

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 6¹⁾

Ketenimin-Synthese via Ketenimin-Komplexe, Isocyanid-Carben-Addition sowie Ketenimin-Carben-Umlagerung in Metallkomplexen

Cornelius G. Kreiter

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Pfaffenbergstr. 95, D-6750 Kaiserslautern

Rudolf Aumann*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 26. August 1977

Organic Syntheses by Means of Transition Metal Complexes, 6¹⁾

Synthesis of Ketenimines via Ketenimine Complexes, Isocyanide Carbene Addition and Ketenimine Carbene Rearrangement in Metal Complexes

Transition metal carbene complexes of the *Fischer* type, e. g. pentacarbonyl(methoxymethylcarbene)chromium(0), add isocyanides to give ketenimine complexes (1). Ligand displacement by excess isocyanide affords ketenimines (3), which can be isolated in good yields. In contrast to free ketenimine, the nucleophilic attack on ketenimine coordinated to a metal occurs at the terminal carbon atom leading to carbene complexes. The structures of the ketenimine complexes of chromium (1) and tungsten (2), the product of isomerization (5)²⁾ of the chromium complex, and the products formed by addition of methanol or water (6 and 7, resp.)²⁾ are discussed, using ¹³C NMR data.

Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0) und -wolfram(0) bilden mit Cyclohexylisocyanid 1:1-Addukte 1²⁾ und 2³⁾. Aufgrund seines chemischen Verhaltens⁴⁾ wurde für 1 eine Pentacarbonyl(1-cyclohexyl-3-methoxy-3-methyl-2-aziridinyliden)chrom(0)-Struktur 1a vorgeschlagen und Strukturen mit Ketenimin-Liganden diskutiert²⁾.

¹³C-NMR-Untersuchungen an 1 deuten nun darauf hin, daß nicht die Aziridinyliden-, sondern die Ketenimin-Struktur vorliegt⁵⁾.

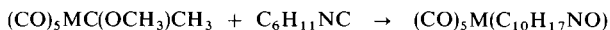
¹⁾ 5. Mitteil.: R. Aumann und H. Ring, *Angew. Chem.* **89**, 47 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 50 (1977).

²⁾ R. Aumann und E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101**, 954 (1968).

³⁾ C. G. Kreiter und M. Djazayeri, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁴⁾ J. C. Sheehan und I. Lengyel, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1356 (1964); H. E. Baumgarten, R. D. Clark, L. S. Endres, L. D. Hagemeier und V. J. Elia, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 5033.

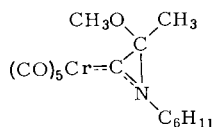
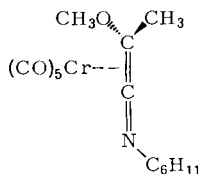
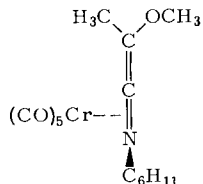
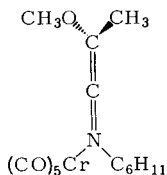
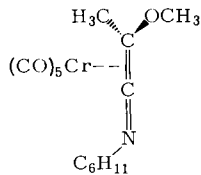
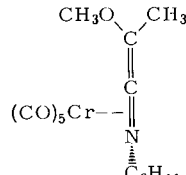
⁵⁾ C. G. Kreiter, Symposium über Metallcarbonyle, Ettal 1974.



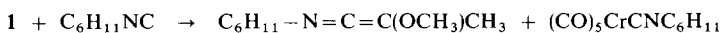
1: M = Cr

2: M = W

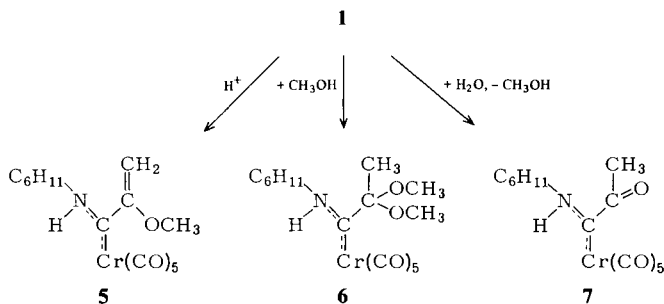
Der entstehende *N*-Cyclohexylmethoxymethylketenimin-Ligand ist chiral und kann sowohl über die Doppelbindungen als auch über den Iminstickstoff an die $\text{M}(\text{CO})_5$ -Reste koordiniert werden. Die denkbaren Strukturen für **1** sind für das *R*-Enantiomere angegeben (**1b**, **c**, **d**, **b'**, **c'**).

**1a****1b****1c****1d****1b'****1c'**

Cyclohexylisocyanid setzt aus **1** in trockenen, säurefreien Lösungsmitteln das Ketenimin **3** unter Bildung von Pentacarbonyl(cyclohexylisocyanid)chrom(0) (**4**) bei 50 °C innerhalb von 12 bis 15 min fast quantitativ frei.

**3****4**

3 kann von **4** durch Destillation abgetrennt werden. Dieses Verfahren macht am terminalen Kohlenstoffatom durch Heteroatome substituierte Ketene leicht zugänglich und ergänzt die bisher bekannten Ketensynthesen⁶⁾ in willkommener Weise. **1** isomerisiert unter dem Einfluß

**5****6****7**

⁶⁾ C. L. Stevens und J. C. French, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4398 (1954); H. J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, *Liebigs Ann. Chem.* **718**, 24 (1968); J. A. Green und L. A. Singer, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5093.

schwacher Säuren, wie Benzoesäure, zum Carbenkomplex **5**²⁾, dessen Struktur röntgenographisch gesichert ist⁷⁾. Addition von Methanol oder Hydrolyse von **1** führt zu den Carbenkomplexen **6** bzw. **7**²⁾.

3 hingegen addiert z. B. Wasser unter Bildung von *N*-Cyclohexyl-2-methoxypropionamid (**8**), das sich aufgrund seiner spektroskopischen Daten (experimenteller Teil) leicht charakterisieren läßt.



8

Die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der Komplexe **1**, **2**, **5**, **6** und **7** sowie des freien Ketenimins **3** sind in der Tabelle zusammengefaßt. Die Signale der Carbonylliganden sowie der Methyl-, Methoxy- und *N*-Cyclohexyl-Gruppen können anhand ihrer chemischen Verschiebungen und durch off-resonance-Experimente eindeutig zugeordnet werden. Die Resonanzsignale der zentralen bzw. terminalen Kohlenstoffatome, C-x und C-y, der N=C=C-Einheit von **5**, **6** und **7** sind mit Aminocarben-Komplex-Strukturen gut vereinbar. Bei anderen Aminocarben-Chrom-Komplexen wird das Resonanzsignal des koordinierten Carbenkohlenstoffs C-x zwischen $\delta = 266$ und 282 beobachtet⁸⁾. Die chemische Verschiebung von C-y in **6** ist für ein quartäres Kohlenstoffatom mit zwei Methoxygruppen durchaus normal (vgl. z. B. 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan, C-2 $\delta = 96,3$ ⁹⁾).

Dagegen lassen sich die Signale von C-x und C-y in **1** nur schwer mit Strukturvorschlag **1a** erklären, passen jedoch gut zur Struktur **1d**. Für das freie Ketenimin $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ (**3**) werden die Resonanzlinien des terminalen und zentralen Kohlenstoffatoms bei $\delta = 110,73$ und 206,33 beobachtet. Die Koordination von **3** an einen (CO)₅Cr-Rest in Struktur **1d** sollte – wie beobachtet – deutliche Tieffeldverschiebungen der dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome (C-1 der Cyclohexylgruppe wird um 10, C-x um 19,7 ppm gegenüber **3** verschoben) verursachen.

Die zu erwartende Chiralität des Liganden manifestiert sich in der deutlichen Signalaufspaltung der diastereotopen Kohlenstoffatome C-2 und C-6 der Cyclohexylgruppe.

Das ¹³C-NMR-Spektrum des Wolframkomplexes **2** liefert einen zusätzlichen Beweis für das Vorliegen von Ketenimin-Komplexen. Es unterscheidet sich nur in der Lage der Carbonylsignale merklich von dem des Chromkomplexes **1**. Dies wäre für eine Struktur des Typs **1a** nicht zu erwarten, da die Abschirmung koordinierter Carbenkohlenstoffatome sehr empfindlich vom Zentralmetall beeinflusst wird⁸⁾.

Andererseits sind Ketenimin-Komplexe, in denen der Ligand über die C=N-Bindung an die Zentralmetalle π -gebunden ist, durchaus bekannt¹⁰⁾, so daß der Bindungstyp **1c** bzw. **1c'** ebenfalls diskutiert werden muß. Die Reaktivität von **1** wäre damit ebenfalls plausibel zu erklären.

1d sollte, verglichen mit freiem Ketenimin, eine erhöhte Elektrophilie des zentralen Kohlenstoffatoms aufweisen und Carboxamid-, aber keine Carben-Komplexe bei Addition von Wasser bilden.

Struktur **1c**, **1c'** ließe zwei diastereomere Enantiomerenpaare erwarten, die sich bezüglich der Orientierung der Methoxygruppe zum Zentralmetall unterscheiden. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **1** weist nur die Signale eines chiralen Komplexes auf, was mit **1d** vereinbar ist, jedoch **1c** oder **1c'** nicht ausschließt, falls zwischen diesen Formen ein größerer Energieunterschied besteht und somit eine Form stark überwiegt.

⁷⁾ G. Huttner und S. Lange, Chem. Ber. **103**, 3149 (1970).

⁸⁾ E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfuß und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **106**, 3893 (1973).

⁹⁾ G. M. Kellie und F. G. Ridell, J. Chem. Soc. B **1971**, 1030.

¹⁰⁾ D. J. Yarrow, J. A. Ibers, Y. Tatsuno und S. Otsuka, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8590 (1973); K. Ogawa, A. Torii, H. Kobayashi-Tamura, T. Watanabé, T. Yoshida und S. Otsuka, J. Chem. Soc. D **1971**, 991; K. Itoh, I. Matsuda, F. Ueda, Y. Ueda, Y. Ishii und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2118 (1977).

Tab.: ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte rel. i. TMS, Auflösung ± 0.11 ppm) der Verbindungen 1, 2, 3, 5, 6 und 7

Verbindung	=CH ₂	CH ₃	OCH ₃	C ₆ H ₁₁	CO	C-x, C-y
(CO) ₅ Cr(C ₁₀ H ₁₇ NO) 1		14.67	57.07	74.87 C-1 33.66 C-2 33.01 C-6 25.14 C-3,4,5	221.16 <i>trans</i> 214.80 <i>cis</i>	226.02 ^{a)} 114.68
(CO) ₅ W(C ₁₀ H ₁₇ NO) 2		14.56	57.29	76.17 C-1 33.77 C-2 33.23 C-6 25.14 C-3,4,5	202.39 <i>trans</i> 199.15 <i>cis</i>	227.63 ^{a)} 115.11
C ₆ H ₁₁ -N=C=C(OCH ₃)CH ₃ 3		15.51	56.78	64.85 C-1 33.07 C-2,6 24.55 C-3,5 25.07 C-4		206.33 ^{b)} 110.73
(CO) ₅ CrC(CH ₃)OC=CH ₂ NHC ₆ H ₁₁ 5	86.61		55.08	62.15 C-1 32.44 C-2,6 24.46 C-3,5 25.00 C-4	235.22 <i>trans</i> 218.27 <i>cis</i>	258.69 ^{a)} 169.27
(CO) ₅ CrC(NHC ₆ H ₁₁)C(OCH ₃) ₂ CH ₃ 6		21.47	49.09	61.71 C-1 32.15 C-2,6 24.38 C-3,5 24.81 C-4	224.83 <i>trans</i> 218.79 <i>cis</i>	272.73 ^{a)} 107.13
(CO) ₅ CrC(NHC ₆ H ₁₁)COCH ₃ 7		25.68		63.11 C-1 32.47 C-2,6 24.49 C-3,5 24.92 C-4	22.78 <i>trans</i> 217.28 <i>cis</i>	269.39 ^{a)} 203.90

a) In C₆D₆.b) In CDCl₃.

Experimenteller Teil

Verwendete Spektrometer: $^1\text{H-NMR}$: Varian HA 100; $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker HFX 90, Bruker WH 90; IR: Perkin-Elmer 421; UV: Leitz Unicam Sp 800A; MS: Varian CH-7.

N-Cyclohexylmethoxymethylketenimin (**3**): Zu einer klaren Lösung von 1.00 g (4.0 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ ²¹ in 10 ml Hexan wird im Eisbad unter Umschwenken eine frisch filtrierte Lösung von 0.87 g (8.0 mmol) Cyclohexylisocyanid in 10 ml Hexan gegeben. Es tritt eine deutliche Farbaufhellung ein. Man destilliert unter Luftausschluß bei Normaldruck im Verlauf von ca. 12–15 min das Lösungsmittel langsam ab. Anschließend werden bei 20°C/1 Torr alle leicht flüchtigen Bestandteile entfernt (ca. 10 min). Aus dem Rückstand destilliert bei 0.05 Torr und einer Ölbadtemp. von 65°C blaßgelbes **3** (Sdp. 43°C), das in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage glasartig erstarrt. Ausb. 0.52 g (78%), nicht optimiert. Der Destillationsrückstand besteht aus fast reinem Pentacarbonyl(cyclohexylisocyanid)chrom(0) (**4**).

IR (Film): $\nu\text{-N}=\text{C}=\text{C}$ 2000, $\text{C}-\text{OCH}_3$ 1210 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.2–2.0 (m, 10H, CH_2 von Cyclohexyl), 1.90 (s, 3H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 3.55 (m, 1H, $\text{CH}-\text{N}=\text{C}$), 3.33 (s, 3H, OCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$: siehe Tab. – MS (70 eV): m/e = 167 (100%, M^+), 85 (100, $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}^+$), 83 (40, $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$), 70 (40, $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}^+$), 55 (100, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}^+$), 43 (100, C_3H_7^+), 41 (80, C_3H_5^+). – UV (Cyclohexan): λ_{max} = 207 (ϵ = 3700), 245 (1700), 360 nm (30).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$ (167.3) Ber. C 71.81 H 10.25 N 8.37 Gef. C 71.53 H 10.27 N 8.34

N-Cyclohexyl-2-methoxypropionamid (**8**): 0.084 g (5 mmol) **3** in 5 ml Tetrahydrofuran werden nach Zugabe von 3 Tropfen 1 N HCl 2 h auf 40°C erwärmt. Durch Dickschicht-Chromatographie (Kieselgel, Ether/Methylenchlorid, 1:1) lassen sich 0.045 g (49%) farblose Kristalle von **8**, Schmp. 50°C, isolieren.

IR (KBr): νNH 3290 st, $\text{C}-\text{H}$ (CH_3O) 2855 st, Amid I 1640 st, Amid II 1530 st, $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 1120 cm^{-1} st. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.35 (d, J = 7 Hz, $\text{C}-\text{CH}_3$), 1–2 (m, CH_2 von Cyclohexyl), 3.36 (s, OCH_3), 3.68 (q, J = 7 Hz, $\text{CO}-\text{CH}-\text{O}$), 3.75 (m, $\text{N}-\text{CH}$), 6.36 (s, br, NH). – MS (70 eV): m/e = 185 (12%, M^+), 155 (100, $(\text{M}-\text{CH}_2\text{O})^+$), 126 (10, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHCO}^+$), 104 (35), 83 (47, $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$), 59 (76, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2^+$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (185.3) Ber. C 64.82 H 10.36 N 7.56 Gef. C 64.85 H 10.26 N 7.32

[291/77]