

Ketimin-Komplexe aus 1-Diazo-1-phenyläthan

Wolfgang Anton Herrmann

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg,
D-8400 Regensburg, Universitätsstraße 31

Eingegangen am 10. April 1974

1-Diazo-1-phenyläthan (**2**) reagiert mit Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)mangan (**1a**) bzw. Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)mangan (**1b**) zu den Acetophenonimin-Komplexen **5a** bzw. **b**. IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Befunde machen die Koordination des Imin-Liganden über das Stickstoff-Atom an das Metall wahrscheinlich. **5a** wurde anhand seines Fragmentierungsschemas auch massenspektroskopisch gesichert.

Ketimine Complexes from 1-Diazo-1-phenylethane

1-Diazo-1-phenylethane (**2**) reacts with dicarbonyl(cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)manganese (**1a**) and dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)manganese (**1b**) to yield the acetophenone imine complexes **5a** and **b**, respectively. I. r. and ¹H n. m. r. spectroscopic results indicate, that the imine ligand is co-ordinated with the nitrogen atom to the metal. **5a** also was established by its mass spectroscopic fragmentation scheme.

Aliphatische Diazoverbindungen geben thermisch und photochemisch Carbene frei, die in Form von Übergangsmetall-Komplexen stabilisiert werden können¹⁾. Unter Anwendung dieses Synthesepinzips gelang bisher die Darstellung stabiler Diphenylcarben-, Biphenylcarben- sowie Benzoylphenylcarben-Komplexe²⁾. Im Rahmen weiterer Untersuchungen sollte nun geprüft werden, inwieweit sich die Abänderung der Substituenten in der Diazokomponente auf das Verhalten dieser Verbindungsklasse gegen Übergangsmetall-Komplexe auswirkt. Dabei führte die Verwendung von 1-Diazo-1-phenyläthan (**2**) („Methylphenyldiazomethan“) zu überraschenden Ergebnissen, über die in der vorliegenden Arbeit berichtet wird.

Darstellung und Eigenschaften

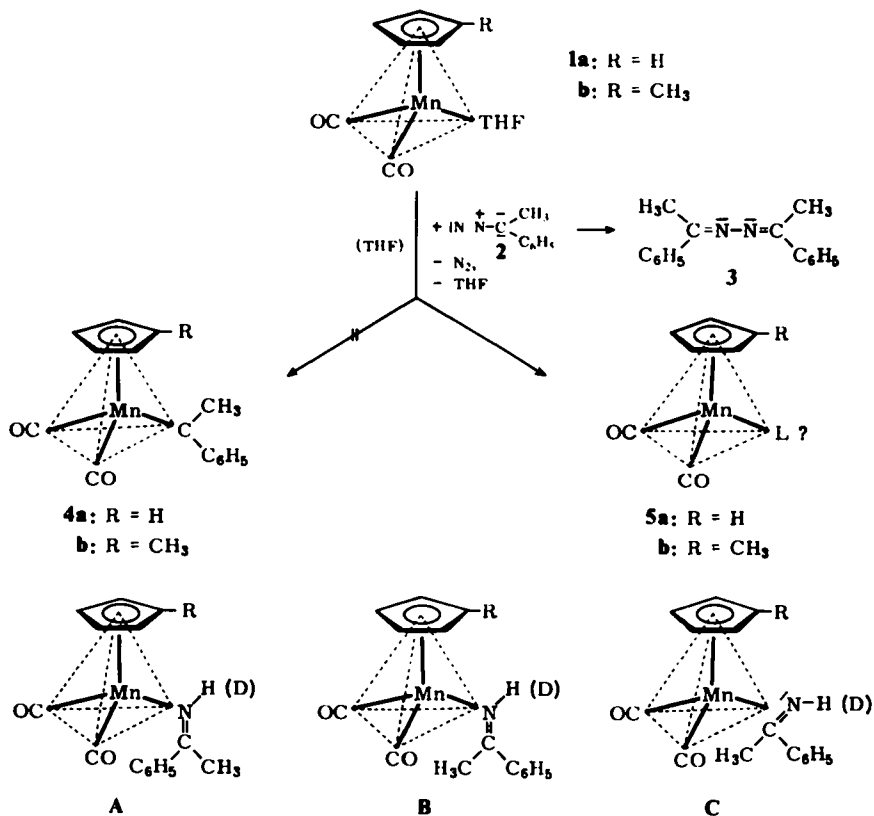
Setzt man Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)mangan (**1a**) bzw. Dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)mangan (**1b**) mit äquimolaren Mengen der Diazoverbindung **2** um, so bilden sich nicht die Methylphenylcarben-Komplexe **4a** bzw. **b**, sondern stickstoffhaltige Verbindungen **5a** bzw. **b**, die aufgrund der Elementaranalysen und Molekülmasse-Bestimmungen gegenüber den erwarteten Carben-Komplexen je eine NH-Gruppe zusätzlich enthalten. Als Nebenprodukt isoliert man in beiden Fällen Acetophenonazin (**3**), für dessen Bildung der Angriff von Methylphenylcarben auf unveränderte Diazoverbindung verantwortlich ist^{3,4)}.

1) W. A. Herrmann, Angew. Chem., im Druck.

2) W. A. Herrmann, Chemiedozententagung 1974, Stuttgart.

3) C. G. Overberger und J. P. Anselme, J. Org. Chem. **29**, 1188 (1964).

4) B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 612, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.



5a und **b** sind in orangegelben, mäßig luftstabilen Nadeln erhältlich, deren Lösungen in unpolaren wie polaren organischen Lösungsmitteln stark luftempfindlich sind. Die Zersetzungsreaktion ist mit einer Abnahme der Extinktion der farbbestimmenden Bande bei etwa 420 nm (THF) begleitet. Zur Strukturaufklärung der neuen Verbindungen **5a** und **b** wurden spektroskopische Methoden herangezogen.

Infrarot-Spektren

Die IR-Spektren (Tab. 1) weisen zwei nahezu gleichintensive Banden im Valenzschwingungsbereich metallgebundener terminaler Carbonylgruppen auf, was bei zusätzlicher Berücksichtigung der identischen Halbwertsbreiten auf Monosubstitution von $(\text{R}-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$) hinweist. Das Auftreten einer schwachen, aber scharfen Absorption bei 3315 cm^{-1} kann nur auf eine NH-Valenzschwingung zurückgeführt werden. Beweiskräftigen Charakter gewinnt diese Zuordnung durch die eintretende niederfrequente Verschiebung der Banden, wenn die Komplexe **5a** bzw. **b** in Diäthyläther an Aluminiumoxid chromatographiert werden, das durch Zusatz von 10% D_2O und 1% $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{D}$ desaktiviert worden ist. Der Komplexligand **L** besitzt somit als charakteristisches Strukturelement eine Imin-Gruppierung, deren H-Atom eine beträchtliche Acidität aufweist.

Tab. 1. Infrarot-Spektren (cm^{-1}) der Komplexe **5a** und **b**

Verbindung	ν_{CO} -Frequenzen ^{a)} (A ₁)	(B ₁)	ν_{NH} -Frequenzen ^{b)}	ν_{ND} -Frequenzen ^{b)}
5a	1936 vs	1875 vs	3315 w	2345 w
b	1932 vs	1871 vs	3316 w	2347 w

a) In *n*-Hexan.

b) KBr-Preßling.

¹H-NMR-Spektren

Im Einklang mit den IR-spektroskopischen Befunden beobachtet man in den ¹H-NMR-Spektren von **5a** und **b** bei tiefen Feldern je ein stark verbreitertes Resonanzsignal (Tab. 2), das nach Schütteln der Meßlösung ([D₆]Aceton) mit wenig D₂O wieder verschwindet. Den Spektren der beiden Komplexe sind nach Lage und Intensität ferner die scharfen Absorptionssignale der Methyl- sowie der Phenylprotonen des organischen Liganden gemeinsam. Ebenfalls in Form von Singulets treten die Spinsysteme der an den Cyclopentadienylring gebundenen Methylgruppe sowie der Ringprotonen auf. Somit zeigen die ¹H-NMR-Spektren, daß weder am Cyclopentadienylrest von **1a** noch an der Methylgruppe von **1b** ein Angriff durch die Diazo-Verbindung erfolgt ist.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **5a** und **b** (60 MHz; int. TMS; [D₆]Aceton)^{a)}

Verbindung	$\tau_{\text{C}_2\text{H}_4-\text{R}}$	$\tau_{\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_3}$	$\tau_{\text{C}-\text{CH}_3}$	$\tau_{\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5}$	$\tau_{\text{N}-\text{H}}$
5a	15.43 (5)	—	17.43 (3)	12.66 (5)	b 0.41 (1)
b	15.58 (5)	18.22 (3)	17.41 (3)	12.63 (5)	b 0.38 (1)

a) Hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten: Multiplizitäten (b = breite Signalform); Werte in Klammern: Intensitäten.

Strukturvorschlag

Analytische Daten, IR- sowie ¹H-NMR-Spektren beweisen das Vorliegen von Komplexen des im freien Zustand extrem hydrolyseempfindlichen Acetophenonimins⁵⁻⁷⁾. Dieses Molekül, das bisher nur in Form eines Carbonylchrom-Komplexes stabilisiert werden konnte⁸⁾, kann an das Zentralmetall entweder σ - oder π -gebunden sein. Aufgrund der möglichen *cis-trans*-Isomerie des Liganden sind insgesamt drei Strukturisomere **A**, **B** und **C** denkbar. Für eine endgültige Entscheidung zwischen σ - und π -Koordination reichen die spektroskopischen Daten allerdings nicht aus; so ist die Zuordnung der Valenzschwingungsfrequenz der C=N-Gruppierung aufgrund des stark strukturierten Bandenmusters im Bereich um 1600 cm^{-1} nicht möglich, und gerade sie hätte besonderen diagnostischen Wert. Die hohe Basizität des Stickstoff-

5) C. Moureau, C. R. Acad. Sci. **169**, 238 (1919).6) C. Moureau, C. R. Acad. Sci. **170**, 937 (1920).7) C. Moureau und G. Mignonac, Ann. Chim. (Paris) [9] **14**, 322 (1920).8) E. O. Fischer und L. Knauf, Chem. Ber. **103**, 1262 (1970).

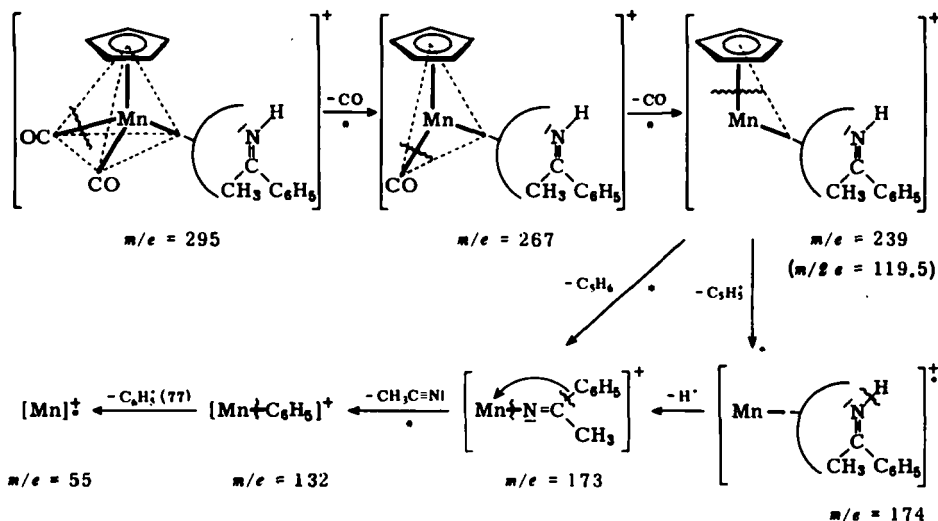
atoms sowie die im Vergleich zu strukturanalogen π -Komplexen⁹⁾ sehr tiefliegenden ν_{CO} -Frequenzen machen jedoch die Strukturen **A** oder **B** wahrscheinlich. Darüber hinaus ist aus dem Fehlen einer *trans*-Kopplung $J_{\text{NH},\text{CH}_3}$ in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5a** bzw. **b** zu schließen, daß der Ketimin-Ligand wie in vergleichbaren Penta-carbonylmangan-Ketimin-Komplexen in seiner *seqtrans*-Form fixiert ist (**A**), in der sich das Imin-Proton und die Phenylgruppe in *trans*-Stellung zueinander befinden^{8,10,11)}.

Der Mechanismus der unerwarteten Ketimin-Bildung aus der eingesetzten Diazo-Verbindung ist bisher ungeklärt. Die zunächst plausibel erscheinende Spaltung der N—N-Bindung im nebenher entstandenen symmetrischen Ketazin **3** konnte durch negativ verlaufene Parallelversuche ausgeschlossen werden. Möglicherweise sind am Reaktionsgeschehen reaktive Zwischenstufen beteiligt, die aus Diazo- und Komplexkomponente gebildet werden.

Massenspektrum

Während sich **5b** unter massenspektroskopischen Bedingungen zersetzt, liefert das 70-eV-Spektrum der am Cyclopentadienylring unsubstituierten Verbindung **5a** einen unabhängigen Beweis für das Vorliegen eines Ketimin-Komplexes. Das Fragmentierungsschema ist durch das Auftreten der metastabilen Peaks vollständig gesichert. Danach werden primär die beiden Carbonylgruppen vom Zentralmetall eliminiert; die im Vergleich zum Basispeak von $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$ ($m/e = 239$) sehr geringe Inten-

Massenspektroskopischer Zerfall des Ketimin-Komplexes **5a**



⁹⁾ E. O. Fischer und M. Herberhold, Photochemische Substitutionsreaktionen an Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl, in: Essays in Coordination Chemistry, Exper. Supp. IX, S. 259, Birkhäuser-Verlag, Basel 1964.

¹⁰⁾ R. B. King und W. M. Douglas, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 7528 (1973).

¹¹⁾ R. F. Rekker und J. U. Veenland, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **78**, 739 (1959).

sität des Fragment-Ions $[M - CO]^+$ ($m/e = 267$) läßt den Schluß zu, daß das Molekül-Ion beide Carbonylgruppen im wesentlichen synchron verliert¹²⁾. Aus dem Bruchstück $m/e = 239$ wird anschließend, mit oder ohne Abstraktion des Imin-Protons, der zentrisch gebundene Cyclopentadienylring abgespalten, was für die beträchtliche Stabilität der Bindung zwischen dem Metallatom und dem Ketimin-Liganden spricht. Das Auftreten des charakteristischen Peaks $m/e = 120$ ist ein Beweis dafür, daß daneben auch Acetophenonimin als intaktes Molekül vom Manganatom abgelöst wird; der zugehörige metastabile Peak tritt allerdings nicht auf. Das Bruchstück $m/e = 173$ verliert im Zuge einer 1,4-Umlagerung unter Bildung eines Mangan-Phenyl-Fragments Acetonitril. Schließlich erfolgt auch noch der Zerfall des Ions $m/e = 132$ in seine Komponenten.

Herrn Prof. Dr. H. Brunner sei für die Unterstützung dieser Arbeit herzlich gedankt. Herrn Dr. K. K. Mayer für die Aufnahme des Massenspektrums.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältigem Luftausschluß und unter Verwendung absolutierter, stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt. 1-Diazo-1-phenyläthan (**2**)¹³⁾ sowie Tricarbonyl(cyclopentadienyl)mangan¹⁴⁾ waren Laborpräparate, Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan war ein Handelsprodukt der Fa. Pressure Chemicals.

1. *Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(α -methylbenzylidenamin)mangan (5a) und Dicarbonyl(α -methylbenzylidenamin)(methylcyclopentadienyl)mangan (5b)*: 10 mmol Tricarbonyl(cyclopentadienyl)- bzw. -(methylcyclopentadienyl)mangan in 80 ml Tetrahydrofuran werden solange bestrahlt, bis sich in einem mit der Tauchlampenapparatur¹⁵⁾ verbundenen Gasometer ca. 220 ml Kohlenmonoxid (Normalbedingungen) gesammelt haben. Zu dem so dargestellten THF-Komplex **1a** bzw. **b** wird unter magnetischem Rühren langsam eine Lösung von 1.32 g (10 mmol) 1-Diazo-1-phenyläthan (**2**) in 20 ml Tetrahydrofuran getropft. Man läßt noch 20 h bei Raumtemp. rühren, engt i. Wasserstrahlvak. ein und entgast das zurückbleibende zähe Öl nach Zusatz von 10 g Kieselgel¹⁶⁾ 5 h i. Hochvak. Nach Verrühren der Suspension mit 15 ml Benzol und Abtrennen des Kieselgels mittels einer G-4-Fritte wird das Filtrat einer mit Kieselgel¹⁶⁾/Benzol beschickten wassergekühlten Chromatographiersäule ($\varnothing = 2.8$ cm; $l = 50$ cm) aufgegeben. Die bei Elution mit Benzol am schnellsten wandernde, rote Zone wird aufgefangen, i. Wasserstrahlvak. eingeengt und an Aluminiumoxid¹⁷⁾ unter Verwendung derselben Säule chromatographiert. Dabei wandert mit Benzol zuerst unumgesetzte Ausgangsverbindung. Mit Benzol/Diäthyläther (1:1) wird eine rote Zone eluiert, die man i. Wasserstrahlvak. einengt. Der ölige Rückstand wird durch Verrühren mit wenig n-Pentan kristallin. Nach Umkristallisation aus n-Pentan/Diäthyläther (2:1) bei -80°C und Trocknen der orange gelben Kristalle i. Hochvak. bei Raumtemp. sind die Komplexe analysenrein (Tab. 3). Ausb. 0.71 g (24%) **5a** bzw. 0.62 g (20%) **5b**.

12) J. Müller, Technische Univ. München, persönliche Mitteil.

13) H. Staudinger, R. Endle und A. Gaule, Ber. Deut. Chem. Ges. **49**, 1907 (1916).

14) E. O. Fischer und R. Jira, Z. Naturforsch. **9B**, 618 (1954).

15) Hochdruckbrenner TQ 150 der Quarzlampen-GmbH Hanau (Wasserkühlung).

16) Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm) der Fa. E. Merck, Darmstadt; bei 150°C ausgeheizt und anschließend N_2 -gesättigt.

17) Aluminiumoxid (neutral) der Fa. M. Woelm, Eschwege; bei 150°C ausgeheizt und anschließend N_2 -gesättigt.

Tab. 3. Analytische Daten der Komplexe **5a** und **b**

	Zers.-P. (°C) (unkorrigiert)	Summenformel	Mol.-Masse	C	Analysen			
					H	N	Mn	O
5a	ab 82	C ₁₅ H ₁₄ MnNO ₂	Ber. 295.2 Gef. 295 ^{a)}	Ber. 61.03 Gef. 60.92	4.78	4.74	18.61	—
					4.78	4.48	19.09	—
b	ab 80	C ₁₆ H ₁₆ MnNO ₂	Ber. 309.3 Gef. 310 ^{b)}	Ber. 62.14 Gef. 62.10	5.22	4.53	—	10.35
					5.22	4.50	—	10.04

^{a)} Massenspektroskopisch.

^{b)} Osmometrisch in Benzol.

Das mit 17–29% anfallende Acetophenonazin (**3**) ist in einer zweiten, mit Diäthyläther als Elutionsmittel wandernden schwach gelben Zone der Chromatographie an Kieselgel (s. o.) enthalten. Aus Diäthyläther Schmp. 120–121°C (Lit.³⁾ 119–121°C).

2. *Deuterierung der Ketimin-Funktion*: 2 mmol der gereinigten Komplexe **5a** und **b** werden in 3 ml Diäthyläther gelöst und auf eine wassergekühlte Chromatographiersäule (l = 60 cm; Ø = 1 cm) gegeben, die mit Aluminiumoxid¹⁷⁾ beschickt ist. Die stationäre Phase wurde vorher mit 10 Gew.-% Deuteriumoxid und 1 Gew.-% Deuteriotrifluoressigsäure deaktiviert. Nach Elution mit Diäthyläther wird die orangegelbe Fraktion eingengt und i. Hochvak. getrocknet. Im Produkt ist laut IR-Spektrum (Tab. 1) der Ketimin-Wasserstoff quantitativ durch Deuterium ersetzt.

[141/74]