

Preliminary communication

**SYNTHESE ANIONISCHER ALKOXYCARBONYLKOMPLEXE DES
 TYPES $[(\text{CO})_4 \text{FeCOOR}] [\text{C}(\text{NMe}_2)_3]$**

WOLFGANG PETZ

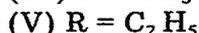
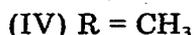
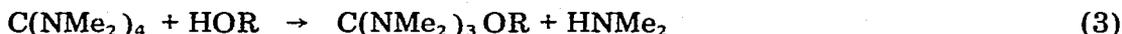
Fachbereich Chemie der Universität Marburg, 355 Marburg, Lahnberge (Deutschland)

(Eingegangen den 24. November 1975)

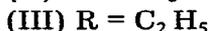
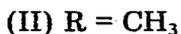
Neutrale Carbamoylkomplexe lassen sich durch Umsetzung mit Alkoholen in Alkoxy-carbonylkomplexe umwandeln [1]. Es handelt sich um Gleichgewichtsreaktionen, deren Umkehrung ebenfalls synthetisch genutzt wird [2]. Während die Esterbildung drastischere Bedingungen erfordert, verläuft die Aminierung auf Grund der grösseren Basizität des Amins bereits bei Raumtemperatur glatt ab:



Versuche, den durch Umsetzung von $\text{C}(\text{NMe}_2)_4$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [3,4] dargestellten anionischen Carbamoylkomplex $[(\text{CO})_4 \text{FeCON}(\text{CH}_3)_2]^- [\text{C}(\text{NMe}_2)_3]^+$ (I) auf gleiche Weise in Alkoxy-carbonylkomplexe überzuführen, schlugen jedoch fehl. I reagiert beispielsweise nur sehr langsam mit siedendem Methanol; dies ist nicht ganz unverständlich, da die eintretende Base gegen ein Anion "anlaufen" muss, was die Reaktivität stark beeinträchtigt. Ausserdem wird in einer Nebenreaktion vermutlich $[\text{Fe}(\text{CO})_4 \text{H}]^-$ gebildet, da im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum bei 17.5 ppm das Signal eines hydridischen Protons erscheint. Diese Schwierigkeiten lassen sich durch direkten Einsatz von $\text{C}(\text{NMe}_2)_3 \text{OR}$ umgehen. Tris(dimethylamino)alkoxymethane sind nach unseren Erfahrungen relativ einfach durch 1/1 Umsatz von $\text{C}(\text{NMe}_2)_4$ mit den entsprechenden Alkoholen darstellbar. Die bisher in der Literatur [5,6] noch nicht beschriebenen Kohlensäurederivate werden als farblose, destillierbare Öle erhalten (Gl. 3). Sie reagieren mit Eisenpentacarbonyl unter Übertragung



einer Alkoxygruppe auf den Carbonylkohlenstoff im Sinne von Gl. 4.



Reaktionsbedingungen und Aufarbeitungsmethoden sind weitgehend mit der Vorschrift für I identisch. Die neuen diamagnetischen Salze sind in polaren Lösungsmitteln wie THF und Methylenchlorid sehr gut, in unpolaren Kohlenwasserstoffen wie Benzol nicht löslich; Lösungen der Komplexe sind hellbraun und relativ stabil; die Farbintensität nimmt jedoch mit der Zeit zu.

Spektroskopische Untersuchungen

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindungen zeigt eindeutig, dass die Alkoxygruppe und nicht, wie ebenfalls denkbar, eine Dimethylaminogruppe [3, 7] übertragen wird. Neben den Signalen der Alkoxygruppen findet man für die *N*-Methyl-Protonen nur einen Peak, der für das Hexamethylguanidiniumkation charakteristisch ist. Auf Grund der grösseren Basizität würde man zunächst einen nukleophilen Angriff des Stickstoffs am Carbonylkohlenstoff erwarten; die Abspaltung des symmetrischen Kations ist vermutlich mit einem höheren Gewinn an Resonanzenergie verbunden.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigt ebenfalls den vorgeschlagenen Reaktionsablauf, da das Alkoxy-carbonylkohlenstoffsignal von II (δ 207.5 ppm) durch Fernkopplung zu 3 Methylprotonen in ein Quartet ($J(^1\text{H}_3\text{C}-\text{O}-^{13}\text{C})$) aufgespalten wird; damit ist bewiesen, dass die Methoxygruppe an einer Metallcarbonylfunktion sitzt.

TABELLE 1

IR (cm^{-1}) UND $^1\text{H-NMR}$ DATEN VON $[(\text{CO})_2\text{FeCOOR}][\text{C}(\text{NMe}_2)_3]^+$ (τ (ppm))

	$^1\text{H-NMR}^a$				IR^b
	$\text{C}(\text{NMe}_2)_3^+$	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OCH}_2-$	$-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\nu(\text{CO})$
II	7.58(s)	7.29(s)	—	—	2022m, 1930s(br), 1880s(br)
III	7.55(s)	—	6.60(q)	9.32(t)	2019m, 1920s(br), 1880s(br)

a In CD_3CN , Multiplizität in Klammern. b In Nujol; s, stark; m, mittel; (br), breit.

TABELLE 2

IR a ABSORPTIONEN DER ANIONEN VON II UND III UND VON $\text{C}(\text{NMe}_2)_3^+$ (cm^{-1})

II	1450s, 1280(sh), 1066m, 1015s(br), 922s, 765m, 735w, 674s, 622s, 530m, 500(sh), 492m, 440w
III	1450s, 1341w, 1060m, 1020s, 987s(br), 847m, 790w, 733w, 668s, 622s, 594m, 530w, 492m, 435w
$\text{C}(\text{NMe}_2)_3^+$	1404s, 1256s, 1210m, 1163s, 1142s, 1104w, 1065w 900s

a s, stark; m, mittel; w, schwach; (sh), Schulter; (br), breit.

Die IR-Spektren bestätigen ebenfalls den vorgeschlagenen Aufbau. Sie setzen sich additiv aus den Banden von $\text{C}(\text{NMe}_2)_3^+$ und des entsprechenden Anions zusammen. Im $\nu(\text{CO})$ Bereich finden sich nur Banden terminaler Gruppen, deren Lagen sich in II und III kaum voneinander unterscheiden. Dies ist verständlich, da Veränderungen an einer peripheren Gruppe weder Symmetrie noch Elektronenhaushalt des Zentralatoms wesentlich beeinflussen. Die wenig ausgeprägte, aber dennoch deutliche kurzweilige Verschiebung der A_1 -Bande von II und III gegenüber I zeigt, dass sich das Donor-

Akzeptor Verhältnis durch Einführung einer OR Gruppe etwas verschlechtert hat. Die $\nu(\text{CO})$ Schwingung der zum Übergangsmetall σ gebundenen Alkoxy-carbonylgruppe kann nicht präzise angegeben werden, da sie vermutlich in die $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_3)$ Schwingung des Kations (1610 cm^{-1}) integriert ist. Gegensatz zu vergleichbaren Guanidiniumsalzen ist diese Bande in den Spektren der Alkoxy-carbonylate stark verbreitert. An gleicher Stelle bei 1615 cm^{-1} wird im Spektrum von $\text{CpFe}(\text{CO})_2 \text{COOCH}_3$ eine intensive Bande gefunden, die eben dieser Schwingung zugeordnet wird [1].

Präparative Vorschrift

Alle präparativen Arbeiten wurden unter N_2 Schutzgas durchgeführt. Die NMR Spektren wurden an einem Varian T60 (^1H) und CFT20 (^{13}C) und die IR Spektren an einem Perkin—Elmer 457 Gerät aufgenommen.

Die Darstellung und Aufarbeitung der Alkoxy-carbonylkomplexe wird analog zur Vorschrift für I [3] durchgeführt. Das bei der Synthese von II aus der benzolischen Lösung anfallende Öl der Zusammensetzung $[(\text{CO})_4 \text{FeCOOCH}_3] [\text{C}(\text{NMe}_2)_3] \cdot 5\text{C}_6\text{H}_6$ wird zweckmässig 2× mit reinem Benzol geschüttelt, abgetrennt und dann wie beschrieben aufgearbeitet.

II: Gef.: C, 41.53; H, 5.71; N, 11.55. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{FeN}_3\text{O}_6$ ber.: C, 42.07; H, 5.70; N, 11.32%.

III: Gef.: C, 42.33; H, 5.99; N, 11.05. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{FeN}_3\text{O}_6$ ber.: C, 43.65; H, 6.02; N, 10.91%.

Literatur

- 1 R.B. King, M.B. Bisnette und A. Fronzaglia, J. Organometal. Chem., 5 (1966) 341.
- 2 R.J. Angelici, Accounts Chem. Res., 5 (1972) 335.
- 3 W. Petz, J. Organometal. Chem., 90 (1975) 223.
- 4 H. Weingarten und H. White, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 2885.
- 5 H. Perst, Oxonium Ions in Organic Chemistry, Verlag Chemie Academic Press, 1971.
- 6 R.H. DeWolfe, Organic Chemistry, Vol. 14, Academic Press, New York and London, 1970.
- 7 J. Schmetzer, J. Daub und P. Fischer, Angew. Chem., 87 (1975) 489.