

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXXVII¹⁾

Abspaltung des Carbenliganden aus Pentacarbonyl(methoxyalkylcarben)chrom(0)-Komplexen in einigen tertiären Stickstoffbasen, *p*-Dioxan und Decalin. Synthese von Enoläthern

Ernst Otto Fischer* und Dieter Plabst

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

Eingegangen am 29. April 1974

Bei den Umsetzungen von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CHR}^1\text{R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, CH_3 , C_2H_5 und $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$) **1–4** mit verschiedenen tertiären Stickstoffbasen wurden in guten Ausbeuten Enoläther vom Typ $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{CR}^1\text{R}^2$ erhalten. Diese Beobachtungen werden durch die Spaltung der Chrom-Carbenkohlenstoff-Bindung durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs der Base und eine 1,2-Wasserstoffverschiebung eines zum Carbenkohlenstoff-Atom α -ständigen H-Atoms verständlich. Da die entsprechenden Umsetzungen mit *p*-Dioxan und 1-Methyl-2-pyrrolidon keine eindeutigen Reaktionsprodukte ergeben, hängt diese 1,2-H-Verschiebung offenbar maßgeblich von der Basizität des Reagens ab. Dagegen gab die thermische Abspaltung des Carbenliganden in Decalin das Dimere des Carbenliganden.

Transition Metal Carbene Complexes, LXXVII¹⁾

Cleavage of the Carbene Ligands from Pentacarbonyl(methoxyalkylcarbene)chromium(0) Complexes in some Tertiary Nitrogen Bases, *p*-Dioxan and Decalin

$(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CHR}^1\text{R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, CH_3 , C_2H_5 , and $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$) **1–4** reacts with various tertiary nitrogen bases to give enolethers of the type $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}=\text{CR}^1\text{R}^2$ in good yields. An explanation for these observations is the cleavage of the chromium-carbene-C-bond by the lone electron pair of the nitrogen base and a 1,2-shift of an H-atom in an α -position to the carbene C-atom. Analogous reactions with *p*-dioxan and 1-methyl-2-pyrrolidone give no definite products. Therefore the 1,2-H-shift seems to depend on the basicity of the reagent. On the other hand the thermal cleavage of the carbene ligand in decalin gave the dimer of the carbene ligand.

Mit Chrom-Carben-Komplexen der Zusammensetzung $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OR})\text{R}'$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl}$ oder Aryl) führen Ammoniak, primäre und sekundäre Amine unter Substitution der Alkoxygruppe zu Amino-carben-Komplexen^{2,3,4)}. Pyridin reagiert unter Spaltung der Metall-Carben-Bindung, wobei es als neuer Ligand in den Metall-carbonyl-Komplex eintritt^{3,5)}.

¹⁾ LXXVI. Mitteil.: B. Dorrer und E. O. Fischer, Chem. Ber. 107, 2683 (1974).

²⁾ E. O. Fischer und U. Klabunde, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7141 (1967).

³⁾ U. Klabunde, Thesis, Northwestern Univ. Evanston, Illinois, USA 1967.

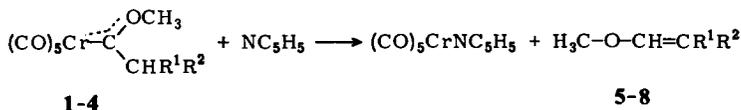
⁴⁾ E. O. Fischer und M. Leupold, Chem. Ber. 105, 599 (1972).

⁵⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, J. Organomet. Chem. 12, P 15 (1968).

Der abgespaltene Carbenligand kann sich durch Dimerisierung, durch Umlagerung sowie durch Folgereaktionen unter Erhaltung oder unter Zerfall des Carbengerüstes stabilisieren. Bei der Umsetzung von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) sowohl in Pyridin als auch rein thermisch entstand nur das Dimere des Carbenliganden⁶⁾. Dagegen wurde 1968 in einer ersten Untersuchung der Reaktion von Pentacarbonyl(äthoxymethylcarben)chrom(0) mit Pyridin und Cyclohexen statt eines erwarteten Additionsproduktes des Carbenliganden an Cyclohexen Äthylvinyläther gefunden⁵⁾.

Umsetzungen in tertiären Stickstoffbasen

Die Reaktion des freigesetzten Carbenliganden schien somit abhängig von der Art des Restes R'. Zur Überprüfung dieser Annahme setzten wir die Chrom-Carben-Komplexe $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CHR}^1\text{R}^2$ (**1**–**8**), **2**⁹⁾, **3**¹⁰⁾ und **4**) mit Pyridin bei erhöhter Temperatur um. In keinem der Fälle fanden wir Hinweise auf ein Dimeres des Carbenliganden. Wir konnten vielmehr aufgrund von IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren sowie Analysen die Bildung der Methylalkenyläther **5**–**8**, teils in Form von *cis-trans*-Isomeren, feststellen.



	R ¹	R ²		R ¹	R ²	<i>cis</i> : <i>trans</i>	Ausb. (%)
1	H	H	5	H	H	–	ca. 85
2	H	CH ₃	6	H	CH ₃	1 : 4	65
3	H	C ₂ H ₅	7	H	C ₂ H ₅	1 : 4	62
4	CH ₃	CH ₃	8	CH ₃	CH ₃	–	68

Offensichtlich stabilisierte sich die abgespaltene Carbeneinheit durch eine 1,2-Verschiebung eines zum Carbenkohlenstoffatom α -ständigen Wasserstoffatoms⁵⁾. Diese Wasserstoffverschiebung war die bei weitem bevorzugte Stabilisierungsrichtung, was Ausbeuten von durchweg 60% und mehr beweisen.

Ursachen für die sehr eindeutige Reaktion des Carbenliganden könnten einmal das freie Elektronenpaar am Stickstoff, zum andern der die Acceptor-eigenschaft verstärkende aromatische Charakter des Pyridins sein.

Um einen eventuellen Einfluß dieser aromatischen Eigenschaft bei der Abspaltung nachzuweisen, untersuchten wir weitere Stickstoffbasen als Umsetzungsreagenzien. Mit der sterisch gehinderten Base Chinuclidin erhielten wir unter analogen Reaktionsbedingungen wie oben mit **1** in Hexan als überwiegendes Stabilisierungsprodukt des Carbenliganden ebenfalls Methylvinyläther.

⁶⁾ E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. Organomet. Chem. **16**, P 29 (1969).

⁷⁾ E. O. Fischer und A. Maasböhl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).

⁸⁾ R. Aumann und E. O. Fischer, Angew. Chem. **79**, 900 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 879 (1967).

⁹⁾ E. O. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. **107**, 657 (1974).

¹⁰⁾ R. Fuchs, Zulassungsarbeit für das Höhere Lehramt, Techn. Univ. München 1972.

Als dritte tertiäre Stickstoffbase, diesmal mit sterisch ungehindertem N-Atom, setzten wir *N*-Methylpyrrolidin mit **1** um. Wie nicht anders zu erwarten, wirkte auch diese starke Base eindeutig als Wasserstoffüberträger bei der Stabilisierung des freigesetzten Carbenliganden.

Wir fanden somit bei allen drei Stickstoffverbindungen ausschließlich Wasserstoffwanderung am abgespaltenen Carbenliganden unter Bildung des entsprechenden Enoläthers. Die entscheidende wasserstoffübertragende Wirkung ist somit offensichtlich in erster Linie dem Stickstoff mit seinem freien Elektronenpaar zuzuschreiben.

Umsetzungen in *p*-Dioxan und 1-Methyl-2-pyrrolidon

Zur Klärung der Frage, ob jedes freie Elektronenpaar solche übertragende Eigenschaften besitzt, setzten wir **1** mit *p*-Dioxan um. Schon die erheblich verlangsamte Reaktion – wir mußten zur einigermaßen vollständigen Umsetzung bei 90°C 26 h unter Rückfluß erhitzen – ließ ein anderes Verhalten in Dioxan als in Stickstoffverbindungen erwarten. Bei der Aufarbeitung fanden wir keinerlei Hinweise auf einen Methylvinyläther, allenfalls schwache Anzeichen einer Bildung des Dimeren des Carbenliganden.

Es interessierte daraufhin, wie basisch ein Stickstoff-Elektronenpaar sein mußte, um als Überträger zu wirken. Dazu setzten wir **1** mit 1-Methyl-2-pyrrolidon um. Die Reaktion kam rasch in Gang, die anfangs orangefarbene Lösung färbte sich wie bei den anderen N-Basen tiefrot. Bei der Aufarbeitung fanden sich aber weder Anzeichen des Methylvinyläthers, noch eines Dimeren des Carbenliganden.

Umsetzung in Decalin

Anschließend versuchten wir, **1** rein thermisch in einem inerten Lösungsmittel zu zersetzen. Wir wählten dafür *cis/trans*-Decalin, da es einen hohen Siedepunkt (189 bis 191°C) hat und sich eindeutig aus nur zwei Komponenten zusammensetzt. Der eventuell entstehende Methylvinyläther oder das Dimere würden sich leicht isolieren lassen. Auch hier unterschied sich die Reaktion allein schon durch die Arbeitstemperatur (über 150°C) wesentlich von den Umsetzungen mit N-Basen. Mittels ¹H-NMR- und Massenspektrum fanden wir als Hauptprodukt der Ligandenstabilisierung mit 34% Ausbeute 2,3-Dimethoxy-2-buten (**9**), das Dimere des Carbenliganden, aber keinen Enoläther.

Diskussion und Ergebnisse

Wird die Carbenligandenabspaltung in hinreichend basischen tertiären Stickstoffverbindungen durchgeführt, so beobachtet man regelmäßig unter einer 1,2-Wasserstoffverschiebung zum ursprünglichen Carbenkohlenstoffatom die Bildung von Enoläthern. Weist jedoch der Carbenkomplex kein zum Carbenkohlenstoff α -ständiges Wasserstoffatom auf, so erfolgt eine Dimerisierung des Carbenliganden, wie die Umsetzung von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) mit Pyridin gezeigt hat⁵.

Dagegen reicht offensichtlich bei *p*-Dioxan und 1-Methyl-2-pyrrolidon die verringerte Basizität der Heteroatome nicht mehr zu einer H-Verschiebung aus, so daß keine einheitlichen Reaktionsprodukte gebildet werden. Die völlige Abwesenheit eines Heteroatoms mit freiem Elektronenpaar führt zur Dimerisierung des Carbenliganden.

Tab. Reaktionsprodukte des Carbenliganden aus **1** in verschiedenen Umsetzungsreagenzien

Reagens	Produkt	<i>cis:trans</i>	Ausb. (%)
Pyridin	CH ₃ O—CH=CH ₂ (5)	—	ca. 85
Chinuclidin	5	—	29
<i>N</i> -Methylpyrrolidin	5	—	37
<i>p</i> -Dioxan	—	—	
1-Methyl-2-pyrrolidon	—	—	
Decalin (<i>cis/trans</i>)	CH ₃ (OCH ₃)C=C(OCH ₃)CH ₃ (9)	1:2.5	34

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für die Förderung dieser Untersuchungen. Herrn Dr. K. H. Dötz sind wir für Diskussionen, Herrn Dipl.-Chem. W. Kalbfus für die Auswertung der Massenspektren sehr verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter N₂ als Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel waren über Na, CaCl₂ oder KOH getrocknet und im N₂-Strom destilliert.

IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 21, Beckman IR 10. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60. — Massenspektrum: Atlas CH-4 Massenspektrometer. — Gaschromatograph: Hupe und Busch APG 402, Säulenbelegung: Carbowax MG 20000 auf Chromosorb 60/80.

Die Komplexe (CO)₅CrC(OCH₃)CH₃⁸⁾ (**1**), (CO)₅CrC(OCH₃)C₂H₅⁹⁾ (**2**) und (CO)₅CrC(OCH₃)_n-C₃H₇¹⁰⁾ (**3**) wurden gemäß Literaturangaben dargestellt.

a) *Pentacarbonyl(isopropylmethoxycarben)chrom(0)* (**4**): Zu 10 g (45.5 mmol) feineriebenem Cr(CO)₆ in 700 ml Benzol wird innerhalb von 2 h eine Lösung von 48.0 ml 0.95 N *i*-C₃H₇Li-Lösung in 100 ml Benzol getropft. Das Reaktionsgemisch färbt sich von hellgelb nach dunkelbraun. Nach beendeter Zugabe wird noch 1/2 h gerührt und anschließend das Benzol i. Ölvak. abgezogen. Der gelbbraune Rückstand wird bei 0°C in 100 ml N₂-gesätt. Wasser gelöst und die Lösung mit 150 ml Pentan überschichtet. Unter kräftigem Rühren wird soviel [(CH₃)₃O]BF₄ zugegeben, bis pH 5 erreicht ist; der entstehende Carbenkomplex geht dabei in die Pentanphase über. Diese wird mit Na₂SO₄ getrocknet, das Pentan i. Vak. entfernt, dann werden die gelben Kristalle zur Reinigung in Hexan über SiO₂ chromatographiert. Ausb. 9.7 g (76.7%, bez. auf Cr(CO)₆).

IR (Hexan, νCO-Bereich): 2065 m, 1961 m, 1945 m cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄, τ-Werte, bez. auf int. TMS): 9.00 (d, 2CH₃, Integr. 6.1), 5.77 (m, —CH<, 1.0), 5.15 (s, OCH₃, 3.0).

C₁₀H₁₀CrO₆ (278.1) Ber. C 43.17 H 3.60 Cr 18.70

Gef. C 43.32 H 3.70 Cr 18.97

Mol.-Masse 278 (massenspektrometr.)

b) *Umsetzung von Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0)* (**1**) mit Pyridin: 2.0 g (8 mmol) **1** in 15 ml Pyridin werden langsam auf 80°C erhitzt. Um laufend flüchtige Produkte entfernen zu können, setzt man einen kleinen Liebigkühler mit Vigreuxvorsatz auf den Kolben und bringt hinter dem Kühlvorstoß 2 Kühlfallen mit —78 und —196°C an. Ab 70°C kommt die Reaktion deutlich in Gang, die Farbe ändert sich dann von orange nach tiefrot. Nach 6 h wird die Lösung destilliert, die flüchtigen Anteile werden in den Kühlfallen auskondensiert

und schließlich der Inhalt von Falle 1 (-78°C) in Falle 2 (-196°C) umkondensiert. Nach Reinigung im präparativen Gaschromatographen erhält man farblosen, leichtflüchtigen *Methylvinyläther* (**5**), Sdp. $11-13^{\circ}\text{C}$ (Lit. $9-10^{\circ}\text{C}^{11}$), $12-14^{\circ}\text{C}^{12}$). Ausb. ca. 0.5 g (ca. 85%, bezogen auf **1**). — Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit den Literaturwerten¹³) überein.

c) *Umsetzung von (Äthylmethoxycarben)pentacarbonylchrom(0)* (**2**) mit Pyridin: Ansatz 2.0 g (7.5 mmol) **2** in 15 ml Pyridin; Umsetzung und Aufarbeitung wie bei b). Farbloser, stark flüchtiger *Methyl-1-propenyläther* (**6**), Sdp. $44-46^{\circ}\text{C}$ (Lit.^{14,15,16}) $44-47^{\circ}\text{C}$), n_D^{20} 1.3905 (Lit.^{15,16}) *cis*: 1.3908; *trans*: 1.3901), Ausb. 0.24 g (65%, bez. auf **2**).

IR (Hexan, kapillar): 1665 (C=C), 960 (C—O—C) cm^{-1} . — Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit den Literaturwerten¹⁷⁾ überein. Verhältnis *cis:trans* 1:4. — MS: $m/e = 72$ (86%, M^+), 57 (26%, $\text{M} - \text{CH}_3^+$), 41 (80%, $\text{M} - \text{OCH}_3^+$), 31 (100%, OCH_3^+).

d) *Umsetzung von Pentacarbonyl(methoxypropylcarben)chrom(0)* (**3**) mit Pyridin: Ansatz 2.5 g (9 mmol) **3** in 15 ml Pyridin; Umsetzung und Aufarbeitung wie bei b). Farbloser, stark flüchtiger *1-Butenylmethyläther* (**7**), Sdp. $73-74^{\circ}\text{C}$ (Lit.^{15,16,17}) $71-76^{\circ}\text{C}$); Ausb. 0.48 g (62%, bez. auf **3**).

IR (Hexan, kapillar): 1665 (C=C), 965 (C—O—C) cm^{-1} . — Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit den Literaturwerten¹⁴⁾ überein. Verhältnis *cis:trans* 1:4. — MS: $m/e = 86$ (41%, M^+), 71 (100%, $\text{M} - \text{CH}_3^+$), 55 (13%, $\text{M} - \text{OCH}_3^+$), 41 (59%, $\text{M} - \text{CH}_3 - \text{OCH}_3^+$), 31 (18%, OCH_3^+).

e) *Umsetzung von Pentacarbonyl(isopropylmethoxycarben)chrom(0)* (**4**) mit Pyridin: Ansatz 2.0 g (7.2 mmol) **4** in 15 ml Pyridin; Umsetzung und Aufarbeitung wie bei b). Farbloser, stark flüchtiger *Methyl(2-methyl-1-propenyl)äther* (**8**), Sdp. 72°C (Lit.¹⁶) 72°C); Ausb. 0.42 g (68%, bez. auf **4**).

IR (Hexan, kapillar): 1690 (C=C), 990 (C—O—C) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , τ -Werte, bez. auf int. TMS): 8.47 (d, $J = 1$ Hz, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 6.51 (s, OCH_3), 4.27 (m, $-\text{OCH}=\text{C}$). — MS: $m/e = 86$ (66.5%, M^+), 71 (100%, $\text{M} - \text{CH}_3^+$), 55 (31.6%, $\text{M} - \text{OCH}_3^+$), 43 (36.2%, $\text{CH}_3\text{CHCH}_3^+$), 41 (66.5%, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2^+$), 27 (33.6%, CH_2CH^+).

f) *Umsetzung von 1 mit Chinucidin*: Ansatz 1.45 g (5.85 mmol) **1** mit 0.65 g (5.85 mmol) Chinucidin in 20 ml Hexan; Umsetzung und Aufarbeitung wie bei b). Ausb. 0.10 g (29%, bez. auf **1**); der Äther **5** wurde im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identifiziert.

g) *Umsetzung von 1 mit N-Methylpyrrolidin*: Ansatz 1.88 g (7.5 mmol) **1** in 15 ml *N*-Methylpyrrolidin; Umsetzung und Aufarbeitung wie bei b). Ausb. 0.16 g **5** (37%, bez. auf **1**), identifiziert mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

h) *Umsetzung von 1 mit p-Dioxan*: Ansatz 1.57 g (6.3 mmol) **1** in 20 ml *p*-Dioxan; Umsetzung und Aufarbeitung wie bei b), Reaktionstemperatur: 90°C , Reaktionszeit 26 h. Weder $^1\text{H-NMR}$ noch MS brachten eine eindeutige Identifizierung der Reaktionsprodukte. **5** wurde nicht gefunden.

¹¹⁾ A. E. Favorskij und M. F. Schostakovskij, J. Gen. Chem. **13**, 1 (1943) [C. A. **38**, 330 (1944)].

¹²⁾ W. Chalmers, Can. J. Research **7**, 464 (1932) [C. A. **27**, 701 (1933)].

¹³⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Magnetic Resonance Spectroscopy, 1st ed., Vol. 2, S. 722, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh 1966.

¹⁴⁾ W. L. Howard, E. C. Jacobsen und R. A. Newton, J. Org. Chem. **26**, 3574 (1961).

¹⁵⁾ Ruhrchemie Akt.-Ges. (Erf. W. Rottig und O. Liethen), D. B. P. 1019090 (7. 11. 1957) [C. A. **54**, 10403 e (1960)].

¹⁶⁾ M. Farina, M. Peraldo und G. Bessan, Chim. Ind. (Milan) **42**, 967 (1960) [C. A. **55**, 11284 b (1961)].

¹⁷⁾ F. Effenberger, P. Fischer, G. Prossel und G. Kiefer, Chem. Ber. **104**, 1987 (1971).

i) *Umsetzung von 1 mit 1-Methyl-2-pyrrolidon*: Ansatz 1.67 g (6.7 mmol) **1** in 20 ml des Pyrrolidons; Umsetzung und Aufarbeitung wie bei b). Weder $^1\text{H-NMR}$ noch MS brachten eine eindeutige Identifizierung der Reaktionsprodukte. **5** wurde nicht beobachtet.

k) *Umsetzung von 1 in Decalin*: 2.3 g (9.2 mmol) **1** werden in ca. 20 ml Decalin (*cis-trans*-Isomerengemisch) innerhalb von 1 h auf 160°C erhitzt. Die orangefarbene Lösung hellt sich auf, am oberen Kolbenrand bilden sich $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Kristalle. Nach 3 h ist die Reaktion beendet. Aufarbeitung wie bei b). Farbloses, aromatisch riechendes, flüssiges *2,3-Dimethoxy-2-buten* (**9**); Ausb. 0.18 g (34%, bez. auf **1**). $^1\text{H-NMR}$ und MS stimmen mit den Literaturwerten¹⁸⁾ überein.

¹⁸⁾ U. Schubert und E. O. Fischer, Chem. Ber. **106**, 1062 (1973).

[167/74]