

Reaktionen von Komplexliganden, III¹⁾
Gehinderte Ligandenbewegungen in Übergangsmetallkomplexen, IX²⁾

Zum Reaktionsverhalten von Bis(diäthylamino)acetylen gegenüber Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) und -wolfram(0)

Karl Heinz Dötz* und Cornelius Gerhard Kreiter

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 14. Oktober 1975

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (2) addiert Bis(diäthylamino)acetylen (4) unter Einschlebung des Alkins in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung, wobei Pentacarbonyl[diäthylamino(α -diäthylamino- β -methoxystyryl)carben]chrom(0) (5) entsteht. Bei höherer Temperatur wird ein Carbonylligand substituiert und die α -Diäthylaminogruppe an das Zentralmetall koordiniert. Die Strukturen des *cis*-Tetracarbonyl[diäthylamino(α -diäthylamino- β -methoxystyryl)carben]chroms(0) (6) und des analog dargestellten homologen Wolframkomplexes (7) wurden IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Reactions of Complex Ligands, III¹⁾

Hindered Ligand Motions in Transition Metal Complexes, IX²⁾

Reaction of Bis(diethylamino)acetylene with Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)chromium(0) and -tungsten(0)

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)chromium(0) (2) adds bis(diethylamino)acetylene (4) to form pentacarbonyl[diethylamino(α -diethylamino- β -methoxystyryl)carbene]chromium(0) (5) via insertion of the alkyne into the metal carbene carbon bond. On warming a carbonyl ligand is substituted and the α -diethylamino group is coordinated to the central metal. The structures of *cis*-tetracarbonyl[diethylamino(α -diethylamino- β -methoxystyryl)carbene]chromium(0) (6) and of the homologous tungsten complex (7) synthesized in an analogous manner were determined by i. r., ¹H, and ¹³C n. m. r. spectroscopy.

Inamine reagieren mit Carbonyl-Carben-Komplexen des Chroms^{3,4)} und Wolframs⁴⁾ unter Einschlebung der Alkineinheit in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung. Besonders bemerkenswert bei den hierbei entstehenden Carbonyl-Alkenyl(dialkylamino)carben-Komplexen I ist der bezüglich der C=C-Doppelbindung streng stereoselektive Aufbau des olefinischen Carbensubstituenten.

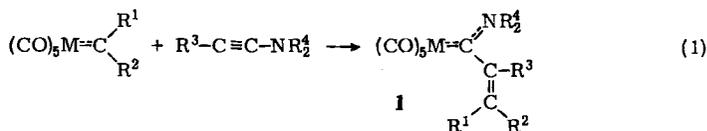
¹⁾ Als I. und II. Mitteil. gelten: K. H. Dötz und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **99**, 309 (1975); K. H. Dötz, Angew. Chem. **87**, 672 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 644 (1975).

²⁾ VIII. Mitteil.: C. G. Kreiter, K. Öfele und G. W. Wieser, Chem. Ber. **109**, 1749 (1976).

³⁾ K. H. Dötz und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **99**, 309 (1975).

⁴⁾ K. H. Dötz, unveröffentlichte Ergebnisse.

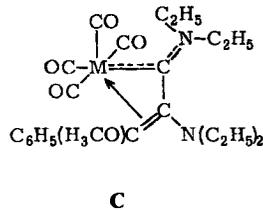
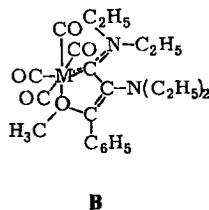
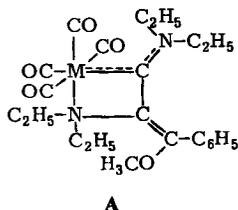
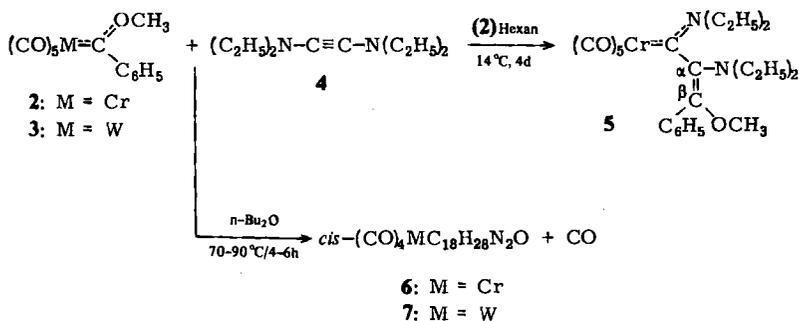
Ergänzend dazu untersuchten wir nun auch das Reaktionsverhalten von Indiaminen⁵⁾ gegenüber Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (2) und -wolfram(0) (3).



Präparative Ergebnisse

Bis(diäthylamino)acetylen (4) reagiert mit dem Carbenkomplex 2 entsprechend (1) wesentlich langsamer als Inamine. Bei 14 °C läßt sich erst nach einigen Tagen in zufriedenstellendem Ausmaß eine Insertion des Alkins zu Pentacarbonyl[diäthylamino(α -diäthylamino- β -methoxystyryl)carben]chrom(0) (5) beobachten. Beim Erwärmen des Komplexes 5 in siedendem Hexan wird ein CO-Ligand durch eine Donorfunktion des α -Diäthylamino- β -methoxystyryl-Restes intramolekular substituiert, wobei *cis*-Tetracarbonyl[diäthylamino(α -diäthylamino- β -methoxystyryl)carben]chrom(0) (6) entsteht.

Der Komplex 6 ist – ebenso wie die homologe Wolframverbindung 7 – durch Umsetzung von 2 bzw. 3 mit 4 bei höheren Temperaturen auch im Eintopfverfahren zugänglich.



Der neu aufgebaute Ligand in 6 und 7 enthält mit einer Diäthylamino- und der Methoxygruppe sowie der C=C-Doppelbindung drei a priori an das Metall koordinierbare Funktionen. Somit sind drei mögliche Strukturen A–C zu diskutieren.

⁵⁾ H. G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, New York 1969.

Der Vorschlag **A** enthält durch die Koordination der Diäthylaminogruppe einen viergliedrigen Chelatring, der wegen der im Vergleich zu den Ausgangscarbenkomplexen **2** und **3** beträchtlichen Verkleinerung des $M-C-C$ -Bindungswinkels am Carbenkohlenstoff unter erheblicher Spannung stehen sollte. Dagegen ist eine solche Spannung in der Alternativstruktur **B** zwar nicht mehr zu erwarten, doch ist hierfür die *trans*-Stellung der β -Methoxy- und der α -Diäthylaminogruppe Voraussetzung. Nun deuten die spektroskopischen Befunde an den Komplexen **1**, die anstelle der Aminofunktion eine Methylgruppe bzw. ein Proton enthalten, auf eine *cis*-Stellung dieser Substituenten zur benachbarten Methoxygruppe hin³⁾, was auch mit dem Ausbleiben einer Chelatisierung von **1** in Einklang steht. Erfolgt der Aufbau der Styrylcarbenliganden in **6** und **7** mit der gleichen Stereoselektivität wie in **1**, so wird der Strukturvorschlag **B** weniger wahrscheinlich. Die Struktur **C** schließlich erscheint wegen der räumlichen Position der $C=C$ -Doppelbindung im Carbenliganden, die eine π -Bindung an das Metallatom unwahrscheinlich macht, wenig begünstigt.

Spektroskopische Untersuchungen

Die Pentacarbonylstruktur von **5** wird durch die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (in *n*-Hexan) bei 2047 *m*, 1963 *w*, 1923 *vs*, 1918 *vs* cm^{-1} sowie durch die im Massenspektrum beobachtete Eliminierung von fünf CO-Liganden aus dem Molekül-Ion bewiesen. Darüber hinaus zeigt das KBr-Spektrum eine $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung bei 1560 cm^{-1} , wie sie für komplexgebundene Aminocarbene charakteristisch ist. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in $[\text{D}_6]$ Aceton) weist, abgesehen von den Signalen der Phenyl- und Methoxygruppen bei $\delta = 7.52$ (*m*, 5) und 3.36 ppm (*s*, 3), drei Resonanzen bei $\delta = 1.20$ (*t*, 6), 1.06 (*t*, 3) und 0.69 (*t*, 3) sowie im Bereich von ca. $\delta = 2.60-4.50$ ppm drei nicht genau analysierbare Multipletts auf, die jeweils den verschiedenen *N*-Äthylfunktionen zuzuordnen sind.

Die IR-Spektren der Tetracarbonylkomplexe zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (in Schwefelkohlenstoff) vier Absorptionsbanden bei 1992 *m*, 1892 *s*, 1874 *vs* und 1840 *s* cm^{-1} für **6** sowie bei 1998 *m*, 1883 *s*, 1875 *vs* und 1837 *s* cm^{-1} für **7**. Dadurch ist sowohl die *cis*-($\text{CO})_4\text{ML}_1\text{L}_2$ -Struktur abgesichert als auch ein analoger Aufbau beider Komplexe wahrscheinlich gemacht. Entsprechend wird auch in den Massenspektren ausgehend von den Molekül-Ionen (**6**: $M^+ m/e = 452$; **7**: 584) jeweils die sukzessive Abspaltung von vier CO-Liganden beobachtet.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** (Tab. 1) erscheinen bei Raumtemperatur in $[\text{D}_8]$ Toluol neben den Signalen der Phenyl- und Methoxyprotonen Resonanzen, die drei verschiedenen Arten von *N*-Äthylgruppen entsprechen. Für die Äthylgruppen des an den Carbenkohlenstoff gebundenen Diäthylaminosubstituenten ist wegen des hohen π -Anteils der $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung eine deutliche Differenzierung in Abhängigkeit von der Stellung zum Zentralmetall (*E* oder *Z*) zu erwarten. Die Zuordnung der Signale basiert auf der solvensinduzierten Tieffeldverschiebung beim Übergang von $[\text{D}_8]$ Toluol zu $[\text{D}_6]$ Aceton, die für eine *E*-ständige Äthylgruppe etwa doppelt so groß ist wie für eine *Z*-ständige⁶⁾. Für die Methylenprotonen der α -Diäthylaminogruppe findet man ein nicht genau zu analysierendes

⁶⁾ C. G. Kreiter, Habilitationsschrift, Techn. Univ. München 1971.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6** und **7** bei Raumtemperatur, δ -Werte in ppm (int. TMS), Multiplizitäten und relative Intensitäten in Klammern

	C_6H_5	OCH_3	$\text{NCH}_2(\text{Z})$	$\text{NCH}_2(\text{E})$	$^b\text{NCH}_2$	$\text{NCH}_2\text{CH}_3(\text{Z})$	$\text{NCH}_2\text{CH}_3(\text{E})$	$^b\text{NCH}_2\text{CH}_3$	Solvens
6	7.08 (m, 5)	2.90 (s, 3)	3.75 (q, 2)	2.46 (q, 2)	3.00 (m, 4)	0.97 (t, 3)	0.38 (t, 3)	1.10 (t, 6)	$[\text{D}_8]$ Toluol
	7.50 (m, 5)	3.43 (s, 3)	4.03 (q, 2)	2.93 (q, 2)	3.13 (m, 4)	1.18 (t, 3)	0.85 (t, 3)	1.25 (t, 6)	$[\text{D}_6]$ Aceton
7	7.06 (m, 5)	2.85 (s, 3)	3.52 (q, 2)	2.35 (q, 2)	3.05 (m, 4)	0.92 (t, 3)	0.28 (t, 3)	1.03 (t, 6)	$[\text{D}_8]$ Toluol
	7.50 (m, 5)	3.48 (s, 3)	3.82 (q, 2)	2.92 (q, 2)	3.30 (m, 4)	1.13 (t, 3)	0.82 (t, 3)	1.25 (t, 6)	$[\text{D}_6]$ Aceton

Tab. 2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **6** und **7**, δ -Werte in ppm (int. TMS, Bezeichnung der C-Atome siehe Formel)

Temp. (K)	$^{\circ}\text{C}$	CO	$\text{C}=\text{C}$	C_6H_5	OCH_3	$^{\circ}\text{CNCH}_2$	$^b\text{NCH}_2$	$^{\circ}\text{CNCH}_2\text{CH}_3$	$^b\text{NCH}_2\text{CH}_3$	Solvens
6	295	232.7 (f)	137.5 (C ^a)	130.3 (o, m, p)	57.7	52.8 (Z)	53.4	13.8	12.7	$[\text{D}_6]$ Aceton
		230.5 (d)	134.8	129.9 (o, m, p)		48.4 (E)		13.5		
			133.3							
213	260.4	232.5 (f)	136.3 (C ^a)	130.1 (o, m, p)	58.0	52.5 (Z)	55.7	13.8	13.8	$[\text{D}_6]$ Aceton
		230.5 (d)	133.8	(br)		48.2 (E)		13.8	11.2	
			132.2							
233	242.6	219.3 (d)	143.3 (C ^a)	131.2 (p)	58.1	55.0 (Z)	54.9	13.3	13.6	$[\text{D}_6]$ Aceton
		217.1 (f)	133.9	130.8 (o)		48.1 (E)		13.3		
			133.0	130.1 (m)						
298	244.9	219.3 (d)	142.7 (C ^a)	131.2 (p)	58.4	54.8 (Z)	56.9	13.3	14.5	$[\text{D}_2]$ Methylenchlorid
		217.0 (f)	133.2	130.0 (o, m)		47.8 (E)		12.8	11.9	
			132.8	(br)						
223	242.3	219.3 (d)	142.3 (C ^a)	130.5 (p)	57.9	54.7 (Z)	54.4	13.1	13.5	$[\text{D}_2]$ Methylenchlorid
		217.1 (f)	133.2	130.2 (o)		47.5 (E)		13.1		
			132.8	129.4 (m)						
223	242.3	219.2 (d)	142.0 (C ^a)	130.4 (p)	58.4	a)	a)	13.1	14.7	$[\text{D}_2]$ Methylenchlorid
		217.3 (f)	132.6	128.6 (o)		47.5 (E)		13.1	11.8	
			132.6	129.6 (m)						
		207.9 (c,e)		129.1						

a) Signal von Solvenssignal überdeckt.

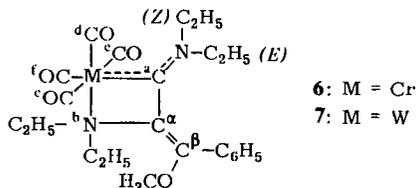
Multiplett, was auf eine Nichtäquivalenz dieser Wasserstoffatome hinweist. Erwärmt man jedoch die Probe auf 343 K, so vereinfacht sich dieses Signal zu einem Quartett.

Erwartungsgemäß ist das ^1H -NMR-Spektrum der homologen Wolframverbindung 7 (Tab. 1) dem von 6 sehr ähnlich. Interessanterweise wird jedoch die Koaleszenz der α -Diäthylaminomethylenprotonen erst bei 403 K beobachtet.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 6 und 7 (Tab. 2) zeigen jeweils neben den Signalen der Phenyl-, Methoxy- und *N*-Äthylgruppen sechs weitere Absorptionen, deren chemische Verschiebungen eine grobe Einteilung in eine Aminocarbenresonanz und drei Carbonylligand- sowie zwei olefinische Kohlenstoffsignale nahelegen. Obwohl eine vollständige Zuordnung der letztgenannten und der Resonanz des quartären Phenylkohlenstoffs aufgrund der großen Ähnlichkeit ihrer chemischen Verschiebungen nicht zweifelsfrei möglich ist, so sollte doch die Absorption des die Diäthylaminofunktion tragenden α -Olefinkohlenstoffs bei tiefstem Feld zu erwarten sein. Jedenfalls ist das Auftreten der beiden olefinischen C-Signale ein Beweis für eine unkoordinierte C=C-Doppelbindung, wodurch die Struktur C bereits eindeutig ausgeschlossen werden kann.

Die Signale der Carbonylliganden wurden in Anlehnung an *cis*-(CO) $_4$ [P(CH $_3$) $_3$]-Cr[C(OCH $_3$)CH $_3$] zugeordnet. In diesem strukturell verwandten Carbenkomplex ermöglichen die unterschiedlichen *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ eine genaue Zuordnung⁷⁾.

Beim Abkühlen einer Probe von 6 in [D $_6$]Aceton stellt man neben einer mehr oder weniger ausgeprägten temperaturabhängigen Signalverschiebung eine Aufspaltung der ^aCO -, $^b\text{NCH}_2\text{CH}_3$ - und $^c\text{NCH}_2\text{CH}_3$ -Resonanzen fest. Bei 213 K enthält das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mithin vier CO- sowie je zwei $^b\text{NCH}_2\text{CH}_3$ - und $^c\text{NCH}_2\text{CH}_3$ -Signale.



Aus den Koaleszenztemperaturen (258 und 248 K) kann grob die Freie Aktivierungsenthalpie der Molekülbewegung, die zur Ausmittelung der genannten Signale führt, zu $\Delta G^\ddagger = 11.9 \pm 0.3$ kcal/mol abgeschätzt werden. Die NMR-Spektren täuschen also bei hohen Temperaturen eine Symmetrieebene vor, die offenbar energetisch ungünstig ist. Molekülmodelle zeigen, daß bei den Strukturen A und B mit massiven sterischen Hindernissen bei einer planaren Anordnung des Chelatrings zu rechnen ist.

Beim Tieftemperatur- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Wolframkomplexes 7 in [D $_2$]-Methylenchlorid wurde entsprechend die Koaleszenztemperatur der $^b\text{NCH}_2\text{CH}_3$ -Signale zu 248 K bestimmt, woraus die Größe $\Delta G^\ddagger = 11.9 \pm 0.2$ kcal/mol abgeleitet werden kann. Darüber hinaus beobachtet man das Auftreten von sechs Phenyl-C-Signalen. Daraus ist eine beträchtliche Hinderung der freien Bewegung der Phenylgruppe zu folgern.

⁷⁾ K. Richter, Dissertation, Techn. Univ. München 1975.

Während das Molekülmodell für die Struktur **B** keine solchen Einschränkungen erkennen läßt, wird in **A** die Rotation der Phenylgruppe durch die *E-N*-Äthylfunktion in hohem Maße beeinträchtigt. Diese sterische Wechselwirkung bedingt eine Aufgabe der Planarität des M—C—C—N-Rings. Dadurch verringert sich die Hinderung zwischen den Substituenten des zweizähligen Carbenliganden. Vergleichsweise ist auch der Vierring in *trans*-1,2-Dichlor-3,4-bis(benzhydryliden)cyclobutan eindeutig gewellt⁸⁾. Wegen der fehlenden Symmetrieebene in **6** und **7** kommt die Ebene der drei vom Carbenkohlenstoff ausgehenden Bindungen zwischen die beiden zur Metall—Carben-Bindung senkrecht stehenden Oktaederachsen zu liegen. Diese Anordnung wurde auch in allen bisher röntgenographisch untersuchten Carbenkomplexen gefunden. Dabei bildeten die beiden Ebenen jeweils Winkel nahe 45°⁹⁾.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für seine großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung dieser Untersuchungen sehr verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und, ebenso wie die benutzten Adsorbentien, mit N₂ gesättigt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, LiF-Optik, und Beckman IR 10-Gerät. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 und EM 360 sowie Jeol C 60-HL. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HFX-90, 22.63 MHz.

1. Pentacarbonyl[diäthylamino(α-diäthylamino-β-methoxystyryl)carben]chrom(0) (**5**): 1.19 g (3.81 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0)¹⁰⁾ (**2**) in 30 ml Hexan werden mit 1.92 g (11.4 mmol) Bis(diäthylamino)acetylen¹¹⁾ (**4**) versetzt. Nach 4 tägigem Rühren bei 14 °C wird die Reaktionslösung i. Ölpumpenvak. eingeengt und der Rückstand an Aluminiumoxid¹²⁾ chromatographiert. Mit Methylenchlorid/Pentan (1 : 1) läßt sich eine gelbe Zone eluieren, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstands aus Hexan 0.95 g **5** (52%, bez. auf **2**), gelbe Kristalle (Zers.-P. ca. 80 °C unter Bildung von **6**) erhalten werden.

C₂₃H₂₈CrN₂O₆ (480.5) Ber. C 57.49 H 5.87 Cr 10.82 N 5.83

Gef. C 57.01 H 6.03 Cr 10.97 N 5.83 Mol.-Masse 480 (MS)

2. *cis*-Tetracarbonyl[diäthylamino(α-diäthylamino-β-methoxystyryl)carben]chrom(0) (**6**): Eine Lösung von 2.05 g (6.56 mmol) **2**¹⁰⁾ und 1.10 g (6.56 mmol) **4**¹¹⁾ in 20 ml Di-*n*-butyläther wird 4 h unter Rühren auf 70 °C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Ölpumpenvak. wird der Rückstand an Kieselgel¹³⁾ chromatographiert. Mit Methylenchlorid/Pentan (1 : 1) eluiert man eine

⁸⁾ S. R. Byrn, E. Maverik, O. J. Muscio, Jr., K. N. Trueblood und T. L. Jacobs, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6680 (1971).

⁹⁾ G. Huttner und H. Lorenz, Chem. Ber. **108**, 1864 (1975), und dort zitierte Literatur.

¹⁰⁾ E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. Organomet. Chem. **10**, P29 (1969).

¹¹⁾ H. G. Viehe und M. Reinstein, Angew. Chem. **76**, 537 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 582 (1964).

¹²⁾ Fa. Merck, Akt. I.

¹³⁾ Fa. Merck, Akt. 2—3.

rote Fraktion, die nach Einengen des Eluats und Anreiben des Rückstandes mit Pentan 1.15 g (39%, bez. auf 2) rote Kristalle vom Schmp. 150 °C (Zers.) ergibt.

$C_{22}H_{28}CrN_2O_5$ (452.5) Ber. C 58.40 H 6.24 Cr 11.49 N 6.19 O 17.68

Gef. C 58.51 H 6.41 Cr 11.83 N 6.13 O 17.40 Mol.-Masse 452 (MS)

3. *cis*-Tetracarbonyl[diäthylamino(α -diäthylamino- β -methoxystyryl)carben]wolfram(0) (7): 2.22 g (5 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)wolfram(0)¹⁴⁾ (3) und 0.84 g (5 mmol) 4¹¹⁾ werden in 20 ml Di-n-butyläther 6 h auf 90 °C erwärmt. Anschließend wird, wie unter 2. beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 0.55 g (19%, bez. auf 3) rote Kristalle vom Schmp. 172 °C (Zers.).

$C_{22}H_{28}N_2O_5W$ (584.3) Ber. C 45.22 H 4.83 N 4.80 O 13.69 W 31.46

Gef. C 45.24 H 4.98 N 4.62 O 13.65 W 31.10 Mol.-Masse 584 (MS)

¹⁴⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).