

Darstellung von „Nitrenkomplexen“ via Säureazide und Azidosäureester

Synthesis of "Nitrene Complexes" via Acid Azides and Azido Acid Esters

Richard Korswagen und Manfred L. Ziegler*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Z. Naturforsch. **35b**, 1196–1200 (1980); eingegangen am 30. Juni 1980

Nitrene Complexes, Photochemical Reaction, Acid Azides

The photochemical reaction of carboxylic acid azides and azido carboxylic acid esters, respectively, with $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ in CH_2Cl_2 seems to be a general route to the nitrene bridged complexes $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{O}=\text{Mo}-\mu(\text{O})-\mu(\text{NCOR})\text{Mo}(\text{O})-\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ and $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{O}=\text{Mo}-\mu(\text{O})-\mu(\text{NCOOR})\text{Mo}(\text{O})-\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$.

In einer vorangegangenen Arbeit [1] untersuchten wir die photolytisch induzierte Reaktion zwischen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (**1a**), W (**1b**)) und Azidoameisensäureethylester (**2**), die zu den Spezies $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{O}=\text{M}(\mu\text{-NCOOC}_2\text{H}_5)_2\text{M}(\text{O})-\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (**3a**), W (**3b**)) und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{O}=\text{M}(\mu\text{-NCOOC}_2\text{H}_5)(\mu\text{-O})\text{M}(\text{O})-\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (**4**)) führte; die Struktur der Verbindungen **3a** und **4** war durch Röntgenstrukturanalysen gesichert worden [2]. Durch Umsetzung von **1a**, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CH}_3$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$, $(\text{CO})_5\text{MnCF}_3$ und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ mit den Carbonylaziden **2**, Benzoesäureazid (**5**) und Diglykolbis(azidoameisensäureester) (**6**) wollten wir nun feststellen, inwieweit Carbonylazide allgemein zur Synthese von μ -Imidokomplexen z. B. des Typs **3** bzw. **4** herangezogen werden können. Die Bis-(azido)verbindung **6** sollte zusätzlich auf ihre Eigenschaften als zweizähniger Ligand geprüft werden.

Experimenteller Teil

Es wurde in absolutierten Lösungsmitteln und unter N_2 -Atmosphäre gearbeitet. IR-Spektren: Perkin-Elmer 283, ^1H -NMR-Spektren: Bruker HFX-90, MS: Varian MAT CH7. Die photolytischen Umsetzungen erfolgten in einem käuflichen Quarzphotolysator der Fa. Normag bei R. T. mit einer Quecksilber UV-Lampe TQ 150 der Fa. Original Hanau Quarzlampen G.m.b.H. $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ (**1a**) [3] und Benzoesäureazid (**5**) wurden nach Literaturvorschrift hergestellt, wobei stets das reine Azid verwendet wurde.

Darstellung von Diglykol-bis(azidoameisensäureester) (6), $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_5$ (6)

Zu einer Lösung von 8 g (0,12 mol) NaN_3 in 50 ml H_2O wurden bei R. T. und unter Rühren 11,55 g (0,05 mol) Diglykol-bis(chlorameisensäureester), $(\text{ClCOOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird gelblich und eine ölige schwere Phase bildet sich aus. Nachdem alles $(\text{ClCOOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ zugetropft war, wurde noch zwei Stunden gerührt. Die ölige Phase wird in 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und auf 30 ml eingeeengt. Hierzu werden 30 ml Pentan gegeben und die Lösung auf -78°C abgekühlt; innerhalb von 24 h fällt **6** in Form weißer, nadelförmiger Kristalle aus. Schmp. 42°C , Ausbeute 85% (bez. auf $(\text{ClCOOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$). IR (Nujol): 2200(s), 2130(vs) [ν_{N_3}], 1705(s) [ν_{CO}] cm^{-1} , ^1H -NMR (δ -Werte, TMS int. St., CDCl_3): 4,40(m, 4 H); 3,75(m, 4 H).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_5$ (**6**) (244,2)

Ber. C 29,52 H 3,30 N 34,42,

Gef. C 29,73 H 3,59 N 34,37.

*Darstellung von (μ -Phenylcarbonylimido)-(μ -oxo)-bis[(η^5 -cyclopentadienyl)oxomolybdän] (Mo-Mo), $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{O}=\text{Mo}(\mu\text{-NCOC}_6\text{H}_5)(\mu\text{-O})\text{Mo}(\text{O})-\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (**7**))*

Im Photolysator wurden eine Lösung von 4 mmol **5** und 500 mg (1,93 mmol) **1a** in 400 ml CH_2Cl_2 45 min photolysiert. Unter starker Gasentwicklung färbte sich die Reaktionslösung dunkel; sie wurde auf 15 ml eingeeengt und chromatographiert (Kieselgel 0,05–0,2, Säule $50 \times 3,5$ cm, CH_2Cl_2). Die erste farblose Zone war $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$, die zweite orange $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$. Eine dritte gelbliche Zone konnte wegen zu geringer Mengen nicht charakterisiert werden. Nach Elution letzterer wurde das Elutionsmittel (Diethylether/ CH_2Cl_2 1 : 1) gewechselt. Hierdurch konnte eine vierte Fraktion, die eine gelbe und orange Verbindung enthielt, herausgelöst werden. Eine fünfte leicht rötliche Zone wurde mit Aceton als Elutionsmittel erhalten; sie wurde als Benzamid identifiziert (Elementaranalyse, MS, IR-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. L. Ziegler.

C₁₆H₁₈Mo₂N₄O₈ (8) (586,2)

Ber. C 32,78 H 3,09 N 9,56,
Gef. C 32,86 H 3,17 N 9,37.

Der ölige Rückstand der fünften orangen Zone wurde in 10 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, wobei der größte Teil von **11** als weißer Festkörper zurückblieb. Die CH₂Cl₂-Lösung wurde chromatographiert (Kieselgel 0,05–0,2; 20 × 1,5 cm; Diethylether/Aceton 1 : 1) und nur der Zentralteil der roten Zone gesammelt. Die Lösung wurde auf 5 ml eingengt und erneut chromatographiert (Kieselgel 0,05–0,2; 20 × 1,5 cm; CH₂Cl₂/Aceton 1 : 1), wobei wiederum nur der Zentralteil der roten Zone gesammelt wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 10 ml CH₂Cl₂/*n*-Pentan 3 : 2 gelöst; bei –25 °C kristallisieren nach einigen Tagen rote Kristalle aus.

Ausbeute 10 mg (~1,5% bez. auf **1a**), Schmp. > 190 °C (Zers.).

C₁₆H₂₀Mo₂N₂O₈ (9) (559,2)

Ber. C 34,37 H 3,42 N 5,01,
Gef. C 33,99 H 3,74 N 4,90.

IR-Daten von **7**, **8** und **9** bzw. ¹H-NMR-Daten von **8** und **9** sind in Tab. I bzw. II zusammengefaßt, Massenspektren in Tab. III.

Diskussion

Durch Reaktion gemäß Gleichungen (1) bzw. (2) erhielten wir die Nitrenkomplexe **8** und **9** bzw. **7**, die ebenso wie **6** durch Elementaranalyse, IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren charakterisiert wurden; offensichtlich wurde die Bis(Azido)-Verbindung **6** von uns ebenfalls erstmals hergestellt. Die metallorganischen Substrate $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{R}$ (R = CH₃, C₂H₅), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CH}_3$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$, $(\text{CO})_5\text{MnCF}_3$ und $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$

Tab. II. ¹H-NMR-Spektren von **8** und **9** (δ -Werte, TMS, CDCl₃).

8	9
6,26 s, 10H ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 4,47 m, 4H (2 × CH ₂ -Gruppen neben NCOO); 3,92 m, 4H (2 × CH ₂ -Gruppen neben O)	6,22 s, 10H ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 4,20 m, 4H (2 × CH ₂ -Gruppen neben NCOO); 3,67 m, 4H (2 × CH ₂ -Gruppen neben O); 2,3 s, 2H (NH ₂)

Tab. III. Massenspektren der Spezies **7**, **8** und **9** (Ionenquellen-Temp. 150 °C, Elektronenenergie 70 eV).

7 (Probentemperatur 180 °C)			8 (135 °C)		9 (150 °C)		
<i>m/e</i>	Intens. [%]	Zuordnung	<i>m/e</i>	Intens. [%]	<i>m/e</i>	Intens. [%]	Zuordnung
489 (Molpeak)	0,7	(CpMoO) ₂ (μ -O)			517	2,5	(CpMoO) ₂ (O)(NCOOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH)
386	100	(μ -NCOC ₆ H ₅)	456	1,2	456	1,8	(CpMoO) ₂ (O)(NCOOCH ₂ CH ₂)
368	12,5	(CpMoO) ₂ (μ -O) ₂	412	3	412	8,5	(CpMoO) ₂ (μ -O)(-NCO)
321	20	386-H ₂ O ?	386	12	386	18	(CpMoO) ₂ (μ -O) ₂
295	13	CpMo ₂ O ₄	368	9	368	8,5	[C ₅ H ₄ MoO] ₂ (O) oder (CpMoO) ₂ N
244	8	(C ₃ H ₃)MoO ₄	321	9	321	8,5	CpMo ₂ O ₄
226	6,5	Cp ₂ MoO			284	100	CpMo(O)(OH)(OCH ₂ CH ₂) ₂
195	8	244-H ₂ O ?			244	8	
179	17	CpMoO ₂			240	24	
153	5	CpMoO	237	100	237	28	CpMoO ₂ (NCO)
103	5	(C ₃ H ₃)MoO			218	40	MoO ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂
77	37	C ₆ H ₅ CN	210	36			
65	7	C ₆ H ₅	204	42	204	34	MoO ₂ (OCH ₂)(OCH ₂ CH ₂)
					196	28	CpMoO(OH)
					179	28	CpMoO
					174	23	MoO ₂ (OCH ₂ CH ₂)
			166	66			
			114	>100			(CH ₂) ₂ OCON ₃
			98	21	98	5,6	Mo
					89	>100	OCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅
			88	57	88	>100	(OCH ₂ CH ₂) ₂
			79	96			
			66	60	66	>100	CpH
			65	>100	65	>100	Cp

Der Abspaltung von Cyanat bzw. Isocyanat bei 8 und 9 entspricht bei 7 die Abspaltung von Benzonitril bzw. Isonitril (Gl. (4)).

Die Zusammensetzung von $m/e = 386$ wurde simuliert; die Übereinstimmung von berechneter und beobachteter Isotopenverteilung war sehr gut [6].

Dies gilt auch für andere Bruchstücke, z.B. $m/e = 204$.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Sachmitteln; R. Korswagen ist Stipendiat des DAAD.

-
- [1] R. Korswagen und M. L. Ziegler, Z. Naturforsch. **34b**, 1507 (1979).
[2] R. Korswagen und M. L. Ziegler, Acta Crystallogr. **B 35**, 2554 (1979).
[3] J. J. Eisch und R. B. King, Transition-Metal Compounds, Bd. 1, 1. Aufl. Organometallic Synthesis, S. 145, Academic Press, N. Y. 1965.
[4] S. Cimini und G. La Monica, Inorg. Chim. Acta **18**, 279 (1976).
[5] W. Lwoski, Nitrenes, 1. Aufl., S. 198, Interscience Publishers, New York 1970.
[6] R. W. Olsen, ISTOP-Programm, Space Science Lab. California, Version Universität Heidelberg 1975.