

ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEXE

XLVI*. UMSETZUNGEN VON METHYLMETHOXYCARBENPENTACARBONYLCHROM(0) MIT DIAMINEN

E. O. FISCHER und S. FONTANA

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 25. Februar 1972)

SUMMARY

By the reaction of diamines with $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (molar ratio 1/2), the amino-bridged diaminodicarbene complexes are obtained in the case of saturated ω, ω' -diamines, whereas only mononuclear diaminomonocarbenes could be isolated from the reaction of the aromatic diamines benzidine and *o*-tolidine. This is attributed to reduction in basicity of the free amino group in the aromatic diaminomonocarbene complexes. This reduction is caused by the action of the strongly electron-withdrawing aminocarbene group on the free amino group through the aromatic system.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Umsetzung von Diaminen mit $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ im Verhältnis 1/2 werden im Falle gesättigter ω, ω' -Diamine die über die Amine verbrückten Diaminodicarben-Komplexe erhalten, während mit den aromatischen Diaminen Benzidin und *o*-Tolidin nur die einkernigen Diaminomonocarben-Komplexe isoliert werden können. Dies wird auf eine Verminderung der Basizität der noch freien Aminogruppe in den aromatischen Diaminomonocarben-Komplexen zurückgeführt, die durch die Wechselwirkung der stark elektronenziehenden Aminocarbengruppierung mit der freien Aminogruppe über das aromatische System hinweg verursacht wird.

EINLEITUNG

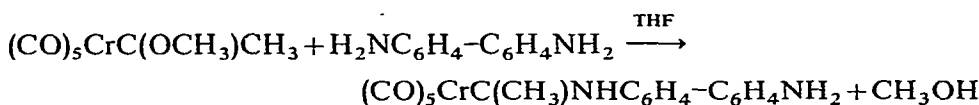
Es ist bereits bekannt, dass bei der Reaktion von Methoxyorganylcarbenmetallcarbonylen mit primären oder sekundären Aminen^{2,3} eine nucleophile Substitution der OCH_3 -Gruppe stattfindet^{2,4}. Die entstehenden Aminoorganylcarben-Komplexe werden durch die Donorfunktion des Stickstoffs, der über sein einsames Elektronenpaar eine $\text{N}-\text{C}_{\text{Carben}}-p\pi-p\pi$ -Bindung aufbaut, stabilisiert. Durch die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ mit verschiedenen Diaminen wollten wir feststellen, welcher Art diese sein müssen, wenn man zu einem Diaminodicarben-Komplex gelangen will.

* Für XLV. Mitteilung siehe Ref. 1.

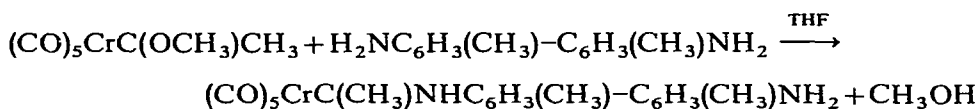
Wir haben in diesem Zusammenhang einerseits die zwei aromatischen Diamine Benzidin und *o*-Tolidin, andererseits verschiedene gesättigte Diamine, nämlich 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,10-Diaminodecan, 1,6-Diaminohexan, 1,5-Diaminopentan, 1,4-Diaminobutan und 1,3-Diaminopropan mit $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ zur Aminolyse von dessen OCH_3 -Gruppe umgesetzt. Nur bei 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,10-Diaminodecan, 1,6-Diaminohexan, 1,5-Diaminopentan, 1,4-Diaminobutan und 1,3-Diaminopropan, die kaum eine Möglichkeit zur Ladungsverschiebung über mehrere Kohlenstoffatome hinweg mehr haben, konnten die erhofften Diaminodicarben-Komplexe gefasst werden. Ein erster orientierender Versuch mit Äthylen-diamin hatte schon früher einen solchen ergeben⁵.

UMSETZUNG VON $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ MIT AROMATISCHEN DIAMINEN

Lässt man Benzidin mit $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ im Überschuss (1/2) mehrere Stunden reagieren, so erhält man nur die 1/1-Verbindung $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

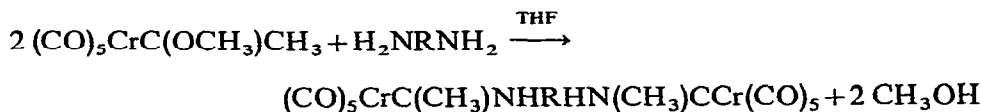


Wir versuchten den gelben, gut beständigen Komplex nach seiner Isolierung erneut mit $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$, diesmal im Molverhältnis 1/1, umzusetzen, um die unangegriffen gebliebene Aminogruppe vielleicht auf diese Weise doch noch zur Reaktion zu zwingen. Der Erfolg blieb auch hier versagt. Bei der chromatographischen Aufarbeitung wurden lediglich wieder $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ und der Benzidinmonocarben-Komplex im Verhältnis 1/1 gefasst. Selbst bei einem 10-fachen Überschuss an Carben-Komplex und stark verlängerter Reaktionszeit war keine Bildung eines Diaminodicarben-Komplexes zu erzielen. Versuche mit *o*-Tolidin als gegenüber Benzidin durch die Methylgruppe pro Ring etwas stärker basisch reagierendem aromatischem Diamin führten gleichfalls nur zum Tolidinmonocarben-Komplex.



UMSETZUNG VON $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ MIT ALIPHATISCHEN DIAMINEN

4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,10-Diaminodecan, 1,6-Diaminohexan, 1,5-Diaminopentan, 1,4-Diaminobutan und 1,3-Diaminopropan reagierten mit $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ in Tetrahydrofuran bereitwillig. In jedem Fall entstanden hier unter Abspaltung von Methanol Komplexe im Diamin-Carben-Verhältnis (1/2).



(R = $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-}$, $-(\text{CH}_2)_{10}\text{-}$, $-(\text{CH}_2)_6\text{-}$, $-(\text{CH}_2)_5\text{-}$, $-(\text{CH}_2)_4\text{-}$, $-(\text{CH}_2)_3\text{-}$)

IR-SPEKTREN

Für $M(\text{CO})_5\text{L}$ -Moleküle mit ihrer lokalen C_{4v} -Symmetrie des $M(\text{CO})_5$ -Restes sind drei IR-aktive CO-Valenzschwingungen (A_1^1 , A_1^2 und E) sowie eine Raman-aktive Bande (B_1) zu erwarten. Wenn der Ligand L die Symmetrie stärker erniedrigt, kann jedoch auch die B_1 -Bande IR-aktiv^{6,7} werden.

Tabelle 1 zeigt das einheitliche, kaum Verschiebungen in den Wellenzahlen aufweisende Erscheinungsbild der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen aller neuen Aminocarben- und Diaminocarben-Verbindungen.

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN VON $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{R}$ - UND $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{HNR}'\text{NH}(\text{CH}_3)\text{CCr}(\text{CO})_5$ -KOMPLEXEN

(in cm^{-1} ; aufgenommen in Benzol)

Verbindung	aA_1	aB_1	$^aA_1, E$
R = OCH_3	2063 w	1980 sh	1941 vs
R = $\text{HNC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	2053 w	1958 sh	1923 vs
R = $\text{HNC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	2057 w	1972 sh	1926 vs
R' = $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}$	2053 w	1960 sh	1923 vs
R' = $(\text{CH}_2)_{10}$	2053 w	1960 sh	1923 vs
R' = $(\text{CH}_2)_6$	2053 w	1964 sh	1923 vs
R' = $(\text{CH}_2)_5$	2057 w	1960 sh	1923 vs
R' = $(\text{CH}_2)_4$	2057 w	1960 sh	1923 vs
R' = $(\text{CH}_2)_3$	2057 w	1964 sh	1923 vs

^a w, schwach; sh, Schulter; vs, sehr stark.

Die kurzweiligste Bande ist einer der beiden A_1 Valenzschwingungen zuzuordnen und zwar der eigentlich verbotenen totalsymmetrischen Schwingung der vier zum Carbenrest *cis*-ständigen CO-Gruppen. Die intensivste Bande entspricht der Schwingung der Rasse E sowie der damit offensichtlich zusammenfallenden A_1 -Schwingung der zum Carbenrest *trans*-ständigen CO-Gruppe. Die Schulter stellt die für strenge C_{4v} Symmetrie verbotene B_1 -Schwingung dar.

Die IR-Spektren zeigen auch eine schwache Bande zwischen 3448 und 3300 cm^{-1} , die für die jeweilige NH-Gruppe charakteristisch ist. Ferner erscheint eine Bande mit hoher Intensität im Bereich von 1505–1538 cm^{-1} . Sie ist der $C_{\text{Carben}}\text{-N}$ -Bindung mit Doppelbindungsanteil zuzuschreiben.

Die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen bestätigen die früheren Ergebnisse^{2,3} über das σ -Donor- π -Akzeptor-Verhältnis der Aminocarbenliganden im Vergleich zum Methylmethoxycarbenliganden.

ZUR DEUTUNG DER ERGEBNISSE

Es liegt uns vorerst nahe das Misslingen der Gewinnung von Diaminocarben-Komplexen bei Benzidin und *o*-Tolidin als den beiden aromatischen Diaminen auf den sehr starken Elektronenzug der zunächst gebildeten ersten Aminocarben-Gruppe über das aromatische System hinweg zur zweiten freien Aminogruppe, die

dabei in ihrer Basizität stark geschwächt wird, zurückzuführen. Demgegenüber kann bei den aliphatischen Diaminen der wohl nur über zwei bis drei sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome reichende, an sich schwache induktive Effekt nicht in gleicher Weise wirksam werden, so dass hier beide Aminogruppen abzureagieren vermögen.

Es erscheint jedoch auch noch als denkbar, dass die von vornherein etwa 10^{-5} mal kleinere Basizität aromatischer Diamine gegenüber aliphatischen eine Abreaktion der zweiten Aminogruppe mit selbst in starkem Überschuss vorhandenem Methylmethoxycarbenpentacarbonylchrom(0) verhindert. Weitere systematische Untersuchungen sollen diese Frage endgültig klären.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer Perkin-Elmer 21 mit NaCl- bzw. LiF-Optik aufgenommen.

(a) Umsetzung von $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$ mit Benzidin

1.5 g (6 mMol) $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$ ⁴ und 0.552 g (3 mMol) Benzidin werden in 50 ml THF gelöst und 12 Std. bei 50° gerührt. Danach wird das Lösungsmittel am Wasserstrahlvakuum abgezogen, der verbleibende gelbe Rückstand in 10 ml Benzol gelöst und auf der Säule (Al_2O_3 Aktivitätsstufe IV, Länge 50 cm, Durchmesser 2 cm) chromatographiert. Es sind drei Zonen zu beobachten: voraus läuft gelber, nicht umgesetzter Ausgangs-Carben-Komplex, dann folgt der hellgelbe Benzidincarben-Komplex, als letztes erscheint reines Benzidin. Die zweite Zone wird auffangen, ihr Rückstand zweimal aus Benzol-Pentan (1/5) durch Abkühlung mittels Aceton-Trockeneis umkristallisiert. Nach mindestens fünfstündigem Trocknen am Hochvakuum erhält man reines $(CO)_5CrC(CH_3)NHC_6H_4-C_6H_4NH_2$ in blassgelben Kristallen. Ausbeute 0.84 g entspr. 70% bezogen auf Benzidin. Zers. $\sim 100^\circ$ (Gef.: C, 56.96; H, 3.54; Cr, 12.85; N, 7.27; O, 20.60; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol, 420. $C_{19}H_{14}CrN_2O_5$ ber.: C, 56.69; H, 3.52; Cr, 12.93; N, 6.97; O, 19.89%; Mol.-Gew., 402.2.)

(b) Umsetzung von $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$ mit *o*-Tolidin

1.5 g (6 mMol) $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$ und 0.636 g (3 mMol) *o*-Tolidin werden zur Reaktion gebracht, wie unter (a) beschrieben. Bei der Chromatographie sind ebenfalls drei Zonen, und zwar mit den Analogprodukten in der gleichen Reihenfolge wie unter (a), zu beobachten. Nach zweimaligem Umkristallisieren des gelben Rückstandes aus der zweiten Zone und Trocknen am Hochvakuum erhält man analysenreines $(CO)_5CrC(CH_3)NHC_6H_3(CH_3)-C_6H_3(CH_3)NH_2$. Hellgelbe Kristalle. Zers. $\sim 95^\circ$. Ausbeute 0.83 g entspr. 64% bezogen auf *o*-Tolidin. (Gef.: C, 58.64; H, 4.48; Cr, 12.33; N, 6.29; O, 18.30; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol, 443. $C_{21}H_{18}CrN_2O_5$ ber.: C, 58.52; H, 4.21; Cr, 12.04; N, 6.49; O, 18.52%; Mol.-Gew., 430.2.)

(c) Umsetzung von $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$ mit 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan

1.62 g (6.5 mMol) $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$ und 2.10 g (1 mMol) 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan werden wie bei (a) 8 Std. zur Reaktion gebracht. Bei der Chromatographie, die wie unter (a) durchgeführt wird, zeigt sich eine kurze, sehr

rasch laufende Zone, die aus nicht umgesetztem Carben-Komplex besteht, ferner eine sehr ausgedehnte Zone, die den blassgelben Aminodicarben-Komplex enthält. Zers. $\sim 100^\circ$. Ausbeute 2.2 g entspr. 85% bezogen auf 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan. (Gef.: C, 50.05; H, 4.90; Cr, 15.64; N, 4.90; O, 24.40; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol, 693. $C_{27}H_{30}Cr_2N_2O_{10}$ ber.: C, 50.13; H, 4.67; Cr, 16.09; N, 4.34; O, 24.76%; Mol.-Gew., 646.3.)

(d) Umsetzung von $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$ mit 1,10-Diaminodecan

Ansatz: 0.5 g (2 mMol) $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$; 0.172 g (1 mMol) 1,10-Diaminodecan. Reaktion und Aufarbeitung analog (a). Hellgelbe Kristalle. Schmp. $60-61^\circ$. Ausbeute 0.43 g entspr. 70% bezogen auf 1,10-Diaminodecan. (Gef.: C, 47.26; H, 4.67; Cr, 16.59; N, 4.92; O, 26.30; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol, 653. $C_{24}H_{29}Cr_2N_2O_{10}$ ber.: C, 47.34; H, 4.65; Cr, 17.10; N, 4.61; O, 26.30%; Mol.-Gew., 608.3.)

(e) Umsetzung von $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$ mit 1,6-Diaminohexan

Ansatz: 0.5 g (2 mMol) $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$; 0.116 g (1 mMol) 1,6-Diaminohexan. Reaktion und Aufarbeitung analog (a). Hellgelbe Kristalle. Schmp. $93-94^\circ$. Ausbeute 0.4 g entspr. 72% bezogen auf 1,6-Diaminohexan. (Gef.: C, 43.57; H, 3.65; Cr, 18.33; N, 5.35; O, 29.40; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol, 575. $C_{20}H_{20}Cr_2N_2O_{10}$ ber.: C, 43.49; H, 3.66; Cr, 18.83; N, 5.08; O, 29.03%; Mol.-Gew., 552.5.)

(f) Umsetzung von $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$ mit 1,5-Diaminopentan

Ansatz: 0.5 g (2 mMol) $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$; 0.102 g (1 mMol) 1,5-Diaminopentan. Reaktion und Aufarbeitung analog (a). Hellgelbe Kristalle. Schmp. $86-87^\circ$. Ausbeute 0.33 g entspr. 60% bezogen auf 1,5-Diaminopentan. (Gef.: C, 41.39; H, 3.38; Cr, 19.35; N, 5.27; O, 29.60; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol, 565. $C_{19}H_{18}Cr_2N_2O_{10}$ ber.: C, 42.39; H, 3.38; Cr, 19.32; N, 5.24; O, 29.72%; Mol.-Gew., 538.4.)

(g) Umsetzung von $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$ mit 1,4-Diaminobutan

Ansatz: 0.5 g (2 mMol) $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$; 0.088 g (1 mMol) 1,4-Diaminobutan. Reaktion und Aufarbeitung analog (a). Hellgelbe Kristalle. Schmp. 87° (Zers.). Ausbeute 0.34 g entspr. 65% bezogen auf 1,4-Diaminobutan. (Gef.: C, 41.49; H, 3.11; Cr, 19.89; N, 5.70; O, 29.90; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol, 546. $C_{18}H_{16}Cr_2N_2O_{10}$ ber.: C, 41.23; H, 3.08; Cr, 19.83; N, 5.34; O, 30.51%; Mol.-Gew., 524.4.)

(h) Umsetzung von $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$ mit 1,3-Diaminopropan

Ansatz: 0.5 g (2 mMol) $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$; 0.074 g (1 mMol) 1,3-Diaminopropan. Reaktion und Aufarbeitung analog (a). Hellgelbe Kristalle. Zers. $\sim 140^\circ$. Ausbeute 0.31 g entspr. 60% bezogen auf 1,3-Diaminopropan. (Gef.: C, 40.56; H, 2.90; Cr, 20.34; N, 5.86; O, 30.80; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol, 532. $C_{17}H_{14}Cr_2N_2O_{10}$ ber.: C, 40.02; H, 2.77; Cr, 20.38; N, 5.49; O, 31.35%; Mol.-Gew., 510.4.)

DANK

Wir danken dem Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela für die Gewährung eines Stipendiums für S.F., der

Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen, und Herrn Dozent Dr. C. G. Kreiter für zahlreiche Diskussionen.

LITERATUR

- 1 E. O. Fischer und S. Fontana, *J. Organometal. Chem.*, 40 (1972) 159.
 - 2 U. Klabunde und E. O. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7141.
 - 3 J. A. Connor und E. O. Fischer, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 578.
 - 4 R. Aumann, *Dissertation*, Technische Hochschule München, 1967.
 - 5 J. A. Connor und E. O. Fischer, unveröffentlichte Untersuchungen.
 - 6 L. E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 25.
 - 7 F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4436.
- J. Organometal. Chem.*, 40 (1972)