

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXXXIX<sup>1)</sup>**Synthese von 1,2-Dimethoxy-1,1,2,2-tetraphenyläthan und 2,3-Dimethoxy-2,3-diaryl-succinonitrilen aus Pentacarbonyl-(arylmethoxycarben)chrom(0)-Komplexen**

Ernst Otto Fischer\* und Siegfried Riedmüller

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

Eingegangen am 16. Februar 1976

---

Durch Umsetzung von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (1) mit Phenyllithium bei Raumtemperatur wurde 1,2-Dimethoxy-1,1,2,2-tetraphenyläthan (2) erhalten. Jodcyan reagiert mit 1 und drei weiteren *para*-substituierten Derivaten von 1 zu 2,3-Dimethoxy-2,3-diarylsuccinonitrilen (4a–d).

**Transition Metal Carbene Complexes, LXXXIX<sup>1)</sup>****Synthesis of 1,2-Dimethoxy-1,1,2,2-tetraphenylethane and 2,3-Dimethoxy-2,3-diarylsuccinonitriles from Pentacarbonyl(arylmethoxycarbene)chromium(0) Complexes**

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)chromium(0) (1) reacts with phenyllithium at room temperature to yield 1,2-dimethoxy-1,1,2,2-tetraphenylethane (2). Iodine cyanide reacts with 1 and three other *para*-substituted derivatives of 1 to give 2,3-dimethoxy-2,3-diarylsuccinonitriles (4a–d).

---

Die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse komplexgebundener Carbene sind verantwortlich für ihre Reaktivität z. B. gegenüber Aminen, Mercaptanen, Selenolen und Phosphinen<sup>2)</sup>. Dabei wird bei allen vorgenannten Umsetzungen der nucleophile Reaktionspartner im ersten Schritt am Carbenkohlenstoff addiert. Danach erfolgt entweder Eliminierung von Alkohol unter Bildung neuer Carbenkomplexe, oder es entstehen durch Umlagerung Ligandpentacarbonylmetall(0)-Verbindungen, die keine Carbenstruktur mehr aufweisen. Mit geeigneten nucleophilen Reagentien ist es jedoch auch möglich, diese beiden Arten der Stabilisierung auszuschließen und den Carbenliganden völlig vom Metallcarbonylgerüst abzuspalten<sup>2,3)</sup>. Zu letzterem Reaktionstyp werden weitere Ergebnisse mitgeteilt.

**A) 1,2-Dimethoxy-1,1,2,2-tetraphenyläthan (2) aus Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (1) und Phenyllithium**

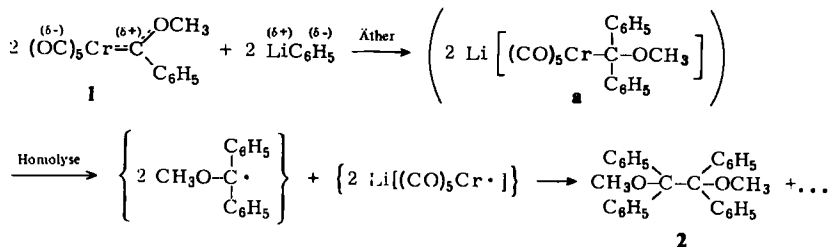
Eine Lösung von 1 in Äther wurde bei Raumtemp. mit Phenyllithium umgesetzt. Die Formulierung des isolierten Abspaltungsprodukts als 1,2-Dimethoxy-1,1,2,2-tetra-

<sup>1)</sup> LXXXVIII. Mitteil.: E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 107, C 23 (1976).

<sup>2)</sup> Vgl. E. O. Fischer, Nobel-Vortrag, Angew. Chem. 86, 651 (1974), und die dort zitierte Literatur.

<sup>3)</sup> Vgl. K. H. Dötz, Naturwissenschaften 62, 365 (1975), und die dort zitierte Literatur.

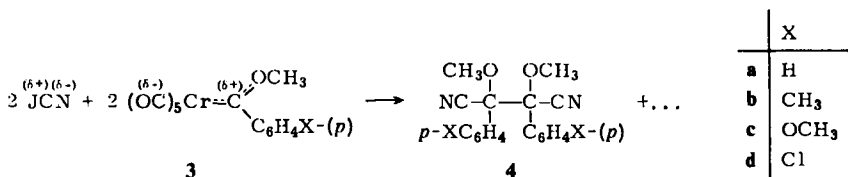
phenyläthan (**2**) erfolgte aufgrund der Totalsynthese und der spektroskopischen Daten. Folgender Reaktionsablauf erscheint für die Entstehung von **2** recht naheliegend.



Der nucleophile Angriff durch das Phenyl-Anion am Carbenkomplex erfolgt offensichtlich an der Stelle mit der größten positiven Partiaalladung, also am Carbenkohlenstoff. Damit wird aber im Übergangszustand **a** die  $sp^2$ -Hybridisierung am  $\text{C}_{\text{Carben}}$  aufgehoben, und aus der  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptor- $\text{Cr} \equiv \text{C}$ -Bindung entsteht intermediär eine reine  $\sigma$ -Bindung zwischen dem nunmehr  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff und dem Metallatom. Diese Alkyl-Metallverbindung ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht stabil, und es kommt zu einer homolytischen Bindungsspaltung. Durch Dimerisierung der organischen Bruchstücke entsteht das gefundene Äthanderivat.

## B) 2,3-Dimethoxy-2,3-diarylsuccinonitrile **4** aus Pentacarbonyl(arylmethoxycarben)chrom(0)-Komplexen **3** und Jodcyan

Einen analogen Reaktionsverlauf fanden wir bei der Umsetzung von verschiedenen Pentacarbonyl(arylmethoxycarben)chrom(0)-Komplexen **3** mit Jodcyan in Äther. Als Folgeprodukte des nucleophilen Angriffs des Jodcyans am Carbenkohlenstoff ließen sich eine Reihe von Succinonitril-Derivaten isolieren (**4a–d**).



An die Nitril-Stickstoffatome können dabei ein oder zwei Pentacarbonylchrom-Bruchstücke komplex gebunden werden. Aus dem Reaktionsgemisch fielen zunächst gelbe, pulverige Feststoffe aus, bei denen es sich wohl hauptsächlich um diese Dinitril-bis[pentacarbonylchrom(0)]-Komplexe handelte. Die  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste ließen sich jedoch recht einfach mit methanolischer Salzsäure abspalten.

## Spektren

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Dinitrile lieferten einen wichtigen Beitrag zur Absicherung des unter A) diskutierten Reaktionsmechanismus. Man beobachtet nämlich für die Phenyl- und Methoxyprotonen jeweils zwei Resonanzsignale mit verschiedener chemischer Verschiebung und Intensität. Darüber hinaus findet man für  $p\text{-CH}_3$  bzw.  $p\text{-OCH}_3$  ebenfalls zwei Signale für die *para*-Substituenten (Tabelle).

Tab.:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **4a–d** in  $\text{CDCl}_3$  (TMS interner Standard)

$$\Delta\tau = \tau_{\text{OCH}_3, \text{meso}} - \tau_{\text{OCH}_3, \text{dl}}$$

	X	Chemische Verschiebung $\tau$			$\Delta\tau$	Konfiguration <sup>4)</sup>
		$\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	$\text{OCH}_3$	X		
<b>4a</b>	H	2.45 s	6.65 s		0.18	<i>meso</i> <i>dl</i>
		2.72 m	6.47 s			
<b>4b</b>	$\text{CH}_3$	2.64 m	6.66 s	7.57 s	0.15	<i>meso</i> <i>dl</i>
		2.92 s	6.51 s	7.65 s		
<b>4c</b>	$\text{OCH}_3$	2.77 m	6.64 s	6.11 s	0.13	<i>meso</i> <i>dl</i>
		3.06 m	6.51 s	6.17 s		
<b>4d</b>	Cl	2.46 s	6.66 s		0.15	<i>meso</i> <i>dl</i>
		2.78 m	6.50 s			

Die magnetische Nichtäquivalenz der Protonen ist auf die Anwesenheit zweier chiraler C-Atome in den Succinonitrilen zurückzuführen, die deshalb in der *meso*- und *dl*-Form auftreten können. Es ist bekannt, daß Radikale mit drei verschiedenen Substituenten bei der Dimerisierung Produkte ergeben, die aus einem Gemisch der drei Stereoisomeren bestehen<sup>5, 6, 7)</sup>. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Dinitrile **4a–d** lassen sich in allen Fällen das *meso*- und das *dl*-Isomere nachweisen. Dies darf als ein entscheidender Hinweis auf die Richtigkeit der Vorstellungen über den Ablauf des nucleophilen Angriffs und die darauf folgende homolytische Bindungsspaltung gewertet werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M., für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen der Carbenkomplexe erfolgten unter Stickstoff, die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte an Luft.

IR-Spektren: Beckman IR 10, Bandenintensitäten vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach und sh = Schulter. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Annähernd gesättigte Lösungen, Varian A 60. – Massenspektren: Atlas CH-4 Massenspektrometer, Ionenquelle TO 4. – Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

a) *1,2-Dimethoxy-1,1,2,2-tetraphenyläthan* (**2**): Zu 624 mg (2 mmol)  $(\text{OC})_2\text{Cr}(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  (**1**)<sup>8)</sup> in 10 ml Diäthyläther läßt man bei Raumtemp. im Verlauf von  $\frac{1}{2}$  h 3.1 ml einer 0.75 M Lösung von Phenyllithium in Äther tropfen. Die sich allmählich braun färbende Lösung wird noch ca. 3 h gerührt und anschließend i. Hochvak. zur Trockne gebracht. Der braune Rückstand wird in 8 ml Benzol aufgenommen und auf eine  $\text{SiO}_2$ -Säule (1.5 cm  $\times$  40 cm, Kieselgel Merck, 0.063–0.200) aufgegeben. Man eluiert zunächst mit reinem Pentan unumgesetztes **1**. Mit Benzol wird eine gelbe Zone abgetrennt, die man i. Hochvak. zur Trockne einengt. Aus Hexan glänzende gelbe Kristalle vom Schmp. 163°C, Ausb. 28 mg (7%, bez. auf **1**).

IR (KBr): 3048, 2980, 2940, 1490, 1445, 1100, 1075, 732, 700  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.88$  (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.00 (s,  $\text{OCH}_3$ ). – MS:  $m/e = 394$  ( $\text{M}^+$ ), 393, 363, 332, 197 ( $\text{M}^+/2$ ), 182, 165, 105, 91.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (394.5) Ber. C 85.25 H 6.64 O 8.11

Geft. C 85.38 H 6.68 O 8.00 Mol.-Masse 394 (osmometr. in Benzol)

<sup>4)</sup> Zur Zuordnung vgl. S. H. Goh, S. H. Ong und I. Sieh, *Org. Magn. Reson.* **3**, 713 (1971).

<sup>5)</sup> W. A. Waters, *Mechanisms of Oxidation of Organic Compounds*, S. 35, Methuen, London 1964.

<sup>6)</sup> P. D. Bartlett und J. M. McBride, *Internat. Symposium on Free Radicals in Solution*, S. 89, Butterworths, London 1966.

<sup>7)</sup> W. G. Brown und D. S. McClure, *J. Org. Chem.* **35**, 2063 (1970).

<sup>8)</sup> E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **16**, P 29 (1969).

b) *2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylsuccinonitril* (**4a**): Zu 1.56 g (5 mmol)  $1^{9)}$  in 20 ml Diäthyläther werden bei Raumtemp. unter Rühren 0.76 g (5 mmol) Jodcyan getropft. Die Reaktionslösung färbt sich dabei intensiv grün, während sich gleichzeitig ein brauner Niederschlag abzuscheiden beginnt. Man rührt noch etwa 4 h und pipettiert die nunmehr dunkelbraune Lösung in eine mit 100 ml Pentan gefüllte D3-Fritte. Es fällt ein brauner Niederschlag aus, der abgetrennt wird. Man wäscht den Rückstand auf der Fritte mehrmals mit 5 ml Methanol. Dabei löst sich ein Teil des braunen Produktes mit grüner Farbe. Zurück bleibt ein hellgelbes Pulver, das zur Abspaltung der  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste in 10 ml Methanol suspendiert und mit 4 ml 37proz. Salzsäure versetzt wird. Man erhitzt etwa 6 h unter Rückfluß, wobei sich die Reaktionslösung grün färbt, engt dann i. Hochvak. auf etwa 3 ml ein, gibt 5 ml Chloroform zu und chromatographiert über Aluminiumoxid (2 cm  $\times$  20 cm,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Merck neutral, Aktivitätsstufe 1). Das farblose Eluat wird i. Ölpumpenvak. auf 5 ml eingengt und mit der gleichen Menge Pentan versetzt. Beim Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  erhält man das *meso*-Isomere von **4a** als farbloses, feinkristallines Pulver, das 6 h i. Hochvak. getrocknet wird. Schmp.  $203^\circ\text{C}$ . Engt man die Mutterlauge weiter ein und kühlt erneut ab, so fällt das *dl*-Isomere von **4a** in farblosen Kristallen aus. Schmp.  $162^\circ\text{C}$ . Gesamtausb. an *meso*- und *dl*-Isomeren 145 mg (20%, bez. auf **1**).

IR (KBr): 3010, 2978, 2940, 2235, 1580, 1490, 1450, 1200, 1105, 1084, 980, 925, 743,  $700\text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 292$  (0.1%,  $\text{M}^+$ ), 261 (1), 146 (100,  $\text{M}^+/2$ ), 105 (15), 77 (11).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (292.3) Ber. C 73.96 H 5.52 N 9.58 O 10.94  
Gef. C 74.18 H 5.70 N 9.58 O 10.93 Mol.-Masse 292 (MS)

c) *2,3-Dimethoxy-2,3-di-p-tolylsuccinonitril* (Isomerengemisch) (**4b**): Durch Umsetzung von 1.63 g (5 mmol) Pentacarbonyl(methoxy-*p*-tolylcarben)chrom(0) (**3b**)<sup>9)</sup> in Äther mit 0.76 g (5 mmol) Jodcyan erhält man wie zuvor einen gelben Nitrilkomplex. Die Abspaltung der  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmente und die Reinigung durch Säulenchromatographie erfolgen wie vorstehend. Farblose Kristalle, aus Chloroform/Pentan (1 : 1). Ausb. 122 mg (15%, bez. auf **3b**), Schmp.  $213^\circ\text{C}$ .

IR (KBr): 3040, 2970, 2943, 2240, 1610, 1520, 1450, 1410, 1205, 1185, 1102, 928,  $785\text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 320$  ( $\text{M}^+$ ), 289, 160 ( $\text{M}^+/2$ ), 145, 119, 91.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (320.4) Ber. C 74.98 H 6.29 N 8.74 O 9.90  
Gef. C 75.08 H 6.48 N 8.44 O 10.30 Mol.-Masse 320 (MS)

d) *2,3-Dimethoxy-2,3-bis(4-methoxyphenyl)succinonitril* (Isomerengemisch) (**4c**): Eine Lösung von 1.71 g (5 mmol) Pentacarbonyl[4-methoxyphenyl]carben]chrom(0) (**3c**)<sup>9)</sup> in 20 ml Äther wird mit 0.76 g JCN versetzt. Aufarbeitung wie unter **4a**. Farblose Kristalle, Ausb. 148 mg (17%, bez. auf **3c**), Schmp.  $205^\circ\text{C}$ .

IR (KBr): 3020, 2969, 2940, 1605, 1510, 1440, 1308, 1260, 1205, 1185, 1102, 928,  $785\text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 279$ , 176 ( $\text{M}^+/2$ ), 167, 149, 135.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$  (352.4) Ber. C 68.17 H 5.72 Gef. C 68.36 H 5.98

e) *2,3-Bis(4-chlorphenyl)-2,3-dimethoxysuccinonitril* (Isomerengemisch) (**4d**): Entsprechend **4a** werden 1.73 g (5 mmol) Pentacarbonyl[4-chlorphenyl]methoxycarben]chrom(0) (**3d**) mit 0.76 g (5 mmol) JCN umgesetzt. Weitere Aufarbeitung und Reinigung wie bei **4a**. Farblose Kristalle, Ausb. 85 mg (10%, bez. auf **3d**), Schmp.  $229^\circ\text{C}$ .

IR (KBr): 3030, 2980, 2943, 2240, 1595, 1493, 1455, 1405, 1200, 1100, 1015, 945, 928,  $813\text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 360$  ( $\text{M}^+$ ), 329, 228, 180 ( $\text{M}^+/2$ ), 139, 111, 91.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (361.2) Ber. C 59.85 H 3.91 Cl 19.63 N 7.75 O 8.86  
Gef. C 60.07 H 4.16 Cl 19.20 N 7.52 O 9.10  
Mol.-Masse 360 (MS, bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ )

<sup>9)</sup> H. J. Kollmeier, Dissertation, Techn. Univ. München 1970.