

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXXVIII¹⁾

Reaktion von Pentacarbonyl(hydroxymethylcarben)chrom(0) mit Dicyclohexylcarbodiimid

Karin Weiß, Ernst Otto Fischer* und Jörn Müller

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

Eingegangen am 10. Mai 1974

Die Umsetzung von Pentacarbonyl(hydroxymethylcarben)chrom(0) mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCCD) führt über intramolekulare Wasserabspaltung und anschließende Cycloaddition von DCCD zu Pentacarbonyl(1-cyclohexyl-4-cyclohexylimino-2-carbena-azetidin)chrom(0) (1). Als Nebenprodukt entsteht durch *O,N*-Carbenylumlagerung der Ureido-carben-Komplex Pentacarbonyl[*N,N'*-dicyclohexylureido(methyl)carben]chrom(0) (2).

Transition Metal Carbene Complexes, LXXVIII¹⁾

Reaction of Pentacarbonyl(hydroxymethylcarbene)chromium(0) with Dicyclohexylcarbodiimide

Pentacarbonyl(hydroxymethylcarbene)chromium(0) reacts with dicyclohexylcarbodiimide (DCCD) by intramolecular elimination of water and subsequent cycloaddition of DCCD to give pentacarbonyl(1-cyclohexyl-4-cyclohexylimino-2-carbena-azetidine)chromium(0)(1). As by-product the ureidocarbene complex pentacarbonyl[*N,N'*-dicyclohexylureido(methyl)carbene]chromium(0) (2) is formed via *O,N*-carbenyl rearrangement.

Präparative Ergebnisse

Der Carbenligand in Pentacarbonyl(hydroxymethylcarben)chrom(0)²⁾ besitzt drei reaktive Zentren: ein acides OH-Proton, dessen Acidität im Bereich von organischen Carbonsäuren liegt, ein Carben-C-Atom, das leicht mit Nucleophilen reagiert (wie z. B. Aminolyse-, Thiolyse- und Selenolyse-Reaktionen an Alkoxy-carben-Komplexen gezeigt haben) und außerdem, bedingt durch das elektronenarme, δ^+ geladene benachbarte Carben-C-Atom, eine beträchtliche Acidität der CH_3 -Protonen³⁾. Sie wurde für Alkoxy-carben-Komplexe u. a. kürzlich durch die Überführung in das Anion nachgewiesen⁴⁾.

DCCD wird in der Peptidchemie als wasserabspaltendes Mittel bei der Peptidverknüpfung verwendet^{5,6)}. Die dabei vermutlich als Zwischenstufen auftretenden symm. Acylaminosäureanhydride lassen sich durch die Reaktion von DCCD mit Acylamino-

¹⁾ LXXVII. Mittel.: E. O. Fischer und D. Plabst, Chem. Ber. 107, 3326 (1974).

²⁾ E. O. Fischer, G. Kreis und F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 56, C 37 (1973).

³⁾ C. G. Kreiter, Angew. Chem. 80, 402 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 390 (1968).

⁴⁾ C. P. Casey und R. L. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1230 (1974).

⁵⁾ J. C. Sheehan und G. P. Hess, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1067 (1955).

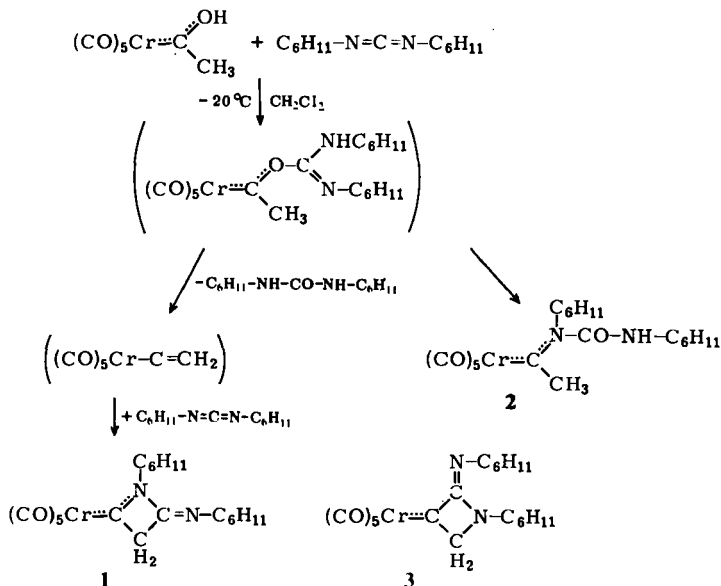
⁶⁾ K. Weiß und E. O. Fischer, Chem. Ber. 106, 1277 (1973).

⁷⁾ H. Schäßler und H. Zahn, Chem. Ber. 95, 1076 (1962).

⁸⁾ C. Metzger und J. Kurz, Chem. Ber. 104, 50 (1971).

säuren auch gezielt darstellen⁷⁾. Als Doppelbindungssystem kann DCCD ferner Cycloadditionen eingehen. So führt z. B. die 2 + 2-Cycloaddition von Carbodiimiden mit Ketenen zu 4-Imino-2-azetidinonen⁸⁾.

Bei der in obigem Zusammenhang untersuchten Umsetzung von Pentacarbonyl(hydroxymethylcarben)chrom(0) mit DCCD in CH_2Cl_2 bei -20°C fanden wir die beiden Reaktionsprodukte 1 und 2, die sich chromatographisch trennen ließen. Für die Entstehung des als Hauptprodukt anfallenden 2-carbena-Azetidin-Komplexes 1 nehmen wir folgenden Reaktionsablauf als sehr wahrscheinlich an.



Das Primärprodukt aus Hydroxymethylcarben-Komplex und DCCD kann unter 1,5-prototroper Wanderung und anschließender Fragmentierung zu Pentacarbonyl(methylencarben)chrom(0) und Dicyclohexylharnstoff abreagieren. Der „keten-analoge“ Methylencarben-Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}=\text{CH}_2$, für den von vornherein hohe Reaktionsbereitschaft gegenüber DCCD zu erwarten ist, ließ sich bisher nicht isolieren. Auch die Umsetzung des Hydroxymethylcarben-Komplexes und DCCD im Verhältnis 1:1 ergab statt dessen stets 1 als Hauptprodukt neben 2. Seine Isolierung unter Verwendung von wasserabspaltenden Reagentien, die keine Folgereaktionen mit ihm eingehen, wird von uns weiter versucht.

Bei der Ringschlußreaktion des Methylencarben-Komplexes mit DCCD sind theoretisch 2 Orientierungen möglich (1 bzw. 3). Aus dem Zerfall im Massenspektrometer läßt sich jedoch eindeutig die auch bindings- und stabilitätsbegünstigte Aminocarbenstruktur 1 ableiten.

Die thermische Spaltung von 1 (4 h, 100°C in Dioxan) führt unter Ringspaltung zum bekannten Isonitrilkomplex $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ ⁹⁾, was wiederum auf die Aminocarbenstruktur 1 hinweist.

⁹⁾ W. Strohmeier und H. Hellmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **68**, 481 (1964).

Die Bildung des Ureidocarben-Komplexes **2** kann durch eine *O,N*-Carbenylumlagerung des Primärproduktes aus Hydroxymethylcarben-Komplex und DCCD erklärt werden.

Analoge *O,N*-Acylwanderungen, die zu *N*-Acyl-harnstoffderivaten führen, treten auch bei der Peptidsynthese mit DCCD auf⁷⁾.

Ann. b. d. Korr. (9. 9. 74): Der homologe Pentacarbonyl(hydroxymethylcarben)wolfram(0)-Komplex reagiert mit DCCD nicht zum entsprechenden 2-*carbena*-Azetidin-Komplex, sondern unter CO-Abspaltung zum „Carben-Carbin-Komplex“ *trans*-(Acetylpentacarbonylwolframato-*O*)tetracarbonyl(methylcarbin)wolfram.

Spektroskopische Untersuchungen

Die Strukturaufklärung der Carben-Komplexe **1** und **2** erfolgte durch ihre IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren.

IR-Spektren

Der ν CO-Bereich der Lösungsspektren von **1** und **2** entspricht in Lage und Intensität der Banden (CO)₅CrL-Komplexen und deutet auf Aminocarben-Liganden hin.

1 (cm⁻¹, CH₂Cl₂) 2060 m : A₁, 1972 wsh : B, 1934 vs (A₁ + E)

2 (cm⁻¹, CH₂Cl₂) 2055 m : A₁, 1969 wsh : B, 1919 vs (A₁ + E)

Der 2-*carbena*-Azetidin-Komplex **1** zeigt bei 1732 cm⁻¹ (KBr) eine intensive Bande, die der exocyclischen ν C=N-Schwingung zugeordnet werden kann, wie ein Vergleich mit 3-Iminoazetidinen zeigt, deren ν C=N- im Bereich von 1735–1728 cm⁻¹ gefunden wurde¹⁰⁾. Der Ureidocarben-Komplex **2** weist bei 3383 cm⁻¹ eine starke NH-Bande auf, ferner 2 intensive Banden bei 1620 und 1560 cm⁻¹, die der NHCO-Schwingung zugeordnet werden. Lage und Intensität dieser Banden sind ähnlich wie im freien Dicyclohexylharnstoff und deuten somit auf eine analoge Gruppierung von **2** hin.

¹H-NMR-Spektren

Die Spektren von **1** und **2** zeigen in CDCl₃ (bez. auf TMS) neben den überlagerten Multipletts der C₆H₁₁-Protonen $\tau = 9.1-7.88$ (**1**), $\tau = 9.14-8.0$ (**2**) jeweils ein Singulett bei $\tau = 6.65$ (C_{carben}-CH₂, **1**) und $\tau = 6.41$ (C_{carben}-CH₃, **2**). Der Ureidocarben-Komplex **2** zeigt zusätzlich 2 stark verbreiterte Banden bei $\tau = 6.29$ und $\tau = 5.42$, von denen die erstere einem C_{carben}-N-CH- und die zweite einem CONH-Proton zugeordnet wird.

¹³C-NMR-Spektren

Auch aus den ¹³C-NMR-Spektren läßt sich die Aminocarben-Struktur von **1** und **2** folgern. Die δ C_{carben}-Werte liegen mit 291.18 ppm (**1**) und 259.35 ppm (**2**) im Bereich von Aminocarben-Komplexen. Für einen 3-*carbena*-Azetidin-Komplex **3** ohne α -ständiges Heteroatom sollte ein höherer δ C_{carben}-Wert erwartet werden. So wurde für Pentacarbonyl(diphenylcarben)chrom(0) ein δ C_{carben}-Wert von 399 ppm gefunden¹¹⁾.

¹⁰⁾ K. Burger, J. Fehn und E. Müller, Chem. Ber. **106**, 1 (1973).

¹¹⁾ E. O. Fischer, Nobel-Vortrag, Stockholm 11. 12. 1973, Angew. Chem., im Druck 1974; Diplomarbeit W. Held, Techn. Univ. München 1974.

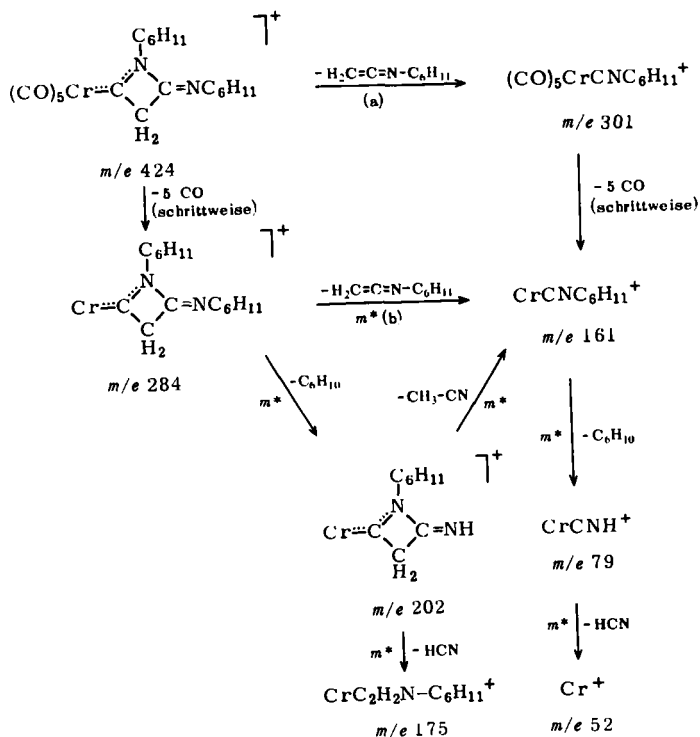
Tab. ^{13}C -NMR-Spektren von **1** und **2** in CDCl_3 , δ in ppm, bez. auf TMS

	δ_{Ccarben}	δ_{COtrans}	δ_{COcis}	$\begin{matrix} \delta_{>\text{C}=\text{N}} \\ \delta_{>\text{C}=\text{O}} \end{matrix}$	$\delta_{\text{N}-\text{CH}}$	$\begin{matrix} \delta_{\text{Ccarben}-\text{CH}_2} \\ \delta_{\text{Ccarben}-\text{CH}_3} \end{matrix}$	$\delta_{\text{CH}_2} (\text{C}_6\text{H}_{11})$
1	291.18	223.21	216.41	150.61	61.49 57.72	53.83	33.88 29.56 25.29 23.95
2	259.35	222.89	217.93	---	62.90 56.32	48.76	32.80 32.58 25.34 25.03 24.81 24.35

Mit Ausnahme des NHCO-Atoms von **2**, dessen Signal im Untergrundrauschen verborgen ist, können die C-Atome von **1** und **2** zugeordnet werden.

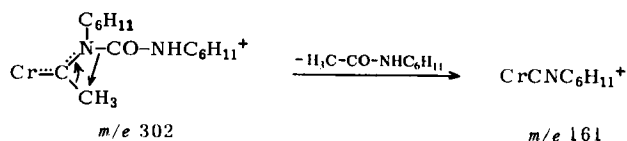
Massenspektren

Aus dem Massenspektrum des 2-carbena-Azetidin-Komplexes **1** läßt sich folgendes Fragmentierungsschema ableiten:



Recht ungewöhnlich ist der Verlust des Ketimin-Moleküls $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_{11}$ vom Molekül-Ion (Prozeß a), der wahrscheinlich in starkem Maße bereits durch thermische Anregung ausgelöst wird. (Vgl. thermische Zersetzung von **1** in Dioxan.) Demgemäß beobachtet man eine gewisse Temperaturabhängigkeit der relativen Intensität des Ions bei m/e 301, als rein elektronenstoß-induzierter Zerfall erfolgt die Ketimin-Eliminierung sonst erst ausgehend vom decarboxylierten Fragment-Ion m/e 284 (Prozeß b).

Der Ureidocarbon-Komplex **2** fragmentiert ähnlich wie **1**, das Ion bei m/e 302 und seine Folgeprodukte treten jedoch in wesentlich höherer Intensität auf. Die Bildung des Isonitrilkomplex-Ions $(\text{CO})_5\text{CrCNC}_6\text{H}_{11}^+$ erfolgt durch Abspaltung von $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_{11}$ aus dem Molekül-Ion (m/e 442); daß auch hier ein thermischer Prozeß beteiligt ist, läßt sich u. a. aus der Existenz eines intensiven Ions bei m/e 141 ($\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_{11}^+$) schließen. Ein „metastabiler“ Peak bei m/e 85.8 beweist ferner folgenden elektronenstoß-induzierten Zerfall:



Die bevorzugte Entstehung der $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ -Fragmente in den Massenspektren von **1** und **2** deutet auf eine gemeinsame Teilstruktur in beiden Komplexen hin.

Wir danken den Herren Doz. Dr. C. G. Kreiter und Dipl.-Chem. Dr. F. H. Köhler für die ^{13}C -NMR-, Herrn Dipl.-Chem. W. Kalbfus für die massenspektroskopischen Aufnahmen, Herrn Doz. Dr. K. Burger für Diskussionen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und die BASF AG, Ludwigshafen, unterstützten diese Arbeit mit wertvollen Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten, über Na (Hexan, Äther) bzw. P_4O_{10} (CH_2Cl_2) vorgetrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. Pentacarbonyl-(hydroxymethylcarben)chrom(0) wurde nach l. c.²⁾ dargestellt. Jedoch wurde zur Freisetzung des Hydroxycarbon-Komplexes aus Lithium-pentacarbonyl-acetylchromat nicht HBr sondern wäßrige KHSO_4 -Lösung verwendet.

IR: Perkin-Elmer Modell 21, LiF-Optik (CO-Bereich); Beckman IR 10 (KBr); ^1H -NMR: Varian A 60; ^{13}C -NMR: Bruker HX 90/8 bei 22.63 Hz; Massenspektrum: Atlas CH 4, Ionenquelle TO4, 50 eV.

1. Darstellung von Pentacarbonyl(1-cyclohexyl-4-cyclohexylimino-2-carbena-azetidin)chrom(0) (**1**) und Pentacarbonyl[*N,N'*-dicyclohexylureido(methyl)carben]chrom(0) (**2**): 410 mg (1.74 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OH})\text{CH}_3$, gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 , werden bei -20°C mit einer Lösung von 725 mg (3.5 mmol) DCCD in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dabei ist ein Farbumschlag von Gelb über Rot nach Gelb zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf 20°C erwärmt und vom auskristallisierten Dicyclohexylharnstoff abfiltriert (290 mg, entspr. 1.3 mmol). Das Filtrat wird auf 5 ml eingengt und über „Kieselgel Merck“ (Säule 2×15 cm) chromatographiert.

Das erste Eluat mit Hexan/CH₂Cl₂ (3:1) ergibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels den intensiv gelben kristallinen 2-carbena-Azetidin-Komplex **1**. Ausb. 350 mg (47%, bez. auf (CO)₅CrC(OH)CH₃). Schmp. 142–143°C (Zers.).

CrC₂₀H₂₄N₂O₅ (424.4) Ber. Cr 12.25 C 56.60 H 5.70 N 6.60 O 18.85
Gef. Cr 12.37 C 56.56 H 5.77 N 6.56 O 19.00
Mol.-Masse 424 (MS)

Das zweite Säuleneluat mit CH₂Cl₂/Äther (1:3) ergibt nach Abdestillieren des Lösungsmittels den blaßgelben, kristallinen Ureidocarben-Komplex **2**. Ausb. 210 mg (27%, bez. auf (CO)₅CrC(OH)CH₃). Schmp. 135–138°C (Zers.).

CrC₂₀H₂₆N₂O₆ (442.5) Ber. Cr 11.75 C 54.29 H 5.92 N 6.33 O 21.70
Gef. Cr 11.99 C 54.22 H 5.94 N 6.33 O 21.75
Mol.-Masse 442 (MS)

2. *Thermische Spaltung von 1*: 30 mg (0.07 mmol) **1** werden in 15 ml Dioxan 4 h auf 100°C erhitzt. Das Dioxan wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Der Pentanextrakt wird auf ca. 1 ml eingengt. Bei –70°C kristallisiert der Isonitrilkomplex (CO)₅CrC=N–C₆H₁₁ aus. Ausb. 11 mg (51%, bez. auf **1**). Schmp. 49°C (Lit.⁹): 49°C).

IR (Hexan; cm⁻¹): 2158 m (νC=N–), 2064 m, 1955 vs, 1925 w (νCO).

[178/74]