

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXVII¹⁾

Übergangsmetall-carbonyl-stickstoffylid-Komplexe von Chrom und Wolfram

Fritz Roland Kreißl und Ernst Otto Fischer*

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 6. August 1973

Die tertiären, bicyclischen Alkylamine **2** und **6** reagieren mit Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) und -wolfram(0) unter Addition der Alkylamine an den Carbenkohlenstoff zu den entsprechenden Stickstoffylid-pentacarbonyl-metall-Komplexen $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}]$ und $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{CH}]$ (M = Cr, W). Die Strukturen der gelben bis gelborangen, diamagnetischen Verbindungen werden spektroskopisch gesichert.

Transition Metal Carbene Complexes, LXVII¹⁾

Transition Metal Carbonyl Nitrogen Ylide Complexes of Chromium and Tungsten

The tertiary, bicyclic alkylamines **2** and **6** react with pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)-chromium(0) and -tungsten(0) with addition of the alkylamines to the carbene carbon atom to give the corresponding nitrogen ylide pentacarbonyl metal complexes $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}]$ and $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{CH}]$ (M = Cr, W). The structures of the yellow to yellow-orange diamagnetic compounds are confirmed by i.r. and n.m.r. spectra.

Die Reaktion sekundärer und tertiärer Alkylphosphine mit Alkoxy-, Mercapto- und Selenocarbenkomplexen des Chroms und Wolframs führt bei tiefen Temperaturen zu Phosphorylid-Komplexen^{1,2,3)}. Primäre und sekundäre Alkylamine hingegen substituieren in Alkoxy-carbenkomplexen die Alkoxygruppe unter Bildung von Aminocarbenkomplexen⁴⁾. Ein zu den Phosphorylid-Komplexen homologer Stickstoffylid-Komplex wurde hierbei als Zwischenstufe postuliert⁵⁾.

Fragestellung unserer Untersuchungen war, ob auch geeignete tertiäre Alkylamine ebenso wie Phosphine einen Ylid-Komplex ergeben.

¹⁾ LXVI. Mittel.: E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und J. Müller, Chem. Ber. 106, 3910 (1973).

²⁾ F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und E. O. Fischer, Angew. Chem. 84, 679 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 643 (1972).

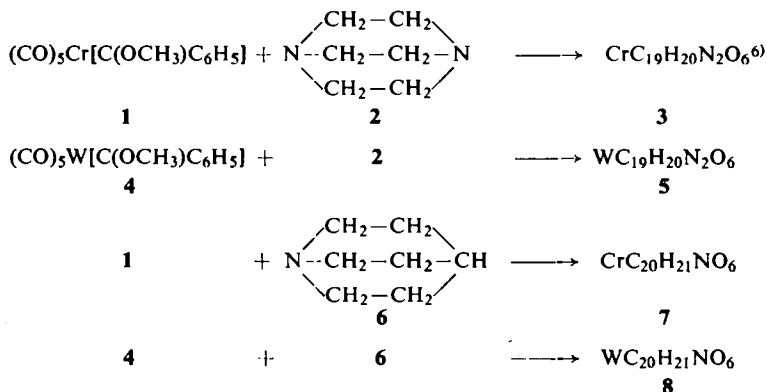
³⁾ F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber. 106, 1262 (1973).

⁴⁾ U. Klabunde und E. O. Fischer, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7147 (1967).

⁵⁾ H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckl und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. 28, 367 (1971).

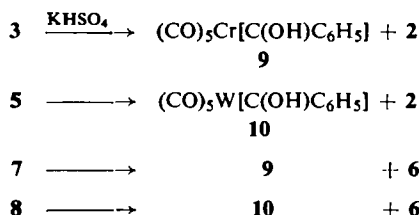
Präparative Ergebnisse

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1**) bzw. -wolfram(0) (**4**) reagieren mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (**2**) bzw. 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (Chinuclidin, **6**) in Äther zu schwerlöslich ausfallenden 1:1-Additionsverbindungen:



Alle 1:1-Addukte sind gelbe bis gelborange, diamagnetische Feststoffe, welche sich in Aceton und Methylenchlorid gut, in Pentan oder Benzol hingegen kaum lösen. Bei der Umsetzung von **1** und **4** mit Trimethylamin bei -70°C entstehen ebenfalls gelbe Niederschläge, die sich jedoch noch nicht befriedigend analysieren ließen.

Mit wäßriger KHSO_4 -Lösung lassen sich **2** und **6** von **3** und **5**, bzw. **7** und **8** abspalten. Es bilden sich aber nicht wie bei den vergleichbaren Phosphorylid-Komplexen die Ausgangscarbenkomplexe **1** und **4** zurück. Man erhält statt dessen Pentacarbonyl(hydroxyphenylcarben)chrom(0) (**9**) bzw. -wolfram(0) (**10**).



Die Hydroxycarbenkomplexe **9** und **10** wurden bereits früher auf direktem Wege dargestellt⁷⁾.

Bindungsverhältnisse und Strukturen der Stickstoffylid-Komplexe wurden mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Charakterisierung der Hydroxycarbenkomplexe erfolgte ausschließlich mittels der IR- und Massenspektroskopie.

⁶⁾ F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und K. Weiß, *Angew. Chem.* **85**, 617 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 563 (1973).

⁷⁾ E. O. Fischer, G. Kreis und F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **56**, C 37 (1973).

Spektroskopische Untersuchungen

1. IR-Spektren

Den ersten Hinweis auf die Struktur der Carbenkomplex-Amin-Addukte lieferten die Lösungsspektren im ν CO-Bereich. Zahl und Intensitäten der Banden (vgl. hierzu Tab. 1) entsprechen oktaedrischen Pentacarbonylkomplexen; d.h. die Addition desamins muß am Carbenliganden selbst erfolgt sein. Nach Vergleichen der längerwelligen A_1 -Bande im Ylidkomplex mit der des entsprechenden Ausgangscarbenkomplexes besitzt der Ylidligand jeweils ein deutlich höheres Donor/Akzeptor-Verhältnis als der Carbenligand.

Tab. 1. IR-Lösungsspektren von Carben- und Ylid-Komplexen im ν CO-Bereich (cm^{-1})

	A_1	B_1	A_1	E	Lösungsmittel *)
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ (1)	2062 m	1986 m	1963 s	1952 vs 1941 sh	a
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ (1)	2060 m	1976 w	1947 ssh	1938 vs, br	e
$\text{CrC}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (3)	2032 m		1894 vs	1894 vs	e
$\text{CrC}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (7)	2032 m		1866 ssh	1894 vs	e
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ (4)	2070 m		1957 s	1946 vs 1941 sh	a
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ (4)	2068 m	1969 w	1945 ssh	1934 vs, br	e
$\text{WC}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (5)	2049 m	1949 m sh	1905 ssh	1898 vs	e
$\text{WC}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (8)	2045 m		1869 ssh	1897 vs	e

*) a n-Hexan, e Methylenchlorid_komp.

2. NMR-Spektren

Die Art der Bindung der tertiären Amine an den Carbenliganden wurde NMR-spektroskopisch geklärt (vgl. hierzu Tab. 2). Im ^1H -NMR-Spektrum des Addukts 3

Tab. 2. ^1H -NMR-Spektren der Ausgangscarben-Komplexe und der Ylid-Komplexe in Aceton- D_6 . Chemische Verschiebungen relat. i. TMS ($c = \text{cis}$, $t = \text{trans}$)

Verbindung	$\tau\text{C}_6\text{H}_5$	τOCH_3	τNCH_2	$\tau\text{NCH}_2\text{CH}_2$	τCH
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ (1)	2.40 2.90 (m, 5)	5.78 (s, 3) 4.88 (s, 3) <i>t</i>			
$\text{CrC}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (3)	2.62 (m, 5)	6.74 (s, 3)	6.49 (m, 6)	6.61 (m, 6)	
$\text{CrC}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (7)	2.59 (m, 5)	6.88 (s, 3)	6.37 (t, 6)	7.93 (m, 6)	7.93 (m, 1)
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ (4)	2.36 (m, 5)	5.10 (s, 3)			
$\text{WC}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (5)	2.53 (m, 5)	6.76 (s, 3)	6.47 (m, 6)	6.70 (m, 6)	
$\text{WC}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (8)	2.50 (m, 5)	6.84 (s, 3)	6.33 (t, 6)	7.93 (m, 6)	7.93 (m, 1)

in Aceton- D_6 erhält man vier Signale: bei τ 2.62 (m, 5), 6.49 (m, 6), 6.61 (m, 6) und 6.74 (s, 3). Das erste ist den Phenyl-, das letzte den Methoxyprotonen zuzuordnen. Die Signale bei τ 6.49 und 6.61 entsprechen den *N*-Methylenprotonen. Infolge der Addition von 2 an den Carbenkohlenstoff in 1 sind die beiden Stickstoffatome chemisch nicht mehr äquivalent und führen daher zu einem charakteristischen AA'BB'-System. Die Kopplungskonstanten ließen sich wegen der relativ großen Linienbreite

der *N*-Methylensignale nicht genau bestimmen. Besonders auffällig macht sich die Verschiebung des OCH₃-Signals in **3** im Vergleich zu dem in **1** um ca. 0.9 bzw. 1.9 ppm nach höherem Feld bemerkbar. Hieraus muß unmittelbar auf eine Verringerung des Elektronenmangels am koordinierten ursprünglichen Carben-C-Atom und auf einen starken Abbau des Doppelbindungsanteils der Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Bindung geschlossen werden.

Die Komplexe **5**, **7** und **8** zeigen ähnliche ¹H-NMR-Spektren wie **3**. Charakteristisch für diese drei Verbindungen ist ebenfalls die große magnetische Abschirmung der Methoxygruppe beim Übergang vom Carben- zum Ylid-Komplex. Die Signale der β- und γ-ständigen *N*-Methylenprotonen fallen beim Chinuclidinaddukt zusammen und werden durch Kopplung miteinander in Multipletts aufgespalten.

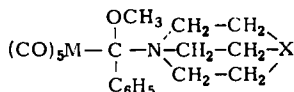
Die Verringerung des Elektronenmangels am koordinierten C-Atom zeigt auch ein Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von **1** mit **3** und **7** (vgl. hierzu Tab. 3).

Tab. 3. ¹³C-NMR-Verschiebungen von Cr(CO)₅[C(OCH₃)C₆H₅] (**1**) in Benzol-D₆, Cr(CO)₅[C(OCH₃)(C₆H₅)NC₆H₁₂N] (**3**) und Cr(CO)₅[C(OCH₃)(C₆H₅)NC₇H₁₃] (**7**) in Aceton-D₆, relat. i. TMS in ppm nach tieferem Feld

	CO _{trans}	CO _{cis}	Cr—C	C ₆ H ₅	OCH ₃	NCH ₂	NCH ₂ CH ₂	CH	Lösungs- mittel
1	224.57	216.67	351.42	153.82 130.26 128.38 122.89	66.62				C ₆ D ₆
3	228.50	223.75		155.80 128.06 124.39	51.78	54.39	45.63		CD ₃ COCD ₃
7	228.93	224.29		157.19 128.38 124.71	52.65	57.93	24.81	20.07	CD ₃ COCD ₃

Die Signale der CO-Liganden erscheinen beim Ausgangscarbenkomplex **1** und bei den Addukten **3** und **7** im gleichen Bereich. Die Addition der Amine an den Carbenkohlenstoff führt zu zwei bzw. drei neuen ¹³C-Signalen und bewirkt eine starke Verschiebung des OCH₃-Signals um 13 bzw. 14 ppm nach höherem Feld, ein erneuter Beweis für die Verringerung des Elektronendefizits am koordinierten Kohlenstoff. Ein Signal für den ehemaligen Carbenkohlenstoff wird bei **3** und **7** nicht gefunden. Die Ursache hierfür dürfte in einer ungünstigen Relaxationszeit oder in einer Wechselwirkung mit dem Stickstoffatom liegen.

Sowohl die IR- als auch die NMR-Daten sprechen für eine Bindung des Amins an den Carbenkohlenstoff. Man erhält somit einen Pentacarbonylstickstoffylid-Komplex. Damit ist unseres Erachtens zugleich die ursprünglich nur postulierte Vorstufe der Aminolyse bei Alkoxy-carben-carbonyl-metall-Komplexen⁵⁾ nun auch experimentell gesichert.



	M	X
3	Cr	N
5	W	N
7	Cr	CH
8	W	CH

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sowie der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, sei für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dipl.-Chem. W. Kalbfus für die Aufnahme der Massenspektren herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Die Aufnahmen im νCO -Bereich wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, durchgeführt. LiF-Optik. — ^1H -NMR-Spektren: Es wurden 10–15proz. Lösungen mit einem Varian A-60 Modell, ausgerüstet mit dem Zusatz V-6040, vermessen. — ^{13}C -NMR-Spektren: Sie wurden an einem Bruker HX 90 bei 22.63 MHz aufgenommen. — Massenspektren: Atlas CH4-Gerät, Ionenquelle TO4 Ofen.

Darstellung der Verbindungen

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium, Tetraphosphordekaoxid) und N_2 -gesättigt.

a) *Pentacarbonyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan(methoxy)phenylmethylenchrom(0)*⁶⁾ (3): Zu einer Lösung von 1 g (3.2 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ ⁸⁾ (1) in 20 ml Äther werden bei Raumtemp. 0.56 g (5 mmol) 2 gegeben. Anschließend rührt man 3 h. Unter Aufhellung der Lösung fällt ein gelber Niederschlag aus. Durch Zugabe von 30 ml Pentan wird die Fällung vervollständigt. Zur Reinigung wird der Niederschlag in wenig CH_2Cl_2 gelöst und mit Pentan ausgefällt. Man nimmt erneut in möglichst wenig CH_2Cl_2 bei Raumtemp. auf und läßt dann bei -100°C langsam auskristallisieren. Der Niederschlag wird mit einer Kühlfritte bei -60°C abgetrennt und schließlich 20 h i. Hochvak. bei -30°C getrocknet. Gelbes Pulver. Schmp. 101°C , Ausb. 0.88 g (65%, bez. auf 1).

$\text{CrC}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (424.4) Ber. Cr 12.25 C 53.78 H 4.75 N 6.60 O 22.62
Gef. Cr 12.14 C 53.64 H 4.80 N 6.50 O 22.40

b) *Pentacarbonyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan(methoxy)phenylmethylenwolfram* (5): Wie bei a) werden 1.55 g (3.5 mmol) $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ ⁹⁾ (4) mit 0.6 g (5.4 mmol) 2 in 20 ml Äther umgesetzt. Die Reinigung erfolgt hier durch Auswaschen des Niederschlags (5 mal) mit je 10 ml Pentan und 10 ml Äther. Anschließend wird dekantiert und der Niederschlag 10 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Gelbes Pulver, Schmp. 115°C unter Zers., Ausb. 1.36 g (70%, bez. auf 4).

$\text{WC}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (556.2) Ber. W 33.05 C 41.03 H 3.62 N 5.04 O 17.26
Gef. W 33.70 C 41.04 H 3.75 N 5.03 O 17.15

c) *Pentacarbonyl-1-azabicyclo[2.2.2]octan(methoxy)phenylmethylenchrom* (7): Analog b) werden 1.48 g (4.7 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]$ ⁸⁾ (1) in 20 ml Äther mit 0.8 g (7.2 mmol) 6 umgesetzt. Aufarbeitung wie bei b). Gelbes Pulver. Schmp. 98°C , Ausb. 1.73 g (85%, bez. auf 1).

$\text{CrC}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (423.4) Ber. Cr 12.28 C 56.74 H 5.00 N 3.01 O 22.67
Gef. Cr 12.14 C 56.53 H 5.02 N 3.18 O 23.00

⁸⁾ E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz und J. Müller, J. Organomet. Chem. 16, P29 (1969).

⁹⁾ K. H. Dötz, Dissertation, Techn. Univ. München 1971.

d) *Pentacarbonyl-1-azabicyclo[2.2.2]octan(methoxy)phenylmethylenwolfram (8)*: Wie bei b) werden 1.9 g (4.3 mmol) $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]^9$ (**4**) mit 0.8 g (7.2 mmol) **6** in 25 ml Äther umgesetzt. Reinigung wie bei b). Orangefarbenes Pulver, Schmp. 117°C, Ausb. 1.96 g (82%, bez. auf **4**).

$\text{WC}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (555.2) Ber. W 33.11 C 43.26 H 3.81 N 2.52 O 17.29
Gef. W 33.20 C 43.15 H 3.87 N 2.46 O 17.50

e) *Abspaltung des Amins mit KHSO_4* : Lösungen von ca. 100 mg KHSO_4 in 10 ml Wasser überschichtet man mit 20 ml Pentan und gibt ca. 100 mg des Ylidkomplexes (**3**, **5**, **7** oder **8**) hinzu. Unter Schütteln färbt sich die Pentanschicht rasch rot. Man hebt die Pentanlösung ab, saugt sie dann durch eine mit Natriumsulfat überschichtete G3-Fritte. Anschließend wird das Pentan am Ölvak. abgezogen. Der jeweils rote Rückstand wird durch sein IR- und Massenspektrum als **9** (25 mg, 35%) bzw. **10** (31 mg, 40%) charakterisiert⁷⁾.

9: IR (ν_{CO} , n-Hexan): 2066 m, 1970 s, 1956 vs cm^{-1} . Mol.-Masse 298 (massenspektrometr.).

10: IR (ν_{CO} , n-Hexan): 2074 m, (2024 vw), 1964 s, 1945 vs cm^{-1} . Mol.-Masse 432 (massenspektrometr., bez. auf ¹⁸⁶W).

[301/73]