

Synthese von 3*H*-1,2,3,4-Triazametallol-Komplexen durch Addition von Azidoameisensäure-methylester an die Metall – Kohlenstoff-Dreifachbindung Cyclopentadienyl-substituierter Carbin-Komplexe von Molybdän und Wolfram[☆]

Claudia M. Stegmair, Waltraud Ullrich, Wolfgang Schütt, Paul Kiprof und Fritz R. Kreißl*

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

Eingegangen am 4. Dezember 1991

Key Words: Carbyne complexes / Carbene complexes / 3*H*-1,2,3,4-Triazametallol-Komplexe / Molybdenum complexes / Tungsten complexes

Synthesis of 3*H*-1,2,3,4-Triazametallol Complexes by the Addition of Methyl Azidoformate to the Metal – Carbon Triple Bond of Cyclopentadienyl-Substituted Carbyne Complexes of Molybdenum and Tungsten^{*}

$\text{N}_3\text{CO}_2\text{Me}$ attacks the electron-rich metal – carbon triple bond in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_{2-n}(\text{PMe}_3)_n\text{M}\equiv\text{CR}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Tol}$;

$n = 0, 1$) (**1**) to provide neutral 3*H*-1,2,3,4-Triazametallol complexes **2**.

Bei der Synthese von auf üblichen Wegen nicht zugänglichen Aziridinen^[1] kommt Azidoameisensäureestern eine besondere Bedeutung zu: In einer photochemischen Reaktion wird ein intermediär gebildetes Nitren an die C=C-Bindung von Alkenen addiert. Mit ausgewählten C≡C- und P≡C-Bindungssystemen reagieren Alkyl- und Arylazide unter [2 + 3]-Cycloaddition zu Triazolen^[2,3] bzw. Triazaphospholen^[4,5]. Im Gegensatz hierzu setzen sich Sila-, Germa- und Stannaethene mit Silylaziden zu Triazolininen um^[6,7].

Wir berichten nun über Reaktionen Cyclopentadienyl-substituierter Carbinkomplexe^[8–10] $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{LM}\equiv\text{CR}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$; $\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3$) mit Azidoameisensäure-methylester^[11]. Sowohl unter photochemischen als auch unter thermischen Bedingungen erfolgt keine Abspaltung von Distickstoff sondern die Überbrückung der $\text{M}\equiv\text{C}$ -Bindung durch eine N–N–N-Brücke.

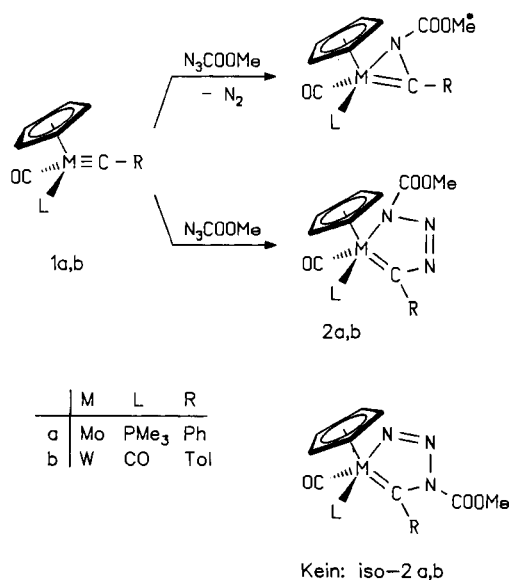
Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)(phenylcarbin)molybdän^[12] (**1a**) sowie Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(4-methylphenylcarbin)wolfram^[8] (**1b**) reagieren in Pentan mit Azidoameisensäure-methylester^[11] quantitativ zu 3*H*-1,2,3,4-Triazametallol-Komplexen **2a, b**.

Ebenso wie bei der Umsetzung von Methylidinphosphan mit Methylazid^[4] wird hierbei nur ein Regioisomer **2** erhalten; *iso*-**2** ist bisher nicht nachgewiesen worden. Die Komplexe **2** fallen als grüne (**2a**) bzw. dunkelrote (**2b**), in Dichlormethan gut lösliche, diamagnetische, IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, ³¹P-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch und elementaranalytisch charakterisierte Feststoffe an.

Einen ersten Hinweis auf den Einbau von Azidoameisensäure-methylester lieferten die CI-Massenspektren (Isobutan) mit den entsprechenden Molekül-Ionen (**2a**: $m/z = 457$; **2b**: $m/z = 510$). In den ¹³C-NMR-Spektren werden die Signale der Carben-Kohlenstoff-Atome mit $\delta = 264.8$ (**2a**) bzw. $\delta = 257.3$ (**2b**) im Verschiebungsbereich von Aminocarben-Komplexen^[13] gefunden; jedoch erlauben NMR-spektroskopische Untersuchungen allein bisher keine eindeutige Festlegung der Position des CO_2Me -Substituenten am Triazametallol-Ring. Dies gelang schließlich mittels einer Röntgenstrukturanalyse.

Die pseudoquadratisch-pyramidale Struktur von **2a** (Abb. 1) ist durch einen Mo–C(2)-Abstand von 207.9(3) pm gekennzeichnet, der eindeutig im Bereich von M=C-Bindungen^[14] liegt. Die Winkelsumme von 360° am Carben-Kohlenstoff-Atom belegt dessen sp^2 -Charakter. Innerhalb des planaren Triazametallol-Rings hat die N(2)–N(3)-Bindung mit 128.8(4) pm einen Doppelbindungscharakter, während N(1)–N(2) exakt einer aromatischen N–N-Bindung entspricht^[15–17].

Die hier beschriebenen [3 + 2]-Cycloadditionsreaktionen lassen sich auch an weiteren Cyclopentadienyl-substituierten Carbin-Komplexen $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_{2-n}(\text{PMe}_3)_n\text{M}\equiv\text{CR}$



(M = Mo, W; R = Me, Ph, Tol, NEt₂; n = 0, 1) sowie mit anderen Azidocarbonsäureestern wie N₃CH₂CO₂Me erfolgreich durchführen. Versuche, Distickstoff photochemisch abzuspalten, führen bisher lediglich zur Zersetzung der Triazametallol-Komplexe. Im Gegensatz zu kationischen, Methylthio-überbrückten η²-Thiocarben-Komplexen [C₅H₅(CO)_{2-n}(PMe₃)_nM=C(R)SMe][BF₄]^[18] weist das Carben-Kohlenstoff-Atom in den Triazawolframol-Verbindungen C₅H₅(CO)₂W=C(R)-N=N-NCOOMe (R = Me, Ph, Tol) keine ausgeprägte Basizität auf. Entsprechend reagieren die Verbindungen nicht mit H[BF₄], CF₃CO₂H, HCl oder [Me₃O][BF₄]^[19].

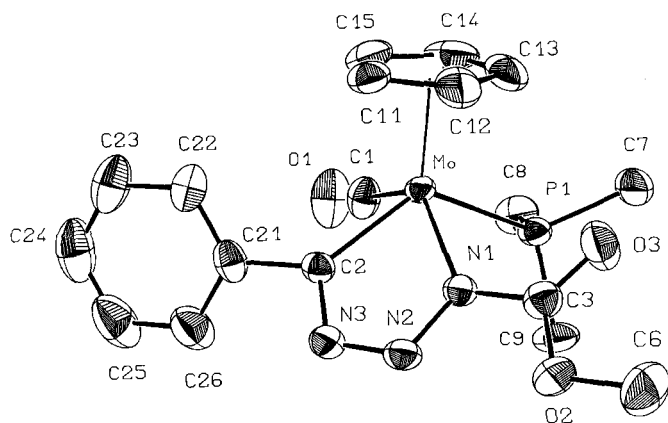


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** in festem Zustand; ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°]: Mo–P(1) 250.8(1), Mo–N(1) 210.6(3), Mo–C(1) 194.6(4), Mo–C(2) 207.9(3), C(1)–O(1) 116.0(4), N(1)–N(2) 135.5(4), N(2)–N(3) 128.8(4), N(3)–C(2) 137.8(4); C(2)–Mo–N(1) 70.7(1), Mo–N(1)–N(2) 121.0(2), N(1)–N(2)–N(3) 112.8(2), N(2)–N(3)–C(2) 116.1(3), Mo–C(2)–N(3) 119.2(2)

Im Gegensatz zu organischen Aziden wird die Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung in Pentacarbonyl(diethylaminocarbonyl)wolfram-tetrafluorborat von salzartigen Aziden nicht angegriffen. Vielmehr erfolgt dabei unter Carbonyl-Eliminierung die Ausbildung eines zweikernigen, doppelt Azido-verbrückten Komplexes Et₂NC≡W(CO)₃(μ²-N₃)₂W≡CNEt₂(CO)₃^[20].

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgas (Argon/Stickstoff) durchgeführt. – IR: Perkin-Elmer 1600 FTIR. – NMR: Jeol JNM-GX 270. – MS: Finnigan MAT 90. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor der TU München.

4-Carbonyl-4-(η⁵-cyclopentadienyl)-5-phenyl-4-(trimethylphosphan)-1,2,3-triaza-4-molybda-1,4-cyclopentadien-3-carbonsäure-methylester (2a): Eine Lösung von 0.50 g (1.40 mmol) **1a** in 100 ml Pentan versetzt man bei –50 °C mit 0.20 g (1.97 mmol) N₃CO₂CH₃ und erwärmt unter Rühren langsam auf Raumtemperatur. Nach 8 h werden das Lösungsmittel und nicht umgesetzter Ester abdekantiert, der grüne Rückstand wird mehrmals mit Pentan gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 0.62 g (98%)

C. M. Stegmair, W. Ullrich, W. Schütt, P. Kiprof, F. R. Kreißl

grüne Kristalle. – IR (CH₂Cl₂): ν = 1916 cm^{–1} vs, 1716 m [ν(CO)]. – ¹H-NMR [270 MHz, CD₃NO₂, CHD₂NO₂ (δ = 4.33) als int. Standard]: δ = 7.80–7.25 (m, 5H, C₆H₅), 5.42 (d, J = 1.46 Hz, 5H, C₅H₅), 4.00 (s, 3H, OCH₃), 1.29 [d, J = 9.77 Hz, 9H, P(CH₃)₃]. – ¹³C-NMR [67.94 MHz, CD₃NO₂, CHD₂NO₂ (δ = 62.8) als int. Standard]: δ = 264.8 (Mo=C), 249.8 (d, J = 19.1 Hz, CO), 164.1 (d, J = 2.2 Hz, CO₂), 153.7, 129.8, 129.0, 128.7 (C₆H₅), 94.4 (C₅H₅), 55.0 (OCH₃), 19.5 [d, J = 27.9 Hz, P(CH₃)₃]. – ³¹P-NMR [109.37 MHz, CD₃NO₂, 85% H₃PO₄ (δ = 0.0) als ext. Standard]: δ = 6.28 [s, P(CH₃)₃].

C₁₈H₂₂MoN₃O₃P (455.3)

Ber. C 47.48 H 4.87 Mo 21.07 N 9.23

Gef. C 47.07 H 4.90 Mo 21.60 N 8.58

Molmasse 457 (MS; bezogen auf ⁹⁸Mo)

4,4-Dicarbonyl-4-(η⁵-cyclopentadienyl)-5-(p-tolyl)-1,2,3-triaza-4-wolframa-1,4-cyclopentadien-3-carbonsäure-methylester (2b): Analog zu **2a** werden 0.30 g (0.74 mmol) **1b** mit 0.10 g (0.99 mmol) N₃CO₂CH₃ umgesetzt und aufgearbeitet; Ausb. 0.34 g (95%) dunkelrote Kristalle. – IR (CH₂Cl₂): ν = 2018 cm^{–1} vs, 1950 s, 1721 m [ν(CO)]. – ¹H-NMR [270 MHz, CD₂Cl₂, CHDCl₂ (δ = 5.32) als int. Standard]: δ = 7.80–7.29 (m, 4H, C₆H₄), 5.60 (s, 5H, C₅H₅), 4.08 (s, 3H, OCH₃), 2.43 (s, 3H, CH₃). – ¹³C-NMR [67.94 MHz, CD₂Cl₂, CD₂Cl₂ (δ = 53.8) als int. Standard]: δ = 257.3 (W=C); 227.5, 215.4 (CO); 162.2 (CO₂); 149.8, 140.1, 129.9, 129.2 (C₆H₄); 92.5 (C₅H₅); 55.4 (OCH₃); 21.4 (CH₃).

C₁₇H₁₅N₃O₄W (509.2) Ber. C 40.10 H 2.97 N 8.25

Gef. C 39.63 H 2.97 N 8.41

Molmasse 509 (MS; bezogen auf ¹⁸⁴W)

Röntgenstrukturanalyse von 2a^[21]: Grüne Nadeln aus Nitromethan; C₁₈H₂₂MoN₃O₃ · 1.5 CH₃NO₂ (546.8); systematische Aus-

Tab. 1. Atomkoordinaten und isotrop gemittelte thermische Parameter von **2a**; U_{eq} = 1/3 ∑_{i,j} U_{ij} a_i^{*} a_j^{*} a_i · a_j

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Mo	0.04921(3)	0.18754(2)	0.11244(2)	0.024
P1	0.10421(9)	0.33872(5)	0.12984(6)	0.030
O1	-0.2298(3)	0.2512(2)	0.0613(3)	0.057
O2	0.3438(2)	0.1972(2)	-0.0183(2)	0.041
N1	0.1623(2)	0.1864(2)	0.0222(2)	0.028
N2	0.1163(3)	0.1549(2)	-0.0707(2)	0.030
N3	-0.0012(3)	0.1309(2)	-0.0960(2)	0.032
O3	0.3551(3)	0.2279(2)	0.1353(2)	0.048
C1	-0.1248(4)	0.2297(2)	0.0785(3)	0.039
C2	-0.0551(3)	0.1350(2)	-0.0236(2)	0.028
C3	0.2936(3)	0.2053(2)	0.0523(3)	0.035
C6	0.4797(4)	0.2121(4)	0.0115(4)	0.055
C7	0.2442(5)	0.3744(3)	0.2318(3)	0.047
C8	-0.0185(5)	0.4057(3)	0.1461(4)	0.046
C9	0.1243(6)	0.3854(3)	0.0214(3)	0.044
C11	0.0820(4)	0.0623(2)	0.1984(3)	0.035
C12	0.2029(4)	0.1014(3)	0.2270(3)	0.045
C13	0.1950(5)	0.1751(2)	0.2755(3)	0.045
C14	0.0701(6)	0.1833(3)	0.2754(3)	0.044
C15	0.0005(5)	0.1123(2)	0.2293(3)	0.040
C21	-0.1875(3)	0.0983(2)	-0.0619(3)	0.034
C22	-0.2296(4)	0.0469(2)	-0.0037(3)	0.044
C23	-0.3523(4)	0.0135(3)	-0.0400(5)	0.054
C24	-0.4334(4)	0.0321(3)	-0.1327(5)	0.059
C25	-0.3931(5)	0.0830(4)	-0.1919(4)	0.065
C26	-0.2698(4)	0.1153(3)	-0.1566(3)	0.054
N30	0.3072(8)	0.8751(5)	0.6767(5)	0.102
O31	0.233(1)	0.9086(6)	0.6228(6)	0.177
O32	0.2995(7)	0.8880(7)	0.7563(8)	0.182
C30	0.4076(7)	0.8277(5)	0.6736(6)	0.107
N40	1/2	0	1/2	0.228
O42	0.461(2)	1.054(2)	0.548(2)	0.263
O41	0.555(2)	0.935(2)	0.527(2)	0.242
C40	0.635(2)	1.0264(9)	0.569(1)	0.135

lösungen: $h0l$ ($l = 2n + 1$), $0k0$ ($k = 2n + 1$); Raumgruppe: $P2_1/c$ (Int. Tab. Nr. 14); Gitterkonstanten aus einer least-squares Verfeinerung von 15 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln: $a = 1113.4(1)$, $b = 1615.0(2)$, $c = 1443.4(2)$ pm; $\beta = 110.59(1)^\circ$; $V = 2429 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.49$ g cm⁻³; $F_{000} = 1120$; Gerät: Syntex P2₁, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm); Graphitmonochromator; $T = -50 \pm 3^\circ\text{C}$; Meßbereich: $1.0^\circ \leq \Theta \leq 25^\circ$; ω -Scan; Scangeschwindigkeit: $0.8 - 29.3^\circ/\text{min}$; 4599 gemessene Reflexe ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$); Transmission: $0.74 - 1.00$; empirische Absorptionskorrektur (9 Reflexe); $\mu = 6.3$ cm⁻¹; Strukturlösung: Patterson-Methode, Differenz-Fourier-Technik; 4241 unabhängig Reflexe, davon 4241 mit $I > 0.0 \cdot \sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt; 467 Parameter mit full-matrix least squares verfeinert; $R = \Sigma(I | F_o | - | F_c | I) / \Sigma | F_o | = 0.045$; $R_w = [\Sigma w(I | F_o | - | F_c | I)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.041$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$]; shift error < 0.01 im letzten Verfeinerungszyklus; $e/\text{\AA}^3 = +0.75$, -0.61 ; Wasserstoff-Lagen in idealer Geometrie berechnet ($d_{\text{C-H}} = 95$ pm) und alle außer am Nitromethan frei verfeinert; anomale Dispersion berücksichtigt.

* Herrn Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] A. Hassner (Hrsg.), *Heterocyclic Chemistry*, Verlag John Wiley and Sons, New York, 1983, Bd. 42/1.
- [2] R. E. Banks, A. Parkash, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1974, 1365–1371.
- [3] R. J. De Pasquale, C. D. Padgett, R. W. Rosser, *J. Org. Chem.* 1974, 40, 810–811.
- [4] E. P. O. Fuchs, M. Hermsdorf, W. Schnurr, W. Rösch, H. Heydt, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 1988, 338, 329–340.
- [5] Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrie, A. Muench, G. Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 1634–1635.
- [6] N. Wiberg, C.-K. Kim, *Chem. Ber.* 1986, 119, 2980–2994.
- [7] N. Wiberg, S.-K. Vasisht, *Angew. Chem.* 1991, 103, 105–106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 93–94.

- [8] E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 1976, 112, C27–C30.
- [9] F. R. Kreißl, W. Uedelhoven, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* 1988, 344, C27–C30.
- [10] H. Fischer in *Carbyne Complexes* (Hrsg.: H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988.
- [11] A. Bertho, *J. Prakt. Chem.* 1925, 116, 101–117.
- [12] C. M. Stegmair, F. R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] C. G. Kreiter, V. Formacek, *Angew. Chem.* 1972, 84, 155–156; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1972, 11, 142–143.
- [14] U. Schubert in *Transition Metal Carbene Complexes* (Hrsg.: K.-H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss), Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 73.
- [15] R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof, E. Herdtweck, *STRUX-III, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Universität Marburg, 1980, und Technische Universität München, 1985/89.
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, 1978.
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, 1986.
- [18] N. Ullrich, C. Stegmair, H. Keller, E. Herdtweck, F. R. Kreißl, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 1990, 45, 921–925.
- [19] W. Schütt, F. R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Akkermann, D. Neugebauer, *Chem. Ber.* 1982, 115, 3152–3166.
- [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56401, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[467/91]

CAS-Registry-Nummern

1a: 139564-78-6 / 1b: 60260-15-3 / 2a: 139564-79-7 / 2a · 1.5 CH₃NO₂: 139683-24-2 / 2b: 139564-80-0 / N₃COOMe: 1516-56-9