

Journal of Organometallic Chemistry, 99 (1975) 309—314
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

EINSCHIEBUNG VON INAMINEN IN METALL—CARBENKOHLENSTOFF-BINDUNGEN

KARL HEINZ DÖTZ* und CORNELIUS GERHARD KREITER

*Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, 8 München 2,
 Arcisstrasse 21 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. Mai 1975)

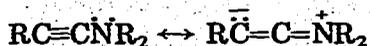
Summary

Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carbene]chromium(0) and pentacarbonyl-[methoxy(phenyl)carbene]chromium(0) react in hexane at room temperature with diethylaminoethyne and 1-diethylamino-1-propyne to give 1/1 compounds. These are identified as insertion products of the alkyne entity into the metal—carbene bond by spectroscopic methods.

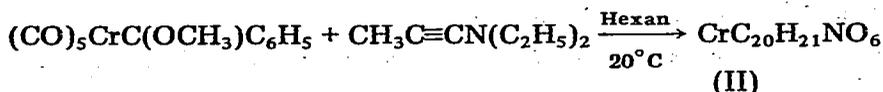
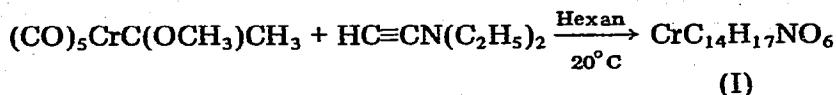
Zusammenfassung

Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]chrom(0) und Pentacarbonyl-[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) reagieren in Hexan bei Raumtemperatur mit Diäthylaminoäthin und 1-Diäthylamino-1-propin zu 1/1-Verbindungen. Diese werden mit spektroskopischen Methoden als Insertionsprodukte der Alkinfunktion in die Metall—Carbenkohlenstoff-Bindung identifiziert.

Übergangsmetall—Carben-Komplexe des Typs $(CO)_5MC(OR)R'$ ($M = Cr, Mo, W$; $R = \text{Alkyl}$; $R' = \text{Alkyl, Aryl}$) reagieren sowohl mit olefinischen Doppelbindungssystemen als auch mit nukleophilen Agentien [1,2]. Diese Befunde veranlassten uns, unsere Untersuchungen über die Anwendung von Carben-Komplexen in der organischen Synthese auch auf deren Reaktion mit Inaminen auszudehnen. Das Reaktionsverhalten dieser Verbindungsklasse ist einerseits durch die Alkinfunktion, andererseits in besonderem Masse durch die aus der polaren Resonanzstruktur ersichtliche Nukleophilie des zur Aminogruppe β -ständigen Kohlenstoffs geprägt [3]:



Versetzt man in Hexan Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]chrom(0) mit der äquimolaren Menge an Diäthylaminoäthin bzw. Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) mit 1-Diäthylamino-1-propin, so beobachtet man in beiden Fällen bereits bei Raumtemperatur den Ablauf einer raschen Reaktion. Die Reaktionsprodukte wurden nach chromatographischer Reinigung durch Totalanalysen und massenspektrometrisch bestimmte Molgewichte als 1/1-Verbindungen aus Carben-Komplex und Inamin charakterisiert:



Spektroskopische Untersuchungen

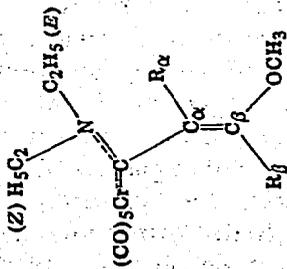
Die IR-Spektren von I und II zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (in n-Hexan) je vier Absorptionsbanden bei 2051m, 1965w, 1929vs, 1922s cm^{-1} für I und bei 2052m, 1969w, 1926vs(sh), 1909s cm^{-1} für II, wie sie für $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -Komplexe zu erwarten sind. Gegenüber den CO-Valenzschwingungen, der Ausgangs-Carben-Komplexe [4] sind sie deutlich ins Langwellige verschoben, was auf ein grösseres Donor-Akzeptor-Verhältnis der neu aufgebauten Liganden schliessen lässt. Darüber hinaus treten noch IR-Banden (in KBr) bei 1640m und 1510m cm^{-1} für I und bei 1614w und 1510m cm^{-1} für II auf, die im Gebiet der $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingungen liegen.

Die Signale des bei Raumtemperatur aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von I (s. Tabelle 1) beweisen aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten das Vorliegen zweier verschiedener N-Äthylgruppen, einer O- und einer C-Methylfunktion sowie eines Olefinprotons. Aus dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 1) können als zusätzliche Informationen die Resonanzen eines stark abgeschirmten C-Atoms, das bei 267.01 ppm in dem für einen an Chrom(0) koordinierten Aminocarben-Kohlenstoff charakteristischen Bereich auftritt, zweier nichtäquivalenter Carbonylliganden entsprechend einer $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppe sowie zweier C(Olefin)-Atome entnommen werden, von denen das stärker abgeschirmte kein Wasserstoffatom trägt.

Gestützt auf diese Befunde ist für die Verbindung I die Struktur eines Pentacarbonyl[diäthylaminocarben]-Komplexes zu folgern. Kennzeichnend hierfür ist das Auftreten zweier verschiedenartiger N-Äthylgruppen, die aufgrund der solvensinduzierten Signalverschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eindeutig den E- und Z-Positionen bezüglich der C(Carben)-N-Bindung zuzuordnen sind [5]. Mit Hilfe der übrigen $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen muss dem zweiten Carbensubstituenten in Übereinstimmung mit der IR-spektroskopisch nachgewiesenen $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung die Natur eines 2-Methoxy-1-propenyl-Restes zugeschrieben werden. Die hierfür zu erwartende $^4J(\text{HH})$ -Kopplung konnte an einer Verbreiterung des olefinischen Protonensignals aufgezeigt werden. Die Halbwertsbreite

TABELLE 1

¹³C- UND ¹H-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON I UND II (REL. I. TMS IN δ ppm BEI RAUMTEMPERATUR; MULTIPLIZITÄTEN UND RELATIVE INTENSITÄTEN IN KLAMMERN)



	R _α	R _β	Kern	C(Carben)	C(CO)	=C	R _α	R _β	NCH ₂	NCH ₂ CH ₃	OCH ₃	Solvens
I	H	CH ₃	¹³ C {1H}	267.01	224.83 <i>trans</i> 218.68 <i>cis</i>	114.14 α 143.16 β	5.99 (S, 1)	17.69 48.22 E 1.62 (Q, 2) (S, 3)	55.88 Z 13.70 1.49 Z (T, 3)	14.46 13.70 1.49 Z (T, 3)	54.91 3.68 (S, 3)	Aceton-d ₆ Aceton-d ₆
			1H						3.95 E (Q, 2)	1.22 E (T, 3)		
			1H				5.58 (S, 1)	1.44 (S, 3)	3.80 Z (Q, 2)	0.98 Z (T, 3)	3.23 (S, 3)	Benzol-d ₆
									3.03 E (Q, 2)	0.57 E (T, 3)		
II	CH ₃	C ₆ H ₅	¹³ C {1H}	271.00	223.63 <i>trans</i> 217.82 <i>cis</i>	(135.72) α 141.00 β	16.40	(133.99) C(1)	54.05 Z 49.63 E	13.81 13.49	57.93	Aceton-d ₆
			1H				1.98 (S, 3)	7.20 (S, 5)	4.05 ZE (M, 3)	1.31 Z (T, 3)	3.42 (S, 3)	Chloroform-d
									3.32 E (M, 1)	1.15 E (T, 3)		
			1H				1.95 (S, 3)	7.12 (S, 5)	3.95 E (M, 1)	0.95 Z (T, 3)	3.23 (S, 3)	Benzol-d ₆
									3.50 Z (M, 2)	0.55 E (T, 3)		
									2.72 E (M, 1)			

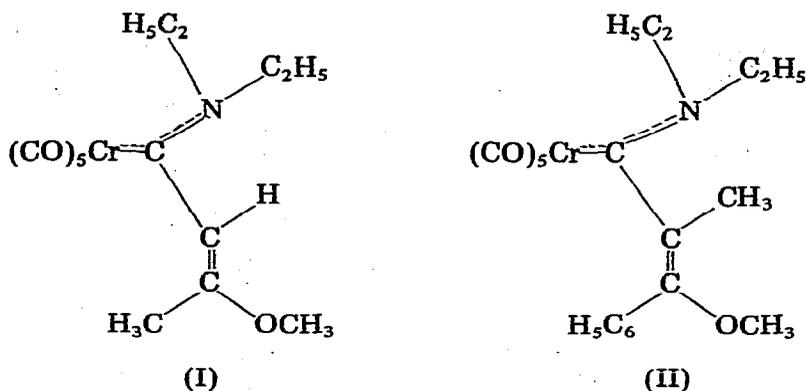


Fig. 1. Die vorgeschlagene Struktur von I und II.

dieser Resonanzlinie weist auf eine Kopplungskonstante von etwa 1.5 Hz hin, was mit einer *trans*-Stellung von Wasserstoffatom und Methylgruppe vereinbar wäre. Jedoch ist darüber aufgrund der für *E*- und *Z*-Isomere vergleichbarer Systeme ziemlich ähnlichen Werte für $^4J(\text{HH})$ -Kopplungen [6-9] noch keine endgültige Entscheidung möglich.

Die mithin für I vorgeschlagene Struktur als Pentacarbonyl[(2-methoxy-1-propenyl)diäthylaminocarben]chrom(0) (Fig. 1) wird durch die Temperaturabhängigkeit des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums erhärtet. Kühlt man eine Lösung von I in Aceton- d_6 ab, so verbreitern sich die beiden N-Methylenquartetts und spalten ab -40°C in weitgehend übereinanderliegende Multipletts auf. Die übrigen Signale bleiben, von geringfügigen Verschiebungen abgesehen, unverändert. Diese Aufspaltung von Methylenprotonensignalen beweist, dass I bevorzugt in einer chiralen Konformation vorliegt, wodurch die beiden prochiralen Gruppen diastereotop werden. Die Chiralität wird durch Drehung des Methoxypropenyl-Restes um die Carbenkohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung aus der Ligandenebene induziert. Dass eine solche Konformation gegenüber einer planaren bevorzugt wird, ist auf die sterische Hinderung zwischen der C-Methylgruppe einerseits und den vier *cis*-CO-Liganden bzw. der *E*-ständigen N-Äthylgruppe andererseits zurückzuführen. I liegt mithin als Atropisomerengemisch vor. Bereits früher konnte an Aminocarben-Komplexen eine Atropisomerie nachgewiesen werden [10].

Die NMR-spektroskopischen Befunde an II sind denen an I sehr ähnlich, so dass hierfür eine analoge Struktur anzunehmen ist (Fig. 1).

Bei der Zuordnung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale treten gewisse Schwierigkeiten auf, da insgesamt drei C-Atome des Aminocarbenliganden sp^2 -hybridisiert sind und kein Proton tragen. Die in der Tabelle 1 getroffene Zuordnung ist somit nur als versuchsweise anzusehen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen die N-Methylenprotonensignale nicht mehr die typische Quartettstruktur, sondern sie sind bereits in insgesamt vier, teilweise überlagerte Multipletts aufgespalten. Die Rotation der $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe ist also bereits bei Raumtemperatur zum Stillstand gekommen, und II liegt ebenfalls als Atropisomerengemisch vor. Beim Erwärmen einer Lösung von II in Toluol- d_8 trat Zersetzung ein. Die

deutliche Erhöhung der Rotationsbarriere bezüglich der Carbenkohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung beim Ersatz der C-Methylgruppe in I durch einen Phenylrest in II deutet eher, wie auch schon bei I, auf eine *E*-Konfiguration an der C=C-Bindung hin.

Die spektroskopisch untermauerten Strukturvorschläge für die neuen Verbindungen I und II zeigen, dass bei der Reaktion von Übergangsmetall-Carben-Komplexen mit Inaminen eine Insertion der Alkinfunktion in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung erfolgt. Besonders bemerkenswert ist dabei die hohe Stereospezifität, von der der Aufbau des olefinischen Carbensubstituenten geprägt ist.

Präparative Vorschrift

Alle Arbeiten werden mit getrockneten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln sowie unter N₂-Schutz ausgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck) wurde bei Raumtemperatur im Hochvakuum von Sauerstoff befreit und unter N₂ aufbewahrt.

Pentacarbonyl[(2-methoxy-1-propenyl)diäthylaminocarben]chrom(0) (I)

Zu einer Lösung von 1.17 g (4.68 mMol) Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]chrom(0) [11] in 10 ml Hexan tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur 0.6 ml (5.00 mMol) Diäthylaminoäthin [12]. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung unter Erwärmen nach dunkelbraun. Nach 30 min wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen, der Rückstand in 5 ml Benzol/Pentan (2/1) gelöst und an SiO₂ chromatographiert. Man eluiert mit Benzol eine orangegelbe Zone, zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und bringt das zurückbleibende Öl durch Anreiben mit wenig Hexan zur Kristallisation. Man erhält 970 mg orange Kristalle vom Schmp. 50°C (60% bez. auf (CO)₅CrC(OCH₃)CH₃). (Gef.: C, 48.60; H, 5.07; Cr, 15.24; N, 4.10; O, 27.50; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 347. CrCl₁₄H₁₇NO₆ ber.: C, 48.42; H, 4.93; Cr, 14.97; N, 4.03; O, 27.64%; Mol.-Gew. 347.3.)

Pentacarbonyl[(2-methoxy-1-methyl-2-phenyl-1-äthenyl)diäthylaminocarben]chrom(0) (II)

Eine Lösung von 2.078 g (6.66 mMol) Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) [13] in 20 ml Hexan wird bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit 0.93 ml (6.66 mMol) 1-Diäthylamino-1-propin* versetzt. Dabei tritt eine Farbaufhellung der Lösung ein, aus der nach kurzer Zeit ein gelber Feststoff ausfällt. Nach 30 min kühlt man die Lösung auf 0°C ab. Der Niederschlag wird über eine G3-Fritte abfiltriert und, wie vorstehend beschrieben, durch Chromatographie gereinigt. Man erhält 1.98 g gelbe Kristalle vom Schmp. 95°C (70% bez. auf (CO)₅CrC(OCH₃)C₆H₅). (Gef.: C, 57.09; H, 4.94; Cr, 12.39; N, 3.33; O, 22.80; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 423. CrC₂₀H₂₁NO₆ ber.: C, 56.74; H, 5.00; Cr, 12.28; N, 3.31; O, 22.67%; Mol.-Gew. 423.4.)

* Fa. Roth, Laborchemikalien, Karlsruhe.

Dank

Wir danken Herrn Prof. E.O. Fischer für seine grosszügige Unterstützung mit Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn—Bad Godesberg, sind wir für die Förderung dieser Untersuchungen sehr verbunden.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, Auf dem Weg zu Carben- und Carbin-Komplexen, Nobel-Vortrag, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 651.
- 2 K.H. Dötz, Übergangsmetall—Carben-Komplexe in der präparativen organischen Chemie, *Naturwissenschaften*, im Erscheinen.
- 3 H.G. Viehe, *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York, 1969, S. 861-912.
- 4 E.O. Fischer und A. Maasböi, *Chem. Ber.*, **100** (1967) 2445.
- 5 C.G. Kreiter, *Habilitationschrift TU München*, 1971.
- 6 J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford, Vol. II, 1966, S. 725.
- 7 M. Barbieux, N. Defay, J. Fecher und R.H. Martin, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **73** (1964) 716.
- 8 R.R. Fraser, *Can. J. Chem.*, **38** (1960) 549.
- 9 R.C. Fahey und Ch. Schubert, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** (1965) 5172.
- 10 H. Brunner, E.O. Fischer und M. Lappus, *Angew. Chem.*, **83** (1971) 1022.
- 11 R. Aumann und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, **101** (1968) 954.
- 12 J. Ficini und C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 871.
- 13 E.O. Fischer, B. Heckl, K.H. Dötz, J. Müller und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, **16** (1969) P29.