

Preliminary communication

REAKTIONEN VON KOMPLEXLIGANDEN

XIII*. CARBONYL—CARBEN-KOMPLEXE ALS BIFUNKTIONELLE REAGENTIEN: ÜBERFÜHRUNG VON ALKINEN IN CYCLOBUTENONE

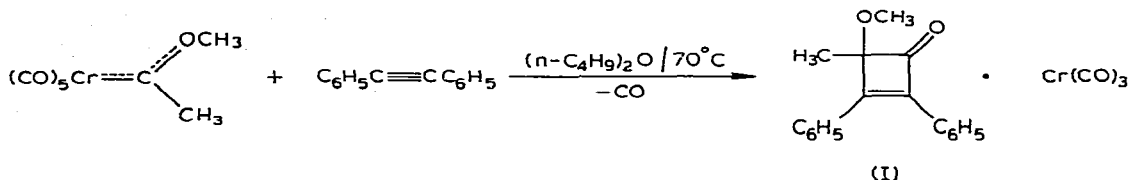
KARL HEINZ DÖTZ* und ROBERT DIETZ

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (Deutschland)

(Eingegangen den 21. Juli 1978)

Aus Pentacarbonyl(arylcarben)chrom-Komplexen und alkyl- oder aryl-substituierten Alkinen lassen sich unter Cyclisierung von Carben-, Carbonyl- und Alkin-Komponente koordinierte benzokondensierte Ringsysteme aufbauen [1, 2]. Wir bezogen in unsere Untersuchungen nun auch Komplexverbindungen ein, die keine anellierbaren Carbensubstituenten tragen, und stiessen dabei auf einen weiteren Reaktionstyp.

Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0) reagiert mit Tolan beim Erwärmen in Di-n-butyläther zum Tricarbonylkomplex I eines Substrats, das durch Analyse und spektroskopische Befunde als 1/1/1-Produkt aus Carbenligand, Carbonylligand und Alkin charakterisiert ist. Die Strukturklärung gelang insbesondere mit Hilfe des IR-Spektrums (Tabelle 1), das neben den Absorptionen des Tricarbonylmetall-Gerüsts weitere Banden bei 1750 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} aufweist, die zweifelsfrei der $\nu(\text{C}=\text{O})$ - bzw. $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung eines Cyclobutenon-Rings zuzuordnen sind [3]:

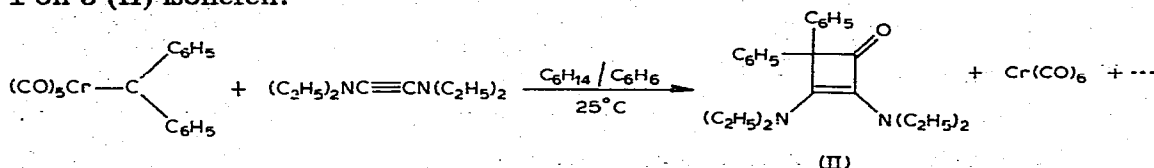


Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 1) zeigt neben den Singulets für die Methyl- und Methoxyfunktion die Resonanzen für je einen unkoordinierten und einen komplexierten Phenylring. Es erlaubt aber keine Entscheidung darüber, ob die in 1- oder die in 2-Stellung befindliche Phenylgruppe an das Tricarbonylchrom-Fragment gebunden ist.

Die Cyclobutenon-Bildung ist jedoch nicht nur auf Komplexverbindungen beschränkt, die keine anellierbaren Carbensubstituenten aufweisen. So lässt sich aus

*XII. Mitteilung siehe Ref. 1.

der Umsetzung von Pentacarbonyl(diphenylcarben)chrom(0) mit Bis(diäthylamino)acetylen als Hauptprodukt 1,2-Bis(diäthylamino)-4,4-diphenylcyclobuten-1-on-3 (II) isolieren:



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II (Tabelle 1) ist temperaturabhängig. Die Signale der bei tieferem Feld absorbierenden *N*-Methylengruppen und der bei höherem Feld erscheinenden *N*-Methylprotonen verbreitern sich in Toluol- d_8 beim Abkühlen bis zur Koaleszenztemperatur von $+7^\circ\text{C}$. Dies ist auf eine Einschränkung der freien Drehbarkeit einer Diäthylaminogruppe um die $\text{C}_{\text{Cyclobutenon}}-\text{N}$ -Bindung zurückzuführen. Nach dem Molekülmodell ist hierfür, bedingt durch die sterische Wechselwirkung mit den vicinalen Phenylringen, der $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Substituent in 1-Stellung verantwortlich.

TABELLE 1

IR- UND NMR-SPEKTLEN VON I UND II

$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$^1\text{H-NMR}$ -chemische Verschiebungen (rel. i. TMS in δ (ppm))					
		C_6H_5	$\pi\text{-C}_6\text{H}_5$	OCH_3	NCH_2	CH_3	NCH_2CH_3
I 1976 ^a 1912 ^a 1750 ^b	1580 ^b	7.70 (m, 5) ^c	6.00 (m, 5)	3.47 (s, 3)		1.72 (s, 3)	
II 1740 ^b	1585 ^b	7.39 (m, 10) ^d			3.38 (q, 4) 3.00 (q, 4)		1.12 (t, 3) 0.74 (t, 3)

^a In CS_2 (cm^{-1}). ^b KBr-Pressling (cm^{-1}). ^c Aceton- d_6 (30°C). ^d Toluol- d_8 (60°C).

Die Bildung des unkoordinierten Cyclobutenons II könnte als [2+2]-Cycloaddition des Inamins an Diphenylketen erklärt werden, das als Carbonylierungsprodukt des Carbenliganden denkbar wäre. In diesem Zusammenhang verdient der Befund Beachtung, dass bei der Zersetzung von Pentacarbonyl(diphenylcarben)chrom(0) in Lösung bei Raumtemperatur eine IR-Bande bei 2103 cm^{-1} beobachtet wird, die im Bereich einer $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Keten-Schwingung liegt. Schon früher wurde bei der Reaktion von Carbenkomplexen mit Enaminen unter CO-Druck die intermediäre Bildung von Ketenen vorgeschlagen [4].

Präparative Vorschrift

Alle Arbeiten wurden, soweit Metallkomplexe vorlagen, unter N_2 -Schutz mit getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt.

Tricarbonyl(4-methoxy-4-methyl-1,2-diphenylcyclobuten-1-on-3)chrom(0). Eine Lösung von 1.40 g (5.6 mmol) Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0) und 1.10 g (6.1 mmol) Tolan in 15 ml Di-n-butyläther wird 1 h bei 70°C gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Methylenchlorid an Kieselgel* chromatographiert. Aus einer rotbraunen Zone

*Fa. Merck, Darmstadt.

erhält man ziegelrote Kristalle von I (Schmp. 166–167°C). Ausb. 0.90 g (27% bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$). (Gef.: C, 62.82; H, 4.11; Cr, 12.89; Mol.-Masse massenspektrometrisch 400. $\text{CrC}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_5$ ber.: C, 63.00; H, 4.03; Cr, 12.99%; Mol.-Masse 400.4).

1,2-Bis(diäthylamino)-4,4-diphenylcyclobuten-1-on-3. Zu einer Lösung von 1.52 g (4.25 mmol) Pentacarbonyl(diphenylcarben)chrom(0) [5] in 20 ml Hexan/Benzol (3/1) tropft man 1.08 g (6.45 mmol) Bis(diäthylamino)acetylen [6] und rührt 30 min bei 25°C. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Nach dem Waschen der Säule mit Methylenchlorid/Pentan (1/1) eluiert man mit Äther eine rotbraune Zone, die an Kieselgel mit Benzol/Pentan (2/1) weiter gereinigt wird. Umkristallisation aus Hexan/Äther (10/1) liefert farblose Nadeln von II (Schmp. 147°C, Lit. [7]: 147°C). Ausb. 0.25 g (16% bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$). (Gef.: C, 79.41; H, 8.35; N, 7.70; Mol.-Masse massenspektrometrisch 362. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$ ber.: C, 79.52; H, 8.34; N, 7.73%; Mol.-Masse 362.5).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die grosszügige Unterstützung mit Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung dieser Arbeiten sehr verbunden.

Literatur

- 1 K.H. Dötz und R. Dietz, Chem. Ber., 111 (1978) 2517.
- 2 K.H. Dötz und R. Dietz, Chem. Ber., 110 (1977) 1555.
- 3 Methoden der Organischen Chemie (Houben—Weyl), Bd. VII/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968, S. 200.
- 4 B. Dorrer und E.O. Fischer, Chem. Ber., 107 (1974) 2683.
- 5 E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreissl, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber., 110 (1977) 656.
- 6 H.G. Viehe und M. Reinstein, Angew. Chem., 76 (1964) 537; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 3 (1964) 582.
- 7 M. Delaunois und L. Ghosez, Angew. Chem., 81 (1969) 33; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 8 (1969) 72.