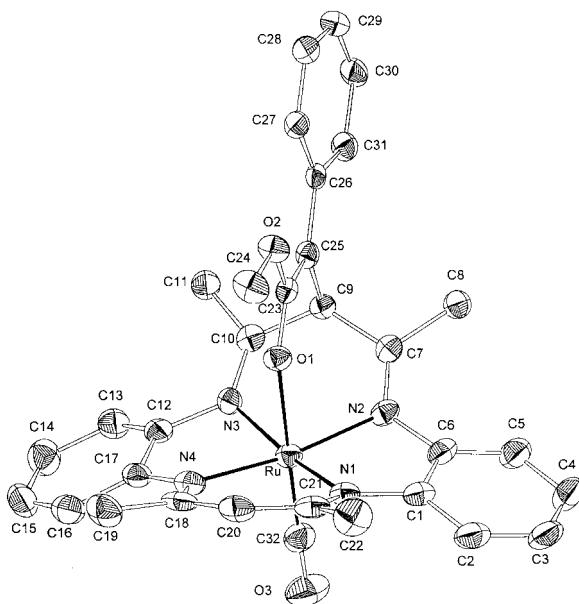


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von 7 im Kristall (Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ru-O1 2.134(3), Ru-N1 2.011(3), Ru-N2 2.024(3), Ru-N3 2.006(6), Ru-N4 2.027(3), C7-C9 1.518(5), C9-C10 1.529(6), C9-C25 1.538(5), C23-C25 1.387(5), C23-O1 1.260(4), C23-O2 1.368(4).

benen unterstützt werden,^[4] obwohl dabei die *cis*-Konfiguration zu einer Reaktion zwischen dem destabilisierten Carben und dem externen Substrat führt. Unsere Ergebnisse können als Modell für die Wanderung von Carbenen vom Metallatom zum Porphyrinring in eisenhaltigen Systemen dienen.^[2] Ein weiteres Ergebnis unserer Untersuchungen ist die Entdeckung eines unkonventionellen, an einen metallhaltigen Makrocyclus gebundenen Carbens als potentiellem Metathesekatalysator und als Vorläufer für die Gewinnung hochvalenter Rutheniumkomplexe.

Experimentelles

2: Zu einer Suspension aus **1**·THF (3.77 g, 7.06 mmol) und 150 mL THF wurde in 50 mL THF gelöstes Diphenyldiazomethan (1.38 g, 7.10 mmol) gegeben. Unter Stickstoffabgabe bildete sich langsam eine Lösung, die 36 h gerührt und dann auf 10 mL eingeengt wurde. Anschließend wurde *n*-Hexan zugegeben (30 mL), das mikrokristalline Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet (3.55 g, 74 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus THF/Hexan erhalten. Elementaranalyse von **2** ber. für $C_{39}H_{40}N_4ORu$: C 68.70, H 5.91, N 8.22; gef.: C 68.78, H 5.99, N 8.52. 1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz, 298 K): δ = 6.92–6.88 (m, 4 H, Ar), 6.73–6.69 (m, 4 H, Ar), 6.45 (m, 10 H, Ph), 4.91 (s, 2 H, CH), 3.56 (m, 4 H, THF), 2.13 (s, 12 H, CH_3), 1.40 (m, 4 H, THF). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50.3 MHz, 298 K): δ = 291.8 (Carben-C). Die Kristalle enthalten ein Äquivalent THF.

7: Eine orangefarbene THF-Lösung (100 mL) von **4** (0.58 g, 0.98 mmol) wurde auf 0 °C gekühlt und dann mit CO gesättigt. Die Lösung wurde sofort rot. Über Nacht wurde sie unter CO aufbewahrt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt mit Hexan (30 mL) behandelt, abfiltriert und der verbleibende Feststoff im Vakuum getrocknet (0.39 g, 64 %). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Toluol/Hexan (1/1) erhalten. Elementaranalyse von **7**: ber. für $C_{32}H_{30}N_4O_3Ru$: C 62.02, H 4.88, N 9.04; gef.: C 61.50, H 5.10, N 8.92. IR (Nujol, $\bar{\nu}$ = 1905 (s, CO), 1732 (m, COO) cm⁻¹. 1H -NMR (C_6D_6 , 400 MHz, 298 K): δ = 7.87–6.51 (m, 13 H, Ar), 4.65 (s, 1 H, HC=C), 4.48 (s, 1 H, CH), 3.59 (s, 3 H, OCH_3), 2.01 (s, 6 H, CH_3), 1.88 (s, 6 H, CH_3). ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz,

298 K): δ = 211.9 (CO), 164.6, 161.7, 157.2, 150.9, 145.7, 142.4, 128.8, 126.9, 125.2, 122.0, 121.0, 120.6, 120.3, 109.1, 71.4, 63.7, 50.4, 23.7, 20.2.

Eingegangen am 10. Juli 1997 [Z10673]

Stichwörter: Carbene · Makrocyclen · Metathese · Ruthenium · Umlagerungen

- [1] U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreissl, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim, **1983**; W. D. Wulff in *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: L. S. Liebeskind), Jay, London, **1989**, S. 209–393; J. W. Herndon, S. U. Turner, L. A. McMullen, J. J. Matasi, W. F. K. Schnatter in *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: L. S. Liebeskind), Jay, London, **1994**, S. 51–95; M. P. Doyle, W. D. Wulff, L. S. Hegedus, J. R. Stille in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1995**, Kap. 5.1–5.5.
- [2] a) D. Mansuy, M. Lange, J. C. Chottard, J. F. Bartoli, B. Chevrier, R. Weiss, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 828–829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 781–782; b) A. L. Balch, R.-J. Cheng, G. N. La Mar, L. Latos-Grazynski, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2651–2656; c) P. J. Brothers, J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 209–215; d) D. Mansuy, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 759–770; e) I. Artaud, N. Gregoire, J.-P. Battioni, D. Dupre, D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8714–8716; f) I. Artaud, N. Gregoire, P. Leduc, D. Mansuy, *ibid.* **1990**, *112*, 6899–6905; g) J. R. Wolf, C. G. Hamaker, J.-P. Djukic, T. Kodadek, L. K. Woo, *ibid.* **1995**, *117*, 9194–9199; h) C. J. Ziegler, K. S. Suslick, *ibid.* **1996**, *118*, 5306–5307; i) D. Mansuy, J. P. Mahy in *Metalloporphyrin Catalyzed Oxidations* (Hrsg.: F. Montanari, L. Casella), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, **1994**, S. 175–206.
- [3] J. P. Collman, P. J. Brothers, L. McElwee-White, E. Rose, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4570–4571; J. P. Collman, P. J. Brothers, L. McElwee-White, E. Rose, *ibid.* **1985**, *107*, 6110–6111.
- [4] a) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110; b) S. J. Miller, H. E. Blackwell, R. H. Grubbs, *ibid.* **1996**, *118*, 9606–9614; c) B. Mohr, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1996**, *15*, 4317–4325; d) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446–452; e) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858–9859; f) M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, E. Oñate, L. A. Oro, B. Zeier, *Organometallics* **1994**, *13*, 4258–4265.
- [5] Wichtige Arbeiten zur Anwendung von [tmtaa]²⁺ als Hilfsligand in der Organometallchemie früher Übergangsmetalle sind z.B.: a) V. L. Goedken, J. A. Ladd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 910–911; *ibid.* **1982**, 142–144; b) C. Floriani, S. Ciurli, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 86–88; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 70–72; c) E. Solari, S. De Angelis, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 96–101; d) S. De Angelis, E. Solari, E. Gallo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *ibid.* **1992**, *31*, 2520–2527; e) L. Giannini, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2279–2281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2204–2206; f) L. Giannini, E. Solari, S. De Angelis, T. R. Ward, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5801–5811; g) D. G. Black, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 3539–3550; h) A. J. Blake, P. Mountford, G. I. Nikonorov, D. Swallow, *Chem. Commun.* **1996**, 1835–1836; i) H. Schumann, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1808–1813; j) G. I. Nikonorov, A. J. Blake, P. Mountford, *ibid.* **1997**, *36*, 1107–1112.
- [6] a) F. A. Cotton, J. Czuchajowska, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1221–1224; b) L. Luo, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 252–254.
- [7] Von **3**, **4**–**6** und **8** liegen korrekte Analysendaten vor.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **2**: $C_{35}H_{32}N_4Ru \cdot C_6H_8O$, $M_r = 681.82$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 11.414(14)$, $b = 14.297(12)$, $c = 11.332(8)$ Å, $\alpha = 108.77(6)$ °, $\beta = 104.29(10)$ °, $\gamma = 105.25(11)$ °, $Z = 2$, $V = 1574(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.439$ g cm⁻³, $\mu = 5.37$ cm⁻¹, Mo_{Kα}-Strahlung. $R1$, $wR2$ und S betrugen nach dem letzten Verfeinerungscyclus 0.0878, 0.2225 bzw. 1.030 für 410 Parameter und 5831 beobachtete unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Kristallstrukturanalyse von **7**: $C_{32}H_{30}N_4O_3Ru \cdot 1.5C_7H_8$, $M_r = 757.37$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 11.269(4)$, $b = 9.445(2)$, $c = 33.854(12)$ Å, $\beta = 91.63(3)$ °, $Z = 4$, $V = 3602(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} =$

1.397 g cm⁻³, $\mu = 0.481$ mm⁻¹, Mo_{K_α}-Strahlung. $R1$, $wR2$ und S betragen nach dem letzten Verfeinerungscyclus 0.0365, 0.1117 bzw. 1.896 für 467 Parameter und 4986 beobachtete unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-177“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [9] J.-P. Djukic, D. A. Smith, V. G. Young, Jr., L. K. Woo, *Organometallics* **1994**, *13*, 3020–3026.
 [10] Eine Korrelation zwischen der Auslenkung des Metallzentrums aus der Ebene und seiner dⁿ-Konfiguration in tmtaa-Komplexen ist beschrieben worden.^[5d]
 [11] C. Floriani, noch unveröffentlicht.

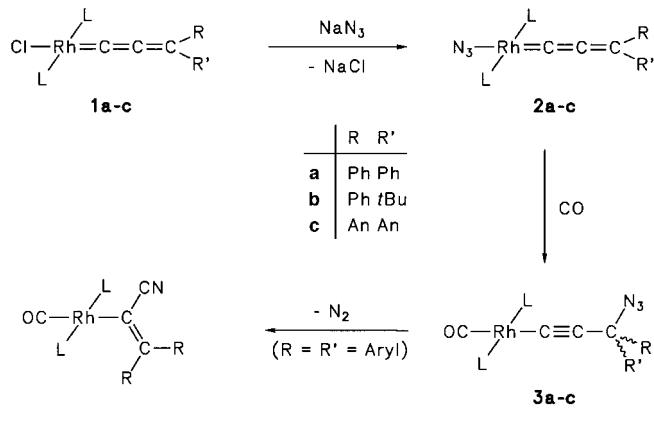
Eine neuartige C–N-Verknüpfung als Folge der Wanderung eines Azidoliganden zu einer C=C=CRR'-Einheit

Matthias Laubender und Helmut Werner*

Professor The Lord Lewis zum 70. Geburtstag gewidmet

Insertionen („migratory insertion reactions“) von CO in Metall-Kohlenstoff-Bindungen gehören zu den wichtigsten Reaktionen in der Organometallchemie und der homogenen Katalyse.^[1, 2] Bei unseren Untersuchungen^[3] zur Reaktivität von Metalla-allenen [$L_nM=C=CRR'$] und Metalla-butatrienen [$L_nM=C=C=CRR'$] fanden wir, daß nicht nur Verbindungen wie *trans*-[Rh(CH=CH₂)*(=C=C=CPh₂)(PiPr₃)₂*] – in situ erhalten aus **1a** und CH₂=CHMgBr –, sondern auch solche der allgemeinen Zusammensetzung *trans*-[Rh(OR)*(=C=C=CPh₂)(PiPr₃)₂*] (R = Ph, COCH₃) bei Einwirkung von CO bereitwillig unter Insertion der C₃Ph₂-Einheit in die Rh-C- bzw. Rh-O-Bindung reagieren.^[4] Dies veranlaßte uns, strukturell verwandte Komplexe vom Typ *trans*-[Rh(X)*(=C=C=CRR')*(PiPr₃)₂] (wobei X ein über N gebundener Ligand ist) herzustellen, um herauszufinden, ob diese ebenfalls in Gegenwart von CO formal eine Einschiebung der Allenylidengruppe in die Rh-N-Bindung eingehen. Wir berichten hier, daß für X = N₃ eine solche Reaktion stattfindet und – noch bemerkenswerter – die Wanderung des Azids eine neuartige C–N-Verknüpfung nach sich zieht, bei der ein substituiertes Acrylnitril als Ligand entsteht.

Die Chlororhodium(I)-Komplexe **1a–c** reagieren mit NaN₃ im Überschuß in Aceton/THF (1/1) bei Raumtemperatur unter Bildung der Verbindungen **2a–c** (Schema 1), die nach Kristallisation aus Aceton als tieffarbige kristalline Feststoffe (**2a**: rot; **2b**: grün; **2c**: violett) in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert werden. Von den spektroskopischen Daten von **2a–c** (Tabelle 1) sind vor allem die drei Tieffeldsignale zwischen $\delta = 255$ und 140 der Allenyliden-Kohlen-



Schema 1. L = PiPr₃; An = *p*-MeOC₆H₄.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **2a–c**, **3b**, **4a**, **c** und **5** (ohne die Daten für die Phosphanliganden, die *tert*-Butyl- und die Arylgruppen).

2a: IR (C ₆ H ₆): $\tilde{\nu} = 2060$ (N=N=N), 1870 cm ⁻¹ (C=C=C); ¹³ C-NMR (100.6 MHz, CD ₂ Cl ₂): $\delta = 244.6$ (dt, ¹ J(RhC) = 15.1, ² J(PC) = 6.0 Hz, Rh=C=C=C), 233.7 (dt, ¹ J(RhC) = 62.4, ² J(PC) = 17.1 Hz, Rh=C=C=C), 140.5 (s, Rh=C=C=C)
2b: IR (C ₆ H ₆): $\tilde{\nu} = 2050$ (N=N=N), 1885 cm ⁻¹ (C=C=C); ¹³ C-NMR (100.6 MHz, CD ₂ Cl ₂): $\delta = 255.0$ (dt, ¹ J(RhC) = 62.4, ² J(PC) = 17.1 Hz, Rh=C=C=C), 230.3 (dt, ¹ J(RhC) = 16.1, ³ J(PC) = 6.0 Hz, Rh=C=C=C), 162.0 (br. s, Rh=C=C=C)
2c: IR (C ₆ H ₆): $\tilde{\nu} = 2050$ (N=N=N), 1885 cm ⁻¹ (C=C=C); ¹³ C-NMR (100.6 MHz, CD ₂ Cl ₂): $\delta = 235.0$ (dt, ¹ J(RhC) = 61.4, ² J(PC) = 17.1 Hz, Rh=C=C=C), 228.4 (dt, ¹ J(RhC) = 15.1, ³ J(PC) = 6.0 Hz, Rh=C=C=C), 142.0 (s, Rh=C=C=C)
3b: IR (C ₆ H ₆): $\tilde{\nu} = 2100$ (N=N=N), 2065 (C≡C), 1945 cm ⁻¹ (CO); ¹³ C-NMR (100.6 MHz, C ₆ D ₆): $\delta = 195.4$ (m, RhCO), 121.5 (dt, ¹ J(RhC) = 44.3, ² J(PC) = 19.1 Hz, RhC≡C), 112.8 (dt, ¹ J(RhC) = 12.1, ³ J(PC) = 2.0 Hz, RhC≡C), 77.7 (br. s, RhC≡CC)
4a: IR (C ₆ H ₆): $\tilde{\nu} = 2145$ (C≡N), 1945 cm ⁻¹ (CO); ¹³ C-NMR (100.6 MHz, C ₆ D ₆): $\delta = 195.3$ (dt, ¹ J(RhC) = 56.3, ² J(PC) = 15.6 Hz, Rh-CO), 160.3 (br. t, ³ J(PC) = 4.5 Hz, C=CPh ₂), 143.0 (dt, ¹ J(RhC) = 31.2, ² J(PC) = 14.6 Hz, Rh-C), 125.2 (t, ³ J(PC) = 2.0 Hz, C≡N)
4c: IR (C ₆ H ₆): $\tilde{\nu} = 2145$ (C≡N), 1947 cm ⁻¹ (CO); ¹³ C-NMR (100.6 MHz, C ₆ D ₆): $\delta = 194.4$ (dt, ¹ J(RhC) = 57.3, ² J(PC) = 15.1 Hz, Rh-CO), 160.4 (t, ³ J(PC) = 5.0 Hz, C=C(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄) ₂), 136.9 (dt, ¹ J(RhC) = 31.2, ² J(PC) = 15.1 Hz, Rh-C), 126.3 (br. s, C≡N)
5: IR (C ₆ H ₆): $\tilde{\nu} = 2213$ (NCO), 1892 cm ⁻¹ (C=C=C); ¹³ C-NMR (100.6 MHz, C ₆ D ₆): $\delta = 255.2$ (dt, ¹ J(RhC) = 60.4, ² J(PC) = 17.1 Hz, Rh=C=C=C), 233.5 (dt, ¹ J(RhC) = 15.1, ³ J(PC) = 6.0 Hz, Rh=C=C=C), 159.9 (br. s, Rh=C=C=C)

stoffatome in den ¹³C-NMR- sowie die intensive N=N=N-Valenzschwingung bei 2050–2060 cm⁻¹ in den IR-Spektren charakteristisch. Wie die Kristallstrukturanalyse von **2b** (Abb. 1) belegt,^[5] ist die Rh-C1-C2-C3-Kette wie in dem ähnlichen Chloroderivat *trans*-[RhCl(*=C=C=C(o-Tol)Ph*)(PiPr₃)₂]^[6] (Tol = Toluyl) nahezu linear, während die dazu *trans*-ständige Rh-N1-N2-N3-Einheit gewinkelt ist. Die Abwinkelung (143.7(5) $^\circ$) ist stärker als in der analogen Carbonylverbindung *trans*-[Rh(N₃)(CO)(PPh₃)₂], in der der Rh-N1-N2-Winkel 132(1) $^\circ$ beträgt.^[7]

Ähnlich wie die Phenolato- und Acetatorhodium(I)-Verbindungen *trans*-[Rh(OR)*(=C=C=CPh₂)(PiPr₃)₂*] sind auch

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. M. Laubender
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-97074 Würzburg
 Telefax: Int. +931/888-4605
 E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG gefördert.