

REAKTIONEN VON KOMPLEXLIGANDEN

VIII *. STEREOSELEKTIVE C—C-VERKNÜPFUNG DURCH EINSCHIEBUNG VON AMINOACETYLENEN IN MANGAN—CARBENKOHLENSTOFF-BINDUNGEN

KARL HEINZ DÖTZ * und INGRID PRUSKIL

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität, München (Deutschland)
(Eingegangen den 21. Oktober 1976)

Summary

Dicarbonyl[methoxymethyl(or -phenyl)-carbene]- and dicarbonyl[diphenyl-carbene]methyl-cyclopentadienylmanganese react with 1-diethylaminopropyne via insertion of the alkyne into the manganese—carbene bond. The IR, NMR and mass spectra of the dicarbonyl[crotonyl(or -styryl)-diethylaminocarbene]-methyl-cyclopentadienylmanganese complexes are discussed. They indicate a stereoselective formation of the C—C bonds.

Zusammenfassung

Dicarbonyl[methoxymethyl(bzw. phenyl)carben]- und Dicarbonyl[diphenyl-carben]methylcyclopentadienylmangan reagieren mit 1-Diäthylaminopropin unter Einschubung des Alkyns in die Mangan—Carbenkohlenstoff-Bindung. Die IR-, NMR- und Massenspektren der Dicarbonyl[crotonyl(bzw. styryl)diäthylaminocarben]methylcyclopentadienylmangan-Komplexe werden diskutiert. Sie weisen auf eine stereoselektive Bildung der C—C-Bindungen hin.

Metallcarbonyle reagieren mit Aminoacetylenen, wie vor kurzem berichtet [2], zu Komplextypen, wie sie zum Teil, insbesondere aus Umsetzungen von Eisencarbonyl-Verbindungen mit Arylalkinen, schon länger bekannt sind [3]. Mit Carbonyl—Carben-Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe und Aryl- oder Alkylalkinen lässt sich eine Cocyclisierung von Alkin-, Carbonyl- und Carbenfunktion erzielen [4–6], während Aminoacetylene in die Metall—Carben-Bindung addiert werden [7–9]. Im folgenden wird über das Reaktionsverhalten

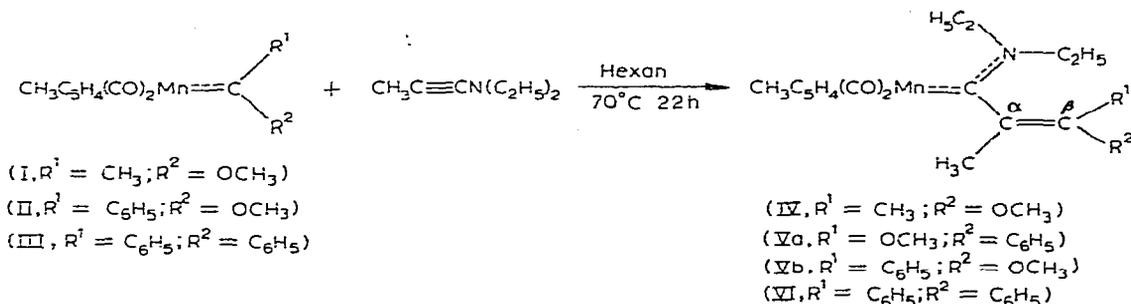
* VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

von 1-Diäthylaminopropin gegenüber Cyclopentadienyl-Carbonyl-Carben-Komplexen des Mangans berichtet.

Präparative Ergebnisse

Setzt man Methoxymethylcarben- (I), Methoxyphenylcarben- (II) und Diphenylcarbendicarbonylmethylcyclopentadienylmangan (III) in siedendem Hexan mit 1-Diäthylaminopropin um, so lässt sich IR-spektroskopisch der Verlauf einer langsamen Reaktion beobachten. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhält man rotbraune zähflüssige Reaktionsprodukte, die nach längerem Aufbewahren bei -30°C teilweise kristallisieren. Sie sind aufgrund ihrer analytischen Daten und der nachfolgend diskutierten spektroskopischen Untersuchungen als [Methoxycrotonyl(bzw. styryl)diäthylaminocarben]dicarbonylmethylcyclopentadienylmangan-Komplexe (IV–VI) charakterisiert und können als Insertionsprodukte des Inamins in die Mangan-Carbenkohlenstoff-Bindung aufgefasst werden.

Bedingt durch die C=C-Doppelbindung im Carbensubstituenten ist eine *E-Z*-Isomerie bei IV und V möglich. Sie wird auch beim Styrylcarben-Komplex V beobachtet, dessen *E*- (b) und *Z*-Isomere (a) etwa im Verhältnis 10 : 1 entstehen. Dagegen lässt sich der Crotonylcarben-Komplex IV nur in Form eines Isomers isolieren.



Die Styrylcarben-Komplexe V und VI erweisen sich unter Stickstoff als ziemlich beständig, während der Crotonylcarben-Komplex IV bei längerem Aufbewahren selbst bei -30°C merkliche Zersetzung erleidet.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionsbanden von IV–VI (Tabelle 1) sind im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen [10–12] beträchtlich nach längeren Wellen verschoben. Daraus ist ein erhöhtes Donor-Akzeptor-Verhältnis für den Crotonyl- bzw. Styrylaminocarben-Liganden zu folgern. Während jedoch für diesen Komplextyp zwei Absorptionen zu erwarten sind und auch für I–Va gefunden werden, beobachtet man bei Vb und VI jeweils zwei Bandenpaare bzw. deutlich verbreiterte Absorptionen. Verunreinigungen durch Fremdstoffen müssen aufgrund der analytischen Daten ausgeschlossen werden. Damit sind diese Befunde, ähnlich denen an Aromat-Dicarbonyl-Carben-Chrom-Komplexen [10], am besten

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN VON IV—VI (in cm^{-1})

| | $\nu(\text{C}=\text{O})^a$ | | $\nu(\text{C}=\text{C})$ |
|----|----------------------------|---------------------|--------------------------|
| | A_1 | B_1 | |
| IV | 1919s | 1859s | 1660m ^b |
| Va | 1919s | 1857s | 1625w ^c |
| Vb | 1924s | 1861s | 1625w ^b |
| | 1918s | 1858s | |
| VI | 1923s | 1860vs ^d | 1614w ^c |
| | 1919s | | |

^a In n-Hexan. ^b Kapillar. ^c KBr-Pressling. ^d Verbreitert.

mit dem Auftreten von Rotameren zu erklären. Der Carbenligand kann bezüglich der Mangan—Carbenkohlenstoff-Bindung bestimmte Vorzugsorientierungen einnehmen, die im Hinblick auf die empfindliche IR-Zeitskala eine ausreichend grosse Lebensdauer haben und aufgrund der unterschiedlichen $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Fundamentalschwingungen der Rotationsisomeren nachweisbar werden.

Die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingungsbande müsste in einem Bereich erwartet werden, der bei allen Komplexen durch intensive $\nu(\text{C}-\text{C})$ -Valenzschwingungsabsorptionen gekennzeichnet ist, und kann deshalb nicht eindeutig zugeordnet werden. Dagegen wird der Strukturvorschlag durch das Auftreten einer $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande gestützt. Entsprechend einer zunehmenden aromatischen Konjugation im Alkylsubstituenten wird diese Absorption beim Übergang von IV über V nach VI langwellig verschoben.

¹H-NMR-Spektren

Die bei Raumtemperatur aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 2) von IV—VI zeigen neben den Signalen für den Methylcyclopentadienylring und den Alkenylcarbensusstituenten die Resonanzabsorptionen zweier nichtäquivalenter *N*-Äthylgruppen, wie für Aminocarben-Komplexe aufgrund des beträchtlichen $\text{C}\equiv\text{N}$ -Doppelbindungsanteils zu erwarten ist. Die Alkenylstruktur wird bei der Verbindung IV durch das Auftreten der beiden Quartetts bei 1.58 und 1.75 ppm mit der für vicinal an einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung angeordnete Methylgruppen charakteristischen Kopplungskonstante ⁵*J*(H,H) von 1.25 Hz gesichert.

Für die *N*-Methylenprotonen beobachtet man komplexe Multipletts. Das Molekülmodell macht verständlich, dass wegen der sterischen Wechselwirkung zwischen den olefinischen Substituenten einerseits und dem Methylcyclopentadienylring bzw. der *E*-ständigen Äthylgruppe andererseits die freie Rotation des Alkenylrestes um die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{C}^\alpha$ -Bindung eingeschränkt ist. Dadurch nehmen die Moleküle bevorzugt chirale Konformationen ein, und die geminalen $\text{N}-\text{CH}_2$ -Protonen werden jeweils diastereotop. Die Verbindungen liegen mithin, ähnlich den Pentacarbonylcarben-Komplexen von Metallen der VI. Nebengruppe mit sterisch anspruchsvollen Carbenliganden [7—9,13], als Gemische von Atropisomeren vor. Die Molekülchiralität bleibt beim Erwärmen der Lösungen von IV—VI in Toluol-*d*₆ bis 130°C erhalten.

Über die Konfiguration innerhalb des Alkenylrestes ist aufgrund der vorlie-

TABELLE 2

 $^1\text{H-NMR-SPEKTREN VON IV-VI (IN ACETON-}d_6 \text{ BEI RAUMTEMPERATUR, REL. I. TMS IN } \delta \text{ ppm)}$

| | C_6H_5 | C_5H_4 | OCH_3 | NCH_2 | $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ | $=\text{CCH}_3$ | NCH_2CH_3 |
|----|------------------------|------------------------|----------------|--------------------|-----------------------------------|--|--|
| IV | — | 4.39(m,4) | 3.57(s,3) | ca. 3.25–4.80(m,4) | 1.87(s,3) | 1.58(o,3) ^a 1.75(o,3) ^a | 1.15(t,3) ^b E 1.38(t,3) ^c Z |
| Va | 7.58(m,5) | 4.42(m,4) | 3.30(s,3) | ca. 3.40–4.90(m,4) | 1.80(s,3) | 1.92(s,3) | 1.21(t,3) ^b E 1.41(t,3) ^c Z |
| Vb | 7.44(m,5) | 4.25(m,4) | 3.48(s,3) | ca. 3.20–4.75(m,4) | 1.80(s,3) | 2.00(s,3) | 1.02(t,3) ^d E 1.11(t,3) ^d Z |
| VI | 7.28(s,5) 7.47(s,5) | 4.17(m,4) | — | ca. 3.45–4.90(m,4) | 1.82(s,3) | 1.87(s,3) | 1.17(t,3) ^b E 1.25(t,3) ^c Z |

^a 5J(H,H) 1.25 Hz., ^b 3J(H,H) 7.5 Hz., ^c 3J(H,H) 7.0 Hz., ^d 3J(H,H) 7.3 Hz.

genden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren noch nicht endgültig zu entscheiden. Jedoch könnte etwa die Hochfeldverschiebung des olefinischen C—Methyl-Signals in Va relativ zu Vb auf die abschirmende Wirkung des Phenylrings auf *cis*-ständige Methylprotonen zurückgeführt werden. Trotzdem ist die in der Reaktionsgleichung getroffene Konfigurationszuordnung nur als Vorschlag anzusehen.

Massenspektren

Die Massenspektren der Alkenylaminocarben-Komplexe bestätigen Zusammensetzung und Aufbau der Verbindungen. Die Fragmentierung beginnt, durch die entsprechenden metastabilen Peaks gesichert, mit dem für Metallcarbonyl-Derivate charakteristischen sukzessiven oder synchronen Verlust der CO-Liganden [14]. Darauf folgt bei IV und V die Abspaltung des $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{MnOCH}_3$ -Bruchstücks, die zur Bildung des zumeist intensivsten Ion des Spektrums führt. Beim Zerfall von V und VI wird das intensive Ions $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{MnN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$ beobachtet, das weiter unter Verlust von Methylcyclopentadien in $[\text{MnN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4]^+$ übergeht. Daneben tritt bei allen Verbindungen mit wechselnder Intensität auch das Mangan—Carben-Bruchstück $[\text{MnC}(\text{R}^1)\text{R}^2]^+$ auf.

Die bevorzugte beziehungsweise ausschliessliche Bildung eines Stereoisomers zeigt, dass auch Carbenkomplexe des Mangans zur stereoselektiven C—C-Verknüpfung mit Aminoacetylenen geeignet sind.

Präparative Vorschrift

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz mit getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen IV—VI

Eine Lösung von 4 mmol des Carbenkomplexes I—III [11,12] in 10 ml Hexan wird tropfenweise mit 0.56 ml (4 mmol) 1-Diäthylaminopropin versetzt und 21 h unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels chromatographiert man den öligen braunen Rückstand an Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt). Mit Methylenchlorid/Pentan (1/1) lässt sich eine rotbraune Zone eluieren, die den Alkenyldiäthylaminocarben-Komplex IV—VI enthält.

TABELLE 3

AUSBEUTEN UND ANALYTISCHE DATEN VON IV—VI

| | Ausbeute (% bez. auf I—III) | Summenformel | Mol.-Masse (gef. (ber.)) | Analysewerte (gef. (ber.)) (%) | | | |
|-----------------|--------------------------------|---|------------------------------|--------------------------------|----------------|----------------|------------------|
| | | | | C | H | N | Mn |
| IV | 47 | $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{MnNO}_3$ | 359 ^a (359.34) | 60.39 (60.16) | 7.29 (7.29) | 3.77 (3.90) | 14.13 (15.29) |
| Va ^b | 7 | $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{MnNO}_3$ | 421 ^a (421.40) | 65.13 (65.55) | 6.90 (6.70) | 3.45 (3.32) | 12.83 (13.04) |
| Vb | 69 | $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{MnNO}_3$ | 421 ^a (421.40) | 65.13 (65.55) | 6.90 (6.70) | 3.45 (3.32) | 12.83 (13.04) |
| VI ^c | 52 | $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{MnNO}_2$ | 467 ^a (467.47) | 71.87 (71.93) | 6.52 (6.47) | 3.27 (3.00) | 11.60 (11.75) |

^a Massenspektrometrisch. ^b Schmp. 83°C (Zers.). ^c Schmp. 108°C (Zers.).

Das Isomerengemisch V kann anschliessend durch eine erneute sorgfältige Chromatographie bei -10°C in die Bestandteile Va und Vb getrennt werden.

Ausbeuten und analytische Daten der Verbindungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr.h.c.D.Sc.h.c. 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 K.H. Dötz, J. Organometal. Chem., 118 (1976) C13.
- 2 R.B. King und C.A. Harmon, Inorg. Chem., 15 (1976) 879.
- 3 C. Hoogzand und W. Hübel in I. Wender und P. Pino (Hrsg.), Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Interscience Publishers New York 1968.
- 4 K.H. Dötz, Angew. Chem., 87 (1975) 672; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 644.
- 5 K.H. Dötz, R. Dietz, A. v. Imhof, H. Lorenz und G. Huttner, Chem. Ber., 109 (1976) 2033.
- 6 K.H. Dötz und R. Dietz, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 7 K.H. Dötz und C.G. Kreiter, J. Organometal. Chem., 99 (1975) 309.
- 8 K.H. Dötz und C.G. Kreiter, Chem. Ber., 109 (1976) 2026.
- 9 K.H. Dötz, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 10 H.J. Beck, E.O. Fischer und C.G. Kreiter, J. Organometal. Chem., 26 (1971) C41.
- 11 Vgl. E.O. Fischer und A. Maasböi, Chem. Ber., 100 (1967) 2445.
- 12 W.A. Herrmann, Chem. Ber., 108 (1975) 486.
- 13 H. Brunner, E.O. Fischer und M. Lappus, Angew. Chem., 83 (1971) 1022; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 10 (1971) 924; H. Brunner, J. Doppelberger, E.O. Fischer und M. Lappus, J. Organometal. Chem., 112 (1976) 65.
- 14 J. Müller und J.A. Connor, Chem. Ber., 102 (1969) 1148.