

Ernst Otto Fischer und Rudolf Aumann

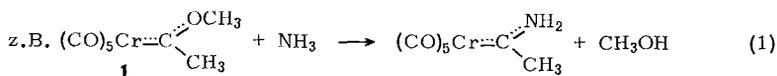
Übergangsmetall-Carben-Komplexe, V¹⁾

Umsetzung von Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) mit Hydroxylamin und Hydrazinen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 11. September 1967)

Die Umsetzung von Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) (**1**) mit wasserfreiem Hydroxylamin führt zu Acetimid-säure-methylester-pentacarbonyl-chrom(0) (**2**), von dem zwei in thermischem Gleichgewicht befindliche Isomere **2a** und **b** („cis“ und „trans“ bezüglich der C=N-Bindung) isoliert wurden. **1** bildet mit *N,N*-Dimethyl-hydrazin über einen intermediären Methylhydrazino-carben-Komplex Acetonitril-pentacarbonyl-chrom(0) (**3**). Bei Verwendung geeignet substituierter Hydrazine können beide Verbindungen nebeneinander entstehen.

Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) (**1**)^{1,2)} reagiert mit Ammoniak³⁾ und zahlreichen primären und sekundären Aminen^{3,4)} unter Substitution der Methoxygruppe des Carbenrestes zu entsprechenden [Amino-methyl-carben]-pentacarbonyl-chrom(0)-Verbindungen.



Wir fanden, daß Stickstoffbasen HNR-X völlig anders reagieren, wenn sie eine anionisch leicht abspaltbare Gruppe X enthalten, wie dies z. B. bei Hydroxylamin und Hydrazin der Fall ist⁵⁾.

Bei Einwirkung von wasserfreiem Hydroxylamin auf **1** entsteht ein gelber Festkörper, der einen in Pentan leichtlöslichen und einen darin schwerer löslichen Anteil enthält. Durch fraktionierte Kristallisation lassen sich zwei Substanzen isolieren, denen auf Grund ihrer Analysen die gleiche Summenformel CrC₈H₇NO₆ zukommt. Auch die IR-Spektren beider Verbindungen sind sehr ähnlich. Zahl und Intensität der Carbonylbanden⁶⁾ weisen auf monosubstituierte Hexacarbonyle (Punktgruppe C_{4v}) hin (Tab. 1). Offensichtlich liegen Isomere vor. Nach der thermischen Zersetzung des Substanz-

¹⁾ IV. Mittel.: R. Aumann und E. O. Fischer, Chem. Ber. 101, 954 (1968), vorstehend.

²⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

³⁾ U. Klabunde und E. O. Fischer, J. Amer. chem. Soc., im Erscheinen; U. Klabunde, Thesis 1967, Northwestern University, Evanston, Ill./USA.

⁴⁾ E. O. Fischer und J. A. Connor, unveröffentl. Untersuchungen.

⁵⁾ E. O. Fischer und R. Aumann, Angew. Chem. 79, 191 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 181 (1967).

⁶⁾ L. E. Orgel, Inorg. Chem. 1, 25 (1962); F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. 84, 4432 (1962); H. D. Kaesz, Inorg. Chem. 2, 158 (1963).

gemisches im Hochvakuum bei ca. 100° konnte in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage Acetimid säure-methylester kondensiert werden. Der Imid säureester ließ sich durch Vergleich des IR-, ¹H-NMR- und Massenspektrums mit einer authentischen Probe identifizieren. Da seine charakteristischen IR-Banden auch im Komplex auftreten (Tab. 1), ist anzunehmen, daß er selbst als Ligand fungiert und nicht erst bei der thermischen Zersetzung des Komplexes entsteht.

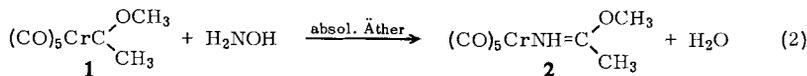
Tab. 1. IR-Spektren des freien Acetimid säure-methylesters und seiner isomeren Pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe *)

CH ₃ C(NH)OCH ₃	Form a (leichtlösliche Verbindung)	Form b (schwerlösliche Verbindung)
3396 s		
3266 m	3355 s	3390 m
2941 s	2980 s	2980 s
	2066 m	2066 m
	1938 sst	1936 sst
	1918 st	1910 st
1669 st	1650 st	1656 st
		1479 m
1451 st	1449 m	1464 m
		1435 m
1387 st	1410 st	1406 m
1353 m	1359 m	1364 m
1331 s, sh		
1196 st	1206 st	1221 st
1124 st	1168 m	1168 m
1057 m	1058 m	1064 st
1029 m	1024 s	1038 m
976 s	981 s	921 s
851 m	851 m	
830 s, sh	830 m	803 m

s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sh = Schulter

*) KBr-Preßlinge, NaCl-Optik; von 2100–1900/cm 0.2 mm Hexanlösung, LiF-Optik, Perkin-Elmer 21.

Somit kann die Reaktion des Hydroxylamins mit **1** nach (2) formuliert werden:

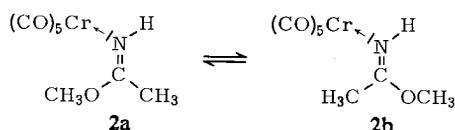


Das ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 2) des Substanzgemisches zeigt vier scharfe Signale von nahezu gleicher Intensität. Nach der durch fraktionierte Kristallisation erfolgten Trennung konnten die beiden mittleren Signale der in Pentan leichtlöslichen Verbindung (Form a), die beiden äußeren Signale der darin schwerer löslichen Verbindung (Form b) zugeordnet werden. Die ¹H-NMR-Messungen ergaben ferner, daß sich beide Verbindungen reversibel ineinander umlagern, sich also ein temperaturabhängiges Gleichgewicht einstellt. Durch Integration der NMR-Signale wurden folgende Gleichgewichtsverhältnisse gemessen:

Form a : Form b	Temperatur
1.1 : 1.0	ca. 30°
1.8 : 1.0	ca. 50°
2.0 : 1.0	ca. 70°

Man erhält diese Werte unabhängig davon, ob man vom einen oder anderen Isomeren ausgeht. Obwohl bei Raumtemperatur nahezu ein 1:1-Gleichgewicht vorliegt, ist es möglich, die Isomeren auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in reiner Form zu isolieren, da sich das Gleichgewicht bei niedrigerer Temperatur relativ langsam einstellt. Bei etwa 50° dauert die Gleichgewichtseinstellung allerdings nur noch wenige Minuten.

Den Komplexen kommen offensichtlich die Strukturen **2a** und **2b** zu.



Wir nehmen an, daß sich in Form **2a** die Methoxygruppe in Metallnähe („*cis*“) befindet und deshalb ihr NMR-Signal bei etwas höherem Feld beobachtet wird als bei **2b**, da in diesem Fall wegen des größeren Abstandes („*trans*“) die diamagnetische Abschirmung durch das Metall geringer sein sollte. Für die Methylgruppe gelten dann entsprechende Verhältnisse. Die Signale der in *trans*-Stellung zum N—H-Proton stehenden Methyl- bzw. Methoxygruppe sind etwas verbreitert (Tab. 2).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der isomeren Acetimid säure-methylester-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe (**2a** und **2b**) (gesätt. C_6D_6 -Lösung; bez. auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels bei 2.74 τ , Intensitäten in Klammern)

	τ -Wert	Signalform	Zuordnung
2a	4.62 (1)	{ Singulett stark verbr.	N—H
	7.62 (3)	{ Singulett etw. verbr.	O—CH ₃
2b	8.32 (3)	Singulett	C—CH ₃
	3.53 (1)	{ Singulett stark verbr.	N—H
HN=C(OCH ₃)CH ₃ *)	7.25 (3)	Singulett	O—CH ₃
	9.30 (3)	{ Singulett etw. verbr.	C—CH ₃
	2.45 (1)	{ Singulett stark verbr.	N—H
	6.32 (3)	Singulett	O—CH ₃
	8.00 (3)	Singulett	C—CH ₃

*) Ohne Lösungsmittel, bez. auf int. TMS.

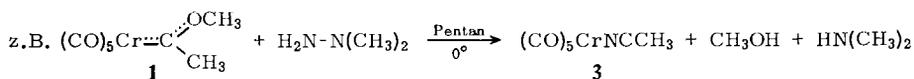
Die Umlagerung beider Formen ineinander ist durch Rotation um die C=N-Bindung denkbar.

2b wurde massenspektrometrisch untersucht⁷⁾. Man beobachtet eine lückenlose Sequenz der Molekül-Ionen [(Ligand)Cr(CO)_{5-n}]⁺ (n = 0, 1, 2 . . . 5) und das Fragmentierungsmuster des komplex gebundenen Acetimid säure-methylesters, das nahezu mit dem des freien Acetimid säure-methylesters übereinstimmt.

⁷⁾ Nach Untersuchungen von Dr. J. Müller (Atlas CH 4; Ionenquelle TO 4; Ofenschiffchen; P = 50 eV; SEV).

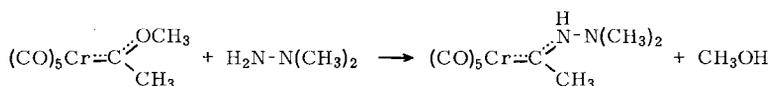
Im Anschluß an die Reaktion des Hydroxylamins wurden auch Hydrazine mit **1** umgesetzt.

Unsymmetrisch substituierte Hydrazine, wie z. B. *N,N*-Dimethyl-hydrazin oder Phenylhydrazin, bilden mit **1** in exothermer Reaktion dieselbe gelbe, diamagnetische Verbindung, die durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektrum als bereits bekanntes Acetonitril-pentacarbonyl-chrom(0) (**3**)⁸⁾ identifiziert wurde.

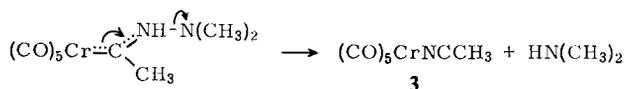


Aus $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ wird auf diese Weise gelbes, diamagnetisches $(\text{CO})_5\text{WNCCH}_3$ erhalten.

In der Reaktionsmischung lassen sich Methanol und Dimethylamin gaschromatographisch nachweisen. Wir nehmen daher an, daß wie bei Reaktion (1) zunächst die Methoxygruppe substituiert wird:

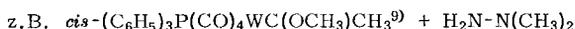


Der elektrophile Carbenkohlenstoff bewirkt eine starke Polarisierung der N—N-Bindung, so daß über eine relativ niedrige Energiebarriere unter Abspaltung von $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ eine spontane Umlagerung zum stabilen Acetonitril-System erfolgt.



3 entsteht in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen mit wechselnden Ausbeuten, da das komplexgebundene Acetonitril von der in der Reaktionsmischung zwangsläufig enthaltenen Stickstoffbase leicht substituiert wird. Diese unerwünschte Folgereaktion läßt sich weitgehend verhindern, wenn man einen Überschuß von Dimethylhydrazin vermeidet und das bei der Reaktion frei werdende Dimethylamin sofort durch Zugabe verdünnter Salzsäure bindet, sobald der an einer deutlichen Farbaufhellung erkennbare Endpunkt der Reaktion erreicht ist.

Die Umsetzung anderer Carbenkomplexe mit *N,N*-Dimethyl-hydrazin ermöglicht auch die Synthese bisher nicht zugänglicher Acetonitrilkomplexe.



4

⁸⁾ W. Strohmeier und Kl. Gerlach, Z. Naturforsch. **15b**, 622 (1960).

⁹⁾ R. Aumann, Dissertat., Techn. Hochschule München 1967.

4 kristallisiert mit 70% Ausbeute aus Pentan in Form gelber Blättchen. Die Konfiguration des Komplexes wurde IR-spektroskopisch festgelegt. Man findet die für die *cis*-Konfiguration erwartete Zahl von 4 $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ -Banden¹⁰⁾ bei 2020 st, 1916 sst, 1901 sst, 1873/cm sst¹¹⁾.

Bemerkenswert ist die im ¹H-NMR-Spektrum beobachtete Kopplung des Phosphors mit den Methylprotonen des Acetonitril-Liganden, da diese sich über das weit ausgedehnte System PWNCC erstreckt. In gesättigter C₆D₆-Lösung beobachtet man das Signal der Methylprotonen bei 9.60 τ (bez. auf int. TMS). Die Kopplungskonstante *J* beträgt 1.5 Hz.

Vorläufige Untersuchungen ergaben, daß bei der Umsetzung von **1** mit geeignet substituierten Hydrazinen, wie z. B. H₂N—NH—CONH₂ neben **3** auch die Verbindungen **2a** und **2b** entstehen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für die Förderung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden in N₂-Atmosphäre ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren luftfrei und mit CaH₂ getrocknet.

1. *Acetimid säure-methylester-pentacarbonyl-chrom(0)* (**2a** und **2b**): Eine Lösung von 198 mg (6.00 mMol) wasserfreiem H₂NOH in 100 ccm absol. Äther wird in 2 Min. zu einer magnetisch gerührten Lösung von 1.50 g (6.00 mMol) (CO)₅CrC(OCH₃)CH₃ (**1**)²⁾ in 20 ccm Äther getropft. Anschließend wird die gelbe Lösung durch eine G4-Fritte filtriert und das Filtrat bei Raumtemp. auf ca. 5 ccm eingeeengt. Man fügt dann langsam 25 ccm Pentan zu, wobei man mit einem kleinen Rührmagneten rührt, um die Kristallisation zu beschleunigen. Nach 15 Min. werden die hellgelben Kristalle auf einer G3-Fritte gesammelt. Man erhält auf diese Weise das schwerlösliche Isomere **2b**. Das leichtlösliche Isomere **2a** kristallisiert aus der Mutterlauge erst nach längerem Stehenlassen im Eisbad in Form gelber Kristallblättchen aus. Beide Isomere werden aus Pentan nochmals umkristallisiert. In Lösung tritt dabei jedoch mit der Zeit teilweise Isomerisierung ein, so daß rasches Arbeiten geboten ist.

2a: Schmp. 37—38°.

CrC₈H₇NO₆ (265.2) Ber. C 36.23 H 2.66 N 5.28 Gef. C 36.52 H 2.87 N 4.97

2b: Schmp. 67—68°.

Gef. C 35.92, 36.50 H 2.97, 2.92 N 5.96 Mol.-Gew. 265 (massenspektrometr.)

2. *Acetonitril-pentacarbonyl-chrom(0)* (**3**): Eine Lösung von 750 mg (3.0 mMol) (CO)₅CrC(OCH₃)CH₃ (**1**)²⁾ in 20 ccm Pentan wird in einem kleinen Schlenk-Rohr auf 0° vorgekühlt. Aus einer kleinen Pipette fügt man rasch 200 mg (3.3 mMol) H₂N—N(CH₃)₂ zu und sorgt für sofortige Durchmischung (Rührmagnet). Nach dem innerhalb weniger Sek. stattfindenden deutlichen Farbumschlag von Orange nach Gelb setzt man aus einer Pipette 10 ccm 2*n* HCl zu. Die Pentanphase wird mit einer Saugpipette abgetrennt und anschließend durch eine G4-Fritte, die einen 0.5 cm hohen Belag von frisch geblühtem Na₂SO₄ trägt,

¹⁰⁾ F. A. Cotton, „Chemical Application of Group Theory“ Wiley (Interscience), New York 1963.

¹¹⁾ 0.2 mm Hexanlösung; LiF-Optik, Perkin Elmer 21.

filtriert. Aus dem Filtrat kristallisiert beim Kühlen **3** mit wechselnden Ausbeuten (400 bis 600 mg, entspr. 57–86%) in Form gelber Blättchen aus. Aus Äther/Pentan oder Pentan Schmp. 70–71° (Lit.⁸⁾: 71°).

$\text{CrC}_7\text{H}_3\text{NO}_5$ (233.1) Ber. C 36.07 H 1.29 N 6.01 Gef. C 36.11 H 1.39 N 6.08

3. *Acetonitril-pentacarbonyl-wolfram(0)*: 1.146 g (3.0 mMol) $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ werden wie unter 2. beschrieben, jedoch in 20 ccm Äther, mit 200 mg $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (3.3 mMol) umgesetzt. Nadelförmige Kristalle vom Schmp. 80–81°.

$\text{WC}_7\text{H}_3\text{NO}_5$ (364.9) Ber. C 23.04 H 0.83 N 3.84 O 21.92 W 50.38
Gef. C 23.14 H 0.98 N 3.95 O 21.70 W 51.10

4. *cis-Triphenylphosphin-acetonitril-tetracarbonyl-wolfram(0)* (**4**): Eine Lösung von 616 mg (1.0 mMol) *cis*- $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{CO})_4\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ ⁹⁾ in 100 ccm Pentan wird bei Raumtemp. mit 80 mg (1.33 mMol) $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ vermischt. Die zunächst orangerote Lösung wird rasch gelb und beginnt sich nach kurzer Zeit unter Abscheidung von Kristallen zu trüben. Um das bei der Reaktion freigesetzte Amin weitgehend zu entfernen, wird anschließend die Lösung i. Wasserstrahlvak. auf 20 ccm eingengt. Bei Raumtemp. kristallisieren ca. 420 mg (70%) **4** in Form hellgelber, schuppenförmiger Kristalle aus. Schmp. 147–149° (Zers.).

$\text{WC}_{24}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{P}$ (599.2) Ber. C 48.10 H 3.02 N 2.34 O 10.68 P 5.17 W 30.69
Gef. C 48.24 H 3.24 N 2.28 O 11.36 P 5.10 W 31.20
Mol.-Gew. 611 (osmometr. in Benzol)

[407/67]