

## CARBAMOYLKOMPLEXE AUS $C(NMe_2)_4$ UND ÜBERGANGSMETALL-CARBONYLEN

WOLFGANG PETZ

*Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Lahnberge, D-355 Marburg/Lahn (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 28. Oktober 1974)

### Summary

$C(NMe_2)_4$  reacts with  $Fe(CO)_5$  and  $Ni(CO)_4$  to form carbamoyl complexes of the general formula  $[M(CO)_xCONMe_2]^- [C(NMe_2)_3]^+$  ( $M = Fe, Ni; x = 4, 3$ ). The structure of the salt-like compounds is deduced from IR and NMR spectroscopic data.

### Zusammenfassung

$C(NMe_2)_4$  reagiert mit  $Fe(CO)_5$  und  $Ni(CO)_4$  zu Carbamoylkomplexen der allgemeinen Formel  $[M(CO)_xCONMe_2]^- [C(NMe_2)_3]^+$  ( $M = Fe, Ni; x = 4, 3$ ). Die Struktur der salzartigen Verbindungen wird aus IR- und NMR-spektroskopischen Daten abgeleitet.

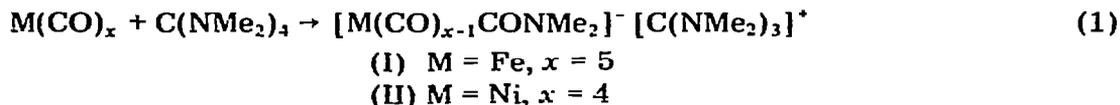
---

Eine der wichtigsten Reaktionen, die Übergangsmetallcarbonyle eingehen können, ist unter dem Namen "Basenreaktion" bekannt. Sie wird durch einen nucleophilen Angriff einer harten Base am Carbonylkohlenstoff eingeleitet. Im Gegensatz dazu liefern die sogenannten weichen Basen in der Regel substituierte Produkte unter Eliminierung von Kohlenmonoxid. Dieser Reaktionstyp führte beispielsweise zur Synthese von Carbamoylkomplexen [1-4] oder Alkali-acylcarbonylmetallaten [5] und öffnete gleichzeitig den Weg zur Chemie der Metallcarbonylcarbene [6]. Nach ähnlichem Mechanismus verläuft vermutlich die formale 1/2 Addition von Metallalkylamiden wie  $Ti(NMe_2)_4$  [7] und  $[Al(NMe_2)_3]_2$  [8,9] an Carbonyle, die als "Säure-Base-Kombinationen" direkt Liganden von carbenoider Struktur liefern.

### Ergebnisse

Eine neue Variante der Basenreaktion ergibt sich aus der Umsetzung von Tetrakis(dimethylamino)methan mit  $Fe(CO)_5$  und  $Ni(CO)_4$ . Im Gegensatz zu

den üblichen tertiären Aminen, die mit der Übergangsmetallcarbonylgruppe keine stabilen Addukte bilden können, erhält man mit  $C(NMe_2)_4$  in nahezu quantitativer Ausbeute negativ geladene Carbamoylkomplexe (Gl. 1).



Der Antrieb für eine  $NMe_2$ -Übertragung auf den Carbonylkohlenstoff dürfte die Basizität des Stickstoffs sein und die Möglichkeit des verbleibenden Rests ein resonanzstabilisiertes Kation, bekannt als Hexamethylguanidiniumion [10], auszubilden. Die Elektronenlücke des Carbeniumions wird analog zum isoelektronischen  $B(NMe_2)_3$  von den freien Elektronenpaaren der benachbarten Stickstoffatome aufgefüllt, die somit dem  $CN_3$ -Gerüst eine ebene Anordnung gestatten. Die Hexamethylguanidinium-carbamoylcarbonylmetallate sind in inerter Atmosphäre sehr stabil und in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol unlöslich; in polaren organischen Solventien wie Methylenchlorid oder Acetonitril dagegen lösen sich die Komplexe sehr gut.

Einige interessante Aspekte liefert die Darstellung der Carbamoylkomplexe. Gibt man die Ausgangskomponenten in Benzol zusammen, so bilden sich ohne Entwicklung von Kohlenmonoxid im Laufe der Reaktion zwei Schichten. Die obere besteht aus reinem Benzol, die untere ölige Phase enthält quantitativ beide Komponenten und kann leicht abgetrennt werden. Aus den relativen Intensitäten der NMR-Signale geht hervor, dass das Öl sich aus einem Mol Carbamoylkomplex und fünf Mol Benzol zusammensetzt. Über die Bindung dieser Solvatmoleküle liegen bisher noch keine konkreten Ergebnisse vor; denkbar wären lockere Charge Transfer Assoziate zwischen Benzol und dem Hexamethylguanidiniumkation.

## Spektroskopische Untersuchungen

Die NMR-Spektren der Öle und der benzol-freien Verbindungen bestehen im  $NMe_2$ -Bereich aus zwei Signalen mit den relativen Intensitäten von 3/1. Daraus kann eindeutig geschlossen werden, dass drei  $NMe_2$ -Gruppen äquivalente Positionen einnehmen müssen. Auffallend ist eine starke Lösungsmittelabhängigkeit der Protonen an der Carbamoylgruppe.

Aus den relativen Intensitäten der Signale ergibt sich die Zuordnung zum  $C(NMe_2)_3^+$ -Kation und zur  $CONMe_2$ -Gruppe des Anions. Da keine weitere Auf-

TABELLE 1

VERGLEICH DER  $^1H$ -NMR DATEN VON I UND II MIT  $CpFe(CO)_2CONMe_2$  [12]  
 $\tau$ -Werte gegen inL TMS; rel. Intens. in Klammern

Verbindung	$CONMe_2$	$C(NMe_2)_3$	Cp	Lösungsmittel
I	6.90(1)	7.52(3)		$Ol^a$
	7.43(1)	7.58(3)		$CD_3CN$
II	6.93(1)	7.44(3)		$Ol$
	7.02(6)		5.12(5)	$CHCl_3$

<sup>a</sup>Das Öl besteht aus Carbamoylkomplex und Benzol im Mol-verhältnis 1/5.

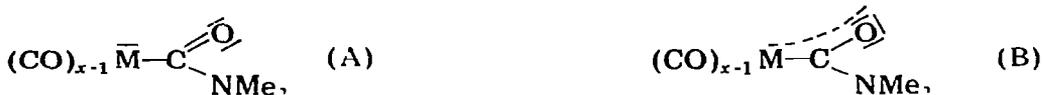
TABELLE 2

IR ABSORPTIONEN IM  $\nu(\text{CO})$ -BEREICH AUFGENOMMEN IN NUJOL ( $\text{cm}^{-1}$ ) IM VERGLEICH ZU  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CONMe}_2$  [12] UND  $\text{Li}[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{CONMe}_2]$  [11]

Verbindung	$\nu(\text{CO})^a$ CONMe <sub>2</sub>	$\nu(\text{CN}_3)$ [C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	$\nu(\text{CO})$ Metallcarbonyl
I	1518m	1600st 1578(sch)	2000m, 1890(sch) 1870st(br)
II	1550m	1600st 1578(sch)	2020m, 1970(sch) 1925st(br)
CpFe(CO) <sub>2</sub> CONMe <sub>2</sub>	1545m 1530m		2020st, 1933st
Li[Ni(CO) <sub>3</sub> CONMe <sub>2</sub> ]	1560m		2057st, 1978st 1958m
[C(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]Br		1600st 1578(sch)	

<sup>a</sup>st, stark; m, mittel; br, breit; (sch), Schulter.

spaltung beobachtet wird, sind die Methylgruppen im Gegensatz zu den Carbenkomplexen als äquivalent anzusehen. Dies schliesst eine Rotationsbarriere um die C–N-Achse und damit einen nennenswerten  $\pi$ -Doppelbindungsanteil der Carbamoylkohlenstoff–NMe<sub>2</sub>-Bindung aus. Die Grenzstrukturen A und B beschreiben wahrscheinlich die Bindungsverhältnisse am besten.



Dieses Bild lässt die Möglichkeit offen, der Bindung einen gewissen, an Carbenkomplexe erinnernden Charakter zuzuschreiben; dies kann aber wegen fehlender Kenntnisse der Atomabstände nicht entschieden werden.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen ebenfalls unsere Strukturvorstellungen. Im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich findet man drei Bandengruppen, deren Zuordnung durch Vergleich mit C(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br erleichtert wird. Die um 1520  $\text{cm}^{-1}$  erscheinende  $\nu(\text{CO})$ -Schwingung des Carbamoylliganden ist gegenüber vergleichbaren neutralen Carbamoylkomplexen deutlich langwellig verschoben. Dies kann auf eine Negativierung des Sauerstoffatoms und damit auf eine Erniedrigung des CO-Bindungsgrades hinweisen. Im Metallcarbonylbereich bestätigen Anzahl und Intensitäten der Banden weitgehend die zu erwartende C<sub>3v</sub>-Symmetrie der Fragmente. Die Signale sind relativ breit und für Metallanionen typisch zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Sämtliche Banden des C(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kations erscheinen bei beiden Komplexen mit unveränderter Lage wieder.

### Präparative Vorschrift

Die Versuche und spektroskopischen Aufnahmen wurden unter strengem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin–Elmer 457, die NMR-Spektren an einem Varian T60 Gerät registriert.

*Darstellung von  $[(CO)_4FeCONMe_2]^- [C(NMe_2)_3]^+$*

In einem Spezialstickstoffkolben mit einem im Winkel von ca. 120° zum Kolbenhals angesetzten Teflonhahn werden 4.48 g (24.0 mMol)  $C(NMe_2)_4$  in etwa 50 ml Benzol gelöst und auf 5 °C abgekühlt. Man fügt unter magnetischem Rühren 4.70 g (24.0 mMol)  $Fe(CO)_5$  hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein honigfarbenes Öl ab; die Reaktion ist nach 15 Minuten beendet. Zum vollständigen Absetzen des Öls lässt man das Reaktionsgemisch weitere 5 Minuten stehen. Die untere Schicht wird nun durch den Teflonhahn in einen zweiten Stickstoffkolben abgelassen. Man kühlt auf -78 °C ab, gibt die gleiche Volummenge Pentan hinzu und lässt langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Es bildet sich ein leicht filtrierbarer Niederschlag, der mit einer G3 Stickstofffritte abgetrennt, mit wenig Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Man erhält in 93%iger Ausbeute sehr luftempfindliche Kristalle. (Gef.: C, 43.65; H, 6.35; Fe, 14.20; N, 14.37.  $C_{14}H_{24}FeN_4O_5$  ber.: C, 43.80; H, 6.30; Fe, 14.54; N, 14.58%.)

*Darstellung von  $[(CO)_3NiCONMe_2]^- [C(NMe_2)_3]^+$*

Die Darstellung und Aufarbeitung folgt analog der oben beschriebenen Vorschrift. Die Abscheidung eines roten Öls ähnlicher Zusammensetzung zieht sich jedoch über mehrere Tage hin. Man erhält in 80%iger Ausbeute ein rotes kristallines Produkt, das sich bei Zutritt von Luftsauerstoff sofort zersetzt. (Gef.: N, 15.21; Ni, 16.45.  $C_{13}H_{24}N_4NiO_4$  ber.: N, 15.60; Ni, 16.35%.) Auf Grund der extremen Luftempfindlichkeit der Verbindung konnten bisher noch keine reproduzierbaren CH-Werte erhalten werden.

## Literatur

- 1 W.F. Edgell und B.J. Bulkin, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 4839.
- 2 R.J. Angelici, Accounts Chem. Res., 5 (1972) 335.
- 3 R.J. Angelici und R.W. Brink, Inorg. Chem., 12 (1973) 1067.
- 4 C.G. Kreiter und E.O. Fischer, XXIIIrd Int. Congr. Pure and Appl. Chem., Boston U.S.A., Vol. 6, Butterworth, London, 1971, S. 153.
- 5 E.O. Fischer und V. Kiener, J. Organometal. Chem., 23 (1970) 215.
- 6 E.O. Fischer, Pure Appl. Chem., 24 (1970) 407.
- 7 W. Petz, J. Organometal. Chem., 72 (1974) 369.
- 8 W. Petz und G. Schmid, Angew. Chem., 84 (1972) 997.
- 9 W. Petz, J. Organometal. Chem., 55 (1973) C42.
- 10 H. Lechner und F. Graf, Chem. Ber., 56 (1923) 1326.
- 11 S. Fukuoka, M. Ryang und S. Tsutsumi, J. Org. Chem., 33 (1968) 2973.
- 12 R.B. King, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 1918.