

*Journal of Organometallic Chemistry*, 72 (1974) 369—375  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## SYNTHESE VON METALLCARBENEN DURCH ADDITION VON TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)TITAN AN METALLCARBONYLE

WOLFGANG PETZ

*Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, 355 Marburg/Lahn, Lahnberge  
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 7. Dezember 1973)

### Summary

$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  reacts with metal carbonyls  $\text{M}(\text{CO})_x$  without CO evolution to give products of the general formula  $\text{M}(\text{CO})_{x-1}\text{C}(\text{NMe}_2)\text{OTi}(\text{NMe}_2)_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ). The carbenoid structure of the ligand is deduced from NMR and IR spectroscopic data. The addition product with  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  is stable only in solution; on working up only insoluble solids with bridging carbonyl functions result.

### Zusammenfassung

$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  reagiert mit Metallcarbonylen  $\text{M}(\text{CO})_x$  ohne Entwicklung von CO zu Produkten der allgemeinen Formel  $\text{M}(\text{CO})_{x-1}\text{C}(\text{NMe}_2)\text{OTi}(\text{NMe}_2)_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ). Die carbenoide Struktur des Liganden wird aus NMR- und IR-spektroskopischen Daten abgeleitet. Das Additionsprodukt mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ist nur in Lösung stabil; beim Aufarbeiten resultieren unlösliche Festkörper mit Brückencarbonylfunktionen.

---

Die Carbonylgruppe von Übergangsmetallcarbonylen verfügt über elektrophile und nukleophile Eigenschaften. Wie aus zahlreichen neueren Arbeiten hervorgeht, lassen sich unter bestimmten Voraussetzungen Lewis-Säuren wie  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlX}_3$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) und  $\text{AlPh}_3$  an den Carbonylsauerstoff addieren [1, 2, 3]. Es entstehen Komplexe mit fast linearer Atomanordnung:  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{O}-\text{AlX}_3$ .

Der Sauerstoff komplex gebundenen Kohlenmonoxids besitzt den Charakter einer schwachen aber harten Lewis-Base.

Am Kohlenstoff dagegen wird elektrophile Eigenschaft beobachtet [4]. Die als "Basenreaktion" bekannte Bereitschaft harte Basen an den Kohlenstoff zu addieren führt z.B. mit Lithiumorganen zu Acylcarbonylmetallatanionen; sie lassen sich entweder zu Carbenen [5] alkylieren, oder mit grossen Kationen aus

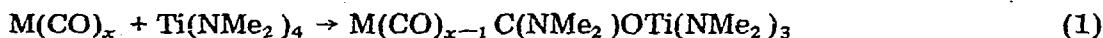
wässriger Lösung fällen [6]. Nukleophiler und elektrophiler Angriff findet ausschliesslich an der Peripherie des Metallkomplexes statt; es wird kein Kohlenmonoxid abgespalten.

Metallcarbonyle sind folglich für Reaktionen mit nukleophilen und elektrophilen Partnern gleichermassen zugänglich. Als Kombination beider Systeme können bestimmte Metallalkylamide betrachtet werden. In der Regel weist der Stickstoff dieser Verbindungsklasse noch basische Eigenschaften auf, da eine Rückbindung zur koordinativen Absättigung des Metalls meist vernachlässigt werden kann. Die Reaktionsbereitschaft gegenüber Übergangsmetallcarbonylen konnte am Beispiel des dimeren Tris(dimethylamino)alans gezeigt werden [7, 8].

Das Ergebnis einer formalen 1,2 Addition sind Produkte mit einer carbenoiden Struktur. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs und unbesetzte *p*- oder *d*-Orbitale am Metall verleihen den Metallalkylamiden dipolaren Charakter und ermöglichen Reaktionen mit Dipolen vom Typ A=B. Umsetzungen von Amidien der III-V Gruppe mit ungesättigten organischen Substraten sind aus der Literatur hinlänglich bekannt [9].

### Ergebnisse

Tetrakis(dimethylamino)titan bildet mit einer Reihe einkerniger Übergangsmetallcarbonyle in präparativ guten Ausbeuten Additionsprodukte mit carbenoider Struktur (Gl. 1, die Reaktionsprodukte sind in der Tabelle 1 wiedergegeben).



Die Umsetzung der Komponenten im Verhältnis 1/1 verläuft exotherm und ohne Entwicklung von Kohlenmonoxid. Die spektroskopischen Daten der "Addukte" weisen auf die Bildung eines carbenoiden Liganden hin, der als Ergebnis einer 1,2 dipolaren Addition einer Ti-N Bindung an eine CO Doppelbindung entsteht (Fig. 1).

Die hohe Reaktionsbereitschaft von Tetrakis(dimethylamino)titan gegenüber Aldehyden und Ketonen lässt sich somit auch auf die komplex gebundene Carbonylgruppe übertragen.

Die Eigenschaften der Titanoxycarbene gleichen weitgehend denen der bisher beschriebenen Aluminiumanalogen. Sie sind gegenüber Luft- und Feuchtigkeitseinwirkung sehr empfindlich und lassen sich nur unter reinstem Stickstoff handhaben. Lösungen der Komplexe sind auch unter Inertgas nur kurze Zeit beständig.

TABELLE 1  
REAKTIONSPRODUKTE AUS GLEICHUNG (1)

M	x	Farbe	
Mo	6	gelb	(I)
W	6	braun	(II)
Fe	5	gelb	(III)
Ni	4		(IV)

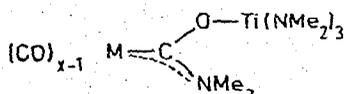


Fig. 1. Strukturvorschlag für die Additionsprodukte von  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  an Metallcarbonyle.

Wie kryoskopische Molgewichtsbestimmungen ergeben, liegen die Additionsprodukte des  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ , das im freien Zustand ebenfalls keine Assoziationstendenz zeigt [10], in unpolaren organischen Lösungsmitteln monomär vor.

Die Titanoxycarbene lassen sich bis auf die Nickelverbindung gut isolieren und sind gekühlt im Dunkeln monatelang beständig. Setzt man  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  mit  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  in Benzol bei Raumtemperatur um, entsteht zunächst eine orange Lösung. Entfernt man das Lösungsmittel im Hochvakuum, so fällt ein dunkel-oranges Öl an, das spektroskopisch noch alle Merkmale eines Additionsproduktes im Sinne von Gl. (1) aufweist. Nach weiterem Trocknen erhält man schliesslich ein schwarzes Festprodukt, dessen IR-Spektrum im  $\nu(\text{CO})$  Bereich ziemlich bandenreich und unübersichtlich ist. Ausserdem erscheint bei  $1820 \text{ cm}^{-1}$  eine neue Bande, die auf verbrückte CO-Gruppen schliessen lässt. Dieser nunmehr in organischen Lösungsmitteln nahezu unlösliche Festkörper ist wahrscheinlich mit einer von Bradley et al. [11] beschriebenen Additionsverbindung identisch, deren analytische Daten der Zusammensetzung  $2\text{Ni}(\text{CO})_4 \cdot \text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  entsprechen. Ein dort ebenfalls beschriebenes 2/1 Addukt mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  als Carbonylkomponente kann unter den hier angewandten Bedingungen jedoch nicht gefasst werden.

#### <sup>1</sup>H-Kernresonanzuntersuchungen

Die <sup>1</sup>H-NMR Spektren der Additionsverbindungen zeigen alle das gleiche Bild und unterscheiden sich in der Lage der Signale nur unwesentlich voneinander. Sie sind besonders einfach und übersichtlich, da ausschliesslich Methylgruppen vorliegen. Das Signal der am Titanatom verbliebenen Dimethylamino-gruppen bleibt gegenüber der Ausgangsverbindung nahezu unverändert. Daneben findet man jeweils zwei Signale gleicher Intensität, die der abgespaltenen Dimethylaminogruppe zugeordnet werden. Die relativen Intensitäten verhalten sich wie 1/1/6.

Die Nichtäquivalenz der beiden Methylgruppen am Stickstoff lässt sich nur mit einer Rotationsbarriere um die  $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$  Achse erklären, gleichbedeutend mit einem Gewinn an Doppelbindungsanteil. Die Zuordnung in *cis*- und *trans*-ständige Methylprotonen stützt sich auf Literaturangaben [12, 13]. Das

TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR DATEN DER CARBENE IM VERGLEICH ZU  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  ( $\tau$  6.96).  $\tau$ -Werte geg. int. TMS; rel. Intens. in Klammern

	$\text{C}(\text{NMe}_2)\text{OTi}$		$\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3$	Lösungsmittel
	<i>cis</i>	<i>trans</i>		
(I)	7.65(1)	6.89(1)	6.93(6)	$\text{C}_6\text{D}_6$
(II)	7.66(1)	6.92(1)	6.94(6)	$\text{C}_6\text{D}_6$
(III)	7.62(1)	6.78(1)	6.90(6)	$\text{C}_6\text{D}_6$
(IV)	7.60(1)	7.04(1)	6.90(6)	$\text{C}_6\text{H}_6$

Auftreten eines einzigen scharfen Signals für die übrigen Methylgruppen bestätigt freie Drehbarkeit um die  $C_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Achse bei Raumtemperatur.

Das NMR-Spektrum einer Lösung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  und  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  im Verhältnis 1/1 in Benzol zeigt zunächst ebenfalls die für I-III charakteristischen Signale. Erst beim Einengen treten zusätzliche Signale auf, die auf eine weitgehende Veränderung im Molekülaufbau hinweisen. Daraus kann man schliessen, dass zuerst  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{C}(\text{NMe}_2)\text{OTi}(\text{NMe}_2)_3$  (IV) mit carbenoide Struktur als Zwischenstufe gebildet wird; die Ergebnisse aus IR-spektroskopischen Messungen stimmen damit sehr gut überein.

### IR Spektren

Die IR-Spektren von I und II in n-Pentan zeigen im  $\nu(\text{CO})$  Bereich die für eine  $\text{M}(\text{CO})_5$  L Gruppierung zu erwartenden charakteristischen Banden, die auf Grund ihrer Intensitäten und Lagen zugeordnet wurden. Sieht man von der Symmetrie des Carbenliganden ab, gehören I und II der Punktgruppe  $C_{4v}$  an; für sie werden zwei Schwingungen der Rasse  $A_1$  und eine der Rasse  $E$  erwartet.

Das Spektrum von III zeigt in diesem Bereich die für  $C_{3v}$  Symmetrie entsprechende Anzahl von CO Schwingungen. Damit ist auch hier die in der  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -L-Reihe übliche axiale Ligandenposition mit grosser Wahrscheinlichkeit zu Lasten einer äquatorialen Anordnung verwirklicht. Es werden Banden bei 2040 ( $A_1$ ), 1955 ( $A_1$ ) und 1920  $\text{cm}^{-1}$  ( $E$ ) beobachtet. Die relativ niederen CO-Frequenzen lassen auf eine hohe Elektronendichte am Zentralatom schliessen.

Allen bisher durch Spaltung einer Metall-Stickstoffbindung dargestellten Carbenkomplexen ist um 1500  $\text{cm}^{-1}$  eine mittelstarke Bande gemeinsam, die ursprünglich der C—O—Metall Schwingung zugeordnet wurde. Die erstaunliche Lagekonstanz dieser Bande, deren Lage weder vom Schwermetall, noch von der am Sauerstoff gebundenen Gruppe wesentlich beeinflusst wird, deutet darauf hin, dass es sich hier um eine C—N Schwingung der  $C_{\text{Carben}}-\text{NMe}_2$  Gruppe handeln muss.

Dies wird durch die Kernresonanzmessungen voll gestützt, die für diese Bindung eine Rotationsbarriere und damit einen beträchtlichen Doppelbindungsanteil fordern. Vergleiche mit ebenfalls rotationsgehinderten  $\text{NMe}_2$ -Gruppen, wie sie z.B. in organischen Säureamiden vorliegen, rechtfertigen diese Zuordnung.

TABELLE 3

IR SPEKTREN VON I UND II IM  $\nu(\text{CO})$  BEREICH (in  $\text{cm}^{-1}$ ) AUFGENOMMEN IN n-PENTAN

Verbindung	Rassen		
	$A_1$	$E$	$A_1$
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NMe}_2)\text{OTi}(\text{NMe}_2)_3$	2058	1990	1929
$\text{W}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NMe}_2)\text{OTi}(\text{NMe}_2)_3$	2060	1988	1925

TABELLE 4

 $C_{\text{Carben}}-\text{N}$ -SCHWINGUNGEN VON I, II, III UND IV (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	I	II	III	IV
$C_{\text{Carben}}-\text{N}$	1495	1495	1500	1496



Auch planare monomere Aluminiumamide wie  $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  und  $\text{Al}(\text{N-i-Pr}_2)_3$  [15] können nicht im Sinne von Gl. (1) an Metallcarbonyle addiert werden [14]. Es ist leicht einzusehen, dass raumerfüllende Substituenten am Stickstoff dessen Basizität stark mindern; die elektrophilen Eigenschaften des Zentralatoms sollten jedoch weitgehend erhalten bleiben. Es sei denn, man diskutiert eine "erzwungene" Al-N-Rückbindung, die das Aluminiumatom ausreichend absättigt.

Tris(diisopropylamino)alan hat trotz sterischer Hinderung seine Affinität zu Sauerstoff oder Aminbasen behalten und ist beispielsweise Austauschreaktionen mit sekundären Aminen zugänglich [15]. Das Zentralatom besitzt noch ausgeprägten Lewisäure Charakter, ohne jedoch am Sauerstoff der Carbonylgruppe anzugreifen. Dies zeigt, dass die Peripheriereaktion am Metallcarbonyl nach Gl. (1) sehr wahrscheinlich durch eine "Basenreaktion" eingeleitet wird.

### Präparative Vorschrift

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren mit Stickstoff gesättigt und frisch destilliert. Die IR Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 457, die NMR Spektren an einem Varian T60 Gerät registriert.

#### *Darstellung von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NMe}_2)\text{OTi}(\text{NMe}_2)_3$ (I)*

In 50 ml Benzol werden 1.96 g (7.41 mMol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  gelöst und mit 1.66 g (7.41 mMol)  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  versetzt. Nach vierstündigem Rühren entsteht eine klare rote Lösung. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen und die Lösung auf  $-30^\circ$  abgekühlt. Nach Filtration, Umkristallisieren aus Pentan und Trocknen im Hochvakuum erhält man hellgelbe Kristalle. Ausbeute 2.53 g (70% d.Th.)  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NMe}_2)\text{OTi}(\text{NMe}_2)_3$ . (Gef.: C, 33.1; H, 4.56; Mo, 21.9; N, 10.90; Ti, 11.0.  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{MoN}_4\text{O}_6\text{Ti}$  ber.: C, 34.4; H, 4.95; Mo, 19.64; N, 11.45; Ti, 9.80%). Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol) gef.: 505; ber.: 488.12.

#### *Darstellung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NMe}_2)\text{OTi}(\text{NMe}_2)_3$ (II)*

2.28 g (6.52 mMol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  werden mit 1.46 g (6.52 mMol)  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  in 40 ml Benzol 8 Stunden lang gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu (I).  $\text{W}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NMe}_2)\text{OTi}(\text{NMe}_2)_3$  fällt als beigebraunes Produkt an. Ausbeute 2.40 g (73% d.Th.) (Gef.: C, 28.4; H, 4.28; N, 9.10; Ti, 9.57; W, 35.1.  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_6\text{TiW}$  ber.: C, 29.2; H, 4.20; N, 9.72; Ti, 8.32; W, 31.9%). Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol) gef.: 588; ber.: 576.12.

#### *Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{C}(\text{NMe}_2)\text{OTi}(\text{NMe}_2)_3$ (III)*

In einer Hochvakuumanlage werden 1.44 g (6.43 mMol)  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  mit 40 ml Pentan zusammenkondensiert. Zur Entstehung einer homogenen Lösung lässt man kurz auftauen. Zu dieser Lösung kondensiert man 1 ml (7.4 mMol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und rührt eine Stunde bei ca.  $-30^\circ$ . Nach kurzzeitigem Erwärmen auf  $+10^\circ$  zieht man schliesslich alles Flüchtige ab. Zurück bleibt eine hellgelbe Festsubstanz, die in wenig Pentan aufgenommen wird. Durch Ausfrieren und Filtrieren über eine G3 Fritte erhält man 1.7 g zitronengelbes  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -

$C(NMe_2)OTi(NMe_2)_3$ . (Gef.: C, 36.8; H, 5.88; Fe, 12.80; N, 13.25; Ti, 12.40.  
 $C_{13}H_{24}FeN_4O_5Ti$  ber.: C, 37.2; H, 5.76; Fe, 13.35; N, 13.34; Ti, 11.40%.)  
Molgewicht (kryoskopisch in Benzol) gef.: 400; ber.: 420.10.

## Dank

Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke sei an dieser Stelle für die Diskussion der IR-Spektren gedankt.

## Literatur

- 1 N.J. Nelson, N.F. Kime und D.F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 5137.
- 2 D.F. Shriver und A. Alich, *Coord. Chem., Rev.*, **8** (1972) 15.
- 3 G. Schmid und V. Bätzel, *J. Organometal. Chem.*, **46** (1972) 149.
- 4 W.F. Edgell und B.J. Bulkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 4839.
- 5 E.O. Fischer und A. Maasböhl, *Chem. Ber.*, **100** (1967) 2445.
- 6 E.O. Fischer und V. Kiener, *J. Organometal. Chem.*, **23** (1970) 215.
- 7 W. Petz und G. Schmid, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 997.
- 8 W. Petz, *J. Organometal. Chem.*, **55** (1973) C42.
- 9 G. Chandra, A.D. Jenkins, M.F. Lappert und R.C. Srivastava, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 2550.
- 10 H. Bürger und H.J. Neese, *Chimia*, **24** (1970) 209.
- 11 D.C. Bradley, J. Charalambous und S. Jain, *Chem. Ind. (London)*, (1965) 1730.
- 12 E.O. Fischer, H.J. Beck, C.G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, *Chem. Ber.*, **109** (1972) 162.
- 13 E.O. Fischer, F.R. Kreissl, E. Winkler und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 588.
- 14 W. Petz, unveröffentlichte Versuche.
- 15 J.K. Ruff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 2835.