

ISONITRILSYNTHESEN AM KOMPLEX

VII *. HX-ELIMINIERUNGEN AUS CARBENKOMPLEXEN DES TYP $L_nM-C(X)NHR$. ZUR UMWANDLUNG VON ARYL- IN ALKYLISOCYANIDLIGANDEN ÜBER CARBENZWISCHENSTUFEN

WOLF PETER FEHLHAMMER*, ANDREAS MAYR und GÖTZ CHRISTIAN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520
Erlangen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 14. Oktober 1980)

Summary

Reaction conditions for the conversion into isocyanide complexes of the carbene species $Cr(CO)_5\{C(NHC_6H_5)_2\}$ and $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2\{C(NHR)NHR'\}][PF_6]$ ($R = R' = C_6H_5, C_6H_{11}$; $R = C_6H_5, R' = CH_3, i-C_3H_7, C_3H_5$ (allyl), $t-C_4H_9, C_6H_{11}$) are established. $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2CNC_6H_5][PF_6]$ and $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2CNR'][PF_6]$ ($R' = i-C_3H_7, C_6H_{11}$), respectively, are formed from the asymmetrically substituted diaminocarbeneiron compounds depending on the nature of the alkyl group. Thus, isocyanide ligands can be transformed into each other at the complex, i.e., without breaking the metal to carbon bond.

$PtCl_2\{C(OC_2H_5)NHC_6H_5\}P(C_2H_5)_3$ is converted into either $PtCl_2(CO)P(C_2H_5)_3$ (with $COCl_2/N(C_2H_5)_3$) or $PtCl_2(CNC_6H_5)P(C_2H_5)_3$ (with $AlCl_3/N(C_2H_5)_3$).

Zusammenfassung

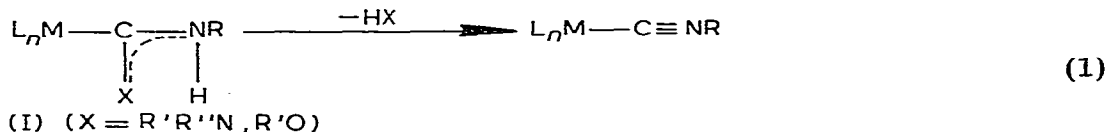
Reaktionsbedingungen für die gezielte Überführung von Carbenkomplexen wie $Cr(CO)_5\{C(NHC_6H_5)_2\}$ und $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2\{C(NHR)NHR'\}][PF_6]$ ($R = R' = C_6H_5, C_6H_{11}$; $R = C_6H_5, R' = CH_3, i-C_3H_7, C_3H_5$ (Allyl), $t-C_4H_9, C_6H_{11}$) in Isocyanidkomplexe werden ermittelt. Aus den unsymmetrischen Diaminocarbeneisen-Verbindungen entsteht je nach Alkylsubstituent $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2CNC_6H_5][PF_6]$ oder $[Fe(\eta-C_5H_5)(CO)_2CNR'][PF_6]$ ($R' = i-C_3H_7, C_6H_{11}$). Damit wird es möglich, Isocyanidliganden am Komplex, d.h. unter Erhalt der Metall-C-Bindung ineinander umzuwandeln.

* VI. Mitteilung siehe Ref. 11.

$\text{PtCl}_2 \{ \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NHC}_6\text{H}_5 \} \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bildet mit $\text{COCl}_2/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $\text{PtCl}_2(\text{CO})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, mit $\text{AlCl}_3/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ entsteht dagegen $\text{PtCl}_2(\text{CNC}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Einleitung

Zweifach Heteroatom-stabilisierte Carbenkomplexe I, die die Atomfolge $\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{R}$ enthalten, sollten sich in Umkehrung ihrer "klassischen" Bildungsweise [1] durch Eliminierung eines Amin- ($\text{R}'\text{R}''\text{NH}$) oder Alkoholmoleküls ($\text{R}'\text{OH}$) (Gl. 1) in Isocyanidkomplexe überführen lassen.



Tatsächlich wurden verschiedentlich solche Reaktionen beobachtet. So entsteht bei der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4 \{ \text{C}(\text{NHCH}_3)_2 \}$ mit Triphenylphosphan neben dem erwarteten Substitutionsprodukt $\text{Fe}(\text{CO})_3 \{ \text{C}(\text{NHCH}_3)_2 \} \text{PPh}_3$ überraschend auch der Isocyanidkomplex $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CNCH}_3)\text{PPh}_3$ [2]. Amino(thio)carben- (I, $\text{X} = \text{HS}, \text{R}'\text{S}$) bzw. Thiocarbamoylstufen (I, $\text{X} = \text{S}$), wie sie bei Isocyanidkomplexsynthesen aus koordiniertem Thiocarbonyl [3] oder Dithiocarben [4] und freiem Amin durchlaufen werden, eliminieren spontan $\text{R}'\text{SH}$ bzw. H_2S . Ähnlich glatt verläuft die $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ -Eliminierung aus den trialkylsubstituierten Diaminocarbenkomplexen $\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO}) \{ \text{C}(\text{NHR})\text{N}(\text{CH}_3)_2 \} \text{L}$ [5a]. Erst kürzlich wurde über Umwandlungen von Methyl in andere Alkylisocyanidliganden durch Erhitzen im Überschuss des betreffendenamins berichtet [5b]. Auch hier sind klar Carbenkomplexe zwischengeschaltet. Spaltung des Dicarben-Chelattrings in $(\text{OC})_4\text{Mn} \{ \text{C}(\text{NHCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NHCH}_3) \}$ unter Rückbildung des Monocarben-Isocyanidkomplexes $\text{Mn}(\text{CO})_4 \{ \text{C}(\text{NHCH}_3)_2 \} \text{CNCH}_3$ wird bereits durch Chromatographie an Kieselgel bewirkt [6]. Analoge Amineliminierungs- und -additionsprozesse liegen schliesslich der an oktaedrischen Isocyanid-Carbenkomplexen von Eisen und Ruthenium festgestellten "Mobilität des Aminsubstituenten" zugrunde [7]. In ihrer Mehrzahl kommt diesen Reaktionen allerdings kaum synthetisches Interesse zu. Für den Aufbau einer so vielseitigen und reaktionsfähigen Spezies, wie sie die CN-Dreifachbindung insbesondere in kationischen Komplexen darstellt [8,9], lohnt es sich, nach allgemeiner anwendbaren und effektiveren Methoden Ausschau zu halten. Einige solcher "Isocyanidsynthesen am Komplex", die aus ähnlichen Problemstellungen resultierten, haben wir bereits mitgeteilt. U.a. wird dabei aus Carbonylmetallat-Carbodiimid- oder -Isothiocyanat-Addukten bzw. aus Carbamoylkomplexen unter sehr milden Bedingungen formal RN^{2-} , S^{2-} oder OH^- herausgespalten [10–13]. Als Reagens hierfür hat sich Phosgen bzw. Phosgen/Triethylamin bewährt, mit dem auch die Spaltung 1,2-dialkylierter Harnstoffe in zwei Moleküle Isocyanat gelingt (Gl. 2) [14]. Letztere Reaktion lässt sich als organisches Analogon [Ersatz von O durch Metall] zur beabsichtigten Umsetzung (Gl. 1) auffassen. Es lag daher

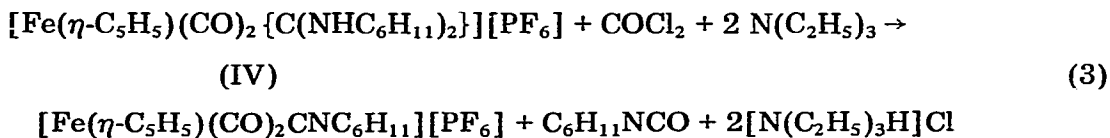


nahe, $\text{COCl}_2/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ auch für die gezielte Rückspaltung von Diaminocarbenkomplexen in koordiniertes Isocyanid und Aminkomponente einzusetzen.

Ergebnisse

1. Isocyanidkomplexe aus symmetrisch-disubstituierten Diaminocarbenkomplexen

Die Bis(phenylamino)carbenkomplexe $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2\}][\text{PF}_6]$ (II) und $\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2\}$ (III), die durch Addition von Diphenylcarbodiimid an das jeweilige Carbonylmetallat und anschließende Protonierung zugänglich sind [10], gehen bereits ohne Phosgenzusatz in die entsprechenden Phenylisocyanid-Metallkomplexe über. So spaltet die gelbe Eisenverbindung II schon beim Lösen in Ethanol Anilin ab; kurze Zeit danach kristallisiert das schwerer lösliche orangefarbene $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNC}_6\text{H}_5][\text{PF}_6]$ aus der Lösung. Beim Versuch III zu sublimieren, schlägt sich quantitativ $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-CNC}_6\text{H}_5$ am Kühlfinger nieder. Dieselbe Spezies und ihre CO-ärmeren Fragmente erscheinen erwartungsgemäss im Massenspektrum von III mit bemerkenswerter Intensität. Auch beim Behandeln von gelöstem oder festem III mit Aminen entsteht augenblicklich Pentacarbonyl(phenylisocyanid)chrom. Im Gegensatz dazu muss der *N,N'*-dialkylsubstituierte Carbenkomplex IV mit COCl_2 und überschüssigem Triethylamin in Dichlormethan mehrere Tage unter Rückfluss erhitzt werden, bis vollständige Reaktion zum Cyclohexylisocyanidkomplex eingetreten ist (Gl. 3). In siedendem Toluol gelingt jedoch die Spaltung des Carbenliganden innerhalb weniger Stunden.



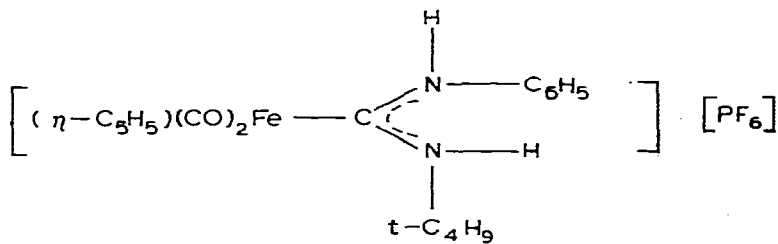
2. Isocyanidkomplexe aus gemischt aliphatisch/aromatisch-disubstituierten Diaminocarbenkomplexen. Zum Mechanismus der Aminaddition an $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNC}_6\text{H}_5]^+$

Die Carbenkomplexe $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{NHR})\text{NHC}_6\text{H}_5\}][\text{PF}_6]$ (V) (Va, R = *i*-C₃H₇; Vb, R = C₆H₁₁; Vc, R = *t*-C₄H₉; Vd, R = CH₃; Ve, R = C₃H₅ (Allyl)) lassen sich sowohl aus unsymmetrischen Carbodiimiden, Cyclopentadienyl-(dicarbonyl)ferrat(0) und Säure [11], als auch durch Addition von Alkylaminen an $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNC}_6\text{H}_5][\text{PF}_6]$ darstellen (vgl. experimenteller Teil).

Für Amineliminierungen aus V bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten: sie können zum Alkyl- oder Phenylisocyanidkomplex führen, bzw. zu einem Gemisch aus beiden, wenn Anilin und Alkylamin bzw. die betreffenden Isocyanate vergleichbare Austrittstendenzen haben. Die Umsetzung von $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{NH-}i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{NHC}_6\text{H}_5\}][\text{PF}_6]$ mit $\text{COCl}_2/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Tetrahydrofuran, deren Fortgang IR-spektroskopisch verfolgt werden kann, ist nach 30 Min. bei Raumtemperatur beendet. Die im Reaktionsprodukt im Bereich von 2000 cm^{-1} auftretenden Banden lassen sich den CO- und CN-Valenzschwingungen eines Monoisocyanidkomplexes zuordnen. ¹H-NMR-Spektrum und Elementaranalyse kennzeichnen schliesslich das Reaktionsprodukt eindeutig als

i-Propylisocyanid-Komplex $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CN-i-C}_3\text{H}_7][\text{PF}_6]$ (VIa). Während aus Dicarboxyl(cyclopentadienyl) $\{N\text{-cyclohexyl-N}'\text{-phenyl-diaminocarben}\}$ -eisen-hexafluorophosphat (Vb) ähnlich glatt und ausschliesslich ein entsprechender Cyclohexylisocyanidkomplex (VIb) entsteht, reagiert das $N\text{-Phenyl-N}'\text{-t-butyl-Derivat}$ (Vc) unter diesen Bedingungen nicht ab. Erst nach längerem Kochen unter Rückfluss in Gegenwart von $\text{COCl}_2/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ oder $[\text{Cl}_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ kann auch hier in 70% Ausbeute ein kristallines Produkt isoliert werden, das sich überraschend jedoch als Phenylisocyanidkomplex erweist.

Weitere Untersuchungen ergaben, dass schon durch blosses Erhitzen von Vc in Dichlormethan über einen Zeitraum von einigen Tagen praktisch gleiche Ausbeuten (66%) an $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNC}_6\text{H}_5](\text{CO})_2$ erzielt werden, während Va unter denselben Bedingungen völlig unverändert bleibt. Durch die Anwesenheit der sterisch äusser anspruchsvollen $t\text{-Butylgruppe}$ im Carbenliganden wird demnach nicht nur die Abspaltung von Anilin (bzw. Phenylisocyanat) blockiert, sondern gleichzeitig ein alternativer Reaktionsweg favorisiert. In diesem Zusammenhang erscheint bemerkenswert, dass $^1\text{H-NMR}$ -Messungen an Va die Anwesenheit zweier Rotamerer, bei Vc jedoch nur von einem Isomeren, vermutlich von A, ergeben haben [11]. Der Ansicht, die Richtung der



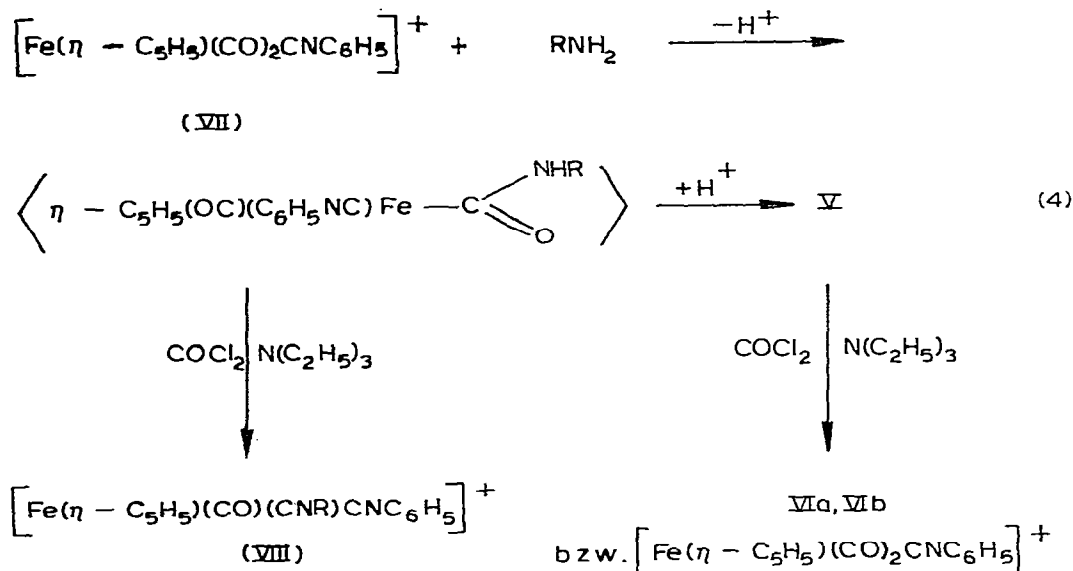
(A)

Amineliminierungen werde von der Stereochemie der Diaminocarbenkomplexe diktiert, aus Vc erfolgt klar *trans*-Eliminierung von $t\text{-BuNH}_2$, widerspricht allerdings das Reaktionsverhalten des wiederum als Rotamerengemisch vorliegenden $N\text{-Methyl-N}'\text{-phenyl-diaminocarbenkomplexes}$ Vd, der mit Phosgen wie mit Phosgeniminiumchlorid/Triethylamin schon bei 0°C ausschliesslich Dicarboxyl(cyclopentadienyl)phenylisocyanideisen-hexafluorophosphat bildet. Derselbe Komplex ist auch einziges Reaktionsprodukt der Umsetzung von Ve mit $\text{COCl}_2/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Die Alkylisocyanidkomplexe $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNR}][\text{PF}_6]$ (VIa, R = $i\text{-C}_3\text{H}_7$; VIb, R = C_6H_{11}) können auch in einer Eintopfreaktion aus $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNC}_6\text{H}_5][\text{PF}_6]$, Amin und $\text{COCl}_2/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ohne Isolierung der zunächst gebildeten Carbenkomplexe (Va, Vb) erhalten werden, wenn man Phosgen/Triethylamin erst nach ca. 1 h zur Reaktionsmischung fügt. Gibt man jedoch dieses Reagens bereits nach wenigen Minuten zu, so entstehen neben dem erwarteten Monoalkylisocyanidkomplex auch wechselnde Mengen einer Alkyl/aryldiisocyanid-Spezies, die sich durch fraktionierte Kristallisation gut abtrennen lässt.

Um diesen Befund zu erklären, nehmen wir an, dass die Bildung der Diamino-

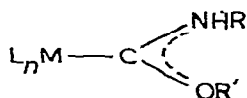
carbenkomplexe V über intermediäre Carbamoylkomplexe des Typs VII verläuft, die bei den vorherrschenden Reaktionsbedingungen leicht "dehydroxyliert" werden. Wie wir bereits früher zeigen konnten, wird dadurch im Komplex ein weiterer Isocyanidligand erzeugt [13].



Die so resultierenden Diisocyanidkomplexe VIII sind durch ihre IR(KBr)-Spektren (z.B.: 2210, 2150st ($\nu(\text{CN})$), 2018st ($\nu(\text{CO})$) (VIII, R = CH₃); 2198, 2162st ($\nu(\text{CN})$), 2035st ($\nu(\text{CO})$) cm⁻¹ (VIII, R = C₆H₁₁)) eindeutig charakterisiert [11] und als chemischer Beweis für einen Reaktionsverlauf zu werten, wie er in Gl. 4 skizziert ist und z.B. auch für die Umsetzung von [Fe(η -C₅H₅)(CO)(CNCH₃)₂]⁺ mit Methylamin diskutiert wird [15]. Im Gegensatz dazu bleibt die Reaktion von [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂CNCH₃]⁺ mit Alkylaminen auf der Stufe des Carbamoylkomplexes stehen.

3. Alternative Bildung von Carbonyl- oder Isocyanidliganden aus koordiniertem N,O-Carben

Wie im Falle der gemischt Aryl/Alkyl-disubstituierten Diaminocarbenkomplexe (vgl. 2) stellt sich auch bei Eliminierungen aus Alkoxy(amino)carbenkomplexen der Form



die Frage, welcher der beiden Carbensubstituenten durch Reaktion mit Lewisäuren aus dem Molekül entfernt werden kann, bzw. ob beide Produkte, Carbonyl- und Isocyanidkomplex, nebeneinander entstehen. Nicht von vorneherein auszuschliessen war ferner, dass ein kationischer Komplex mit carbinartigem Liganden [L_nMCOR']⁺ resultiert.

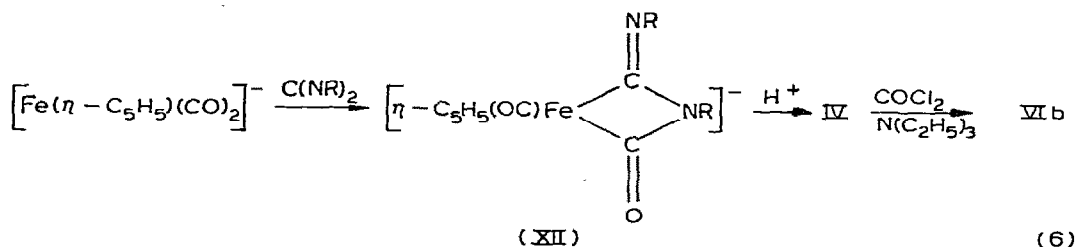
Als Ausgangsverbindung für unsere Untersuchungen wählten wir PtCl₂{C(OC₂H₅)NHC₆H₅}P(C₂H₅)₃ (IX), den ersten aus einer Isocyanid-Vorstufe syn-

$[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNCH}_3][\text{PF}_6]$ IR-spektroskopisch nachweisbar.

Erst recht eindeutig verläuft die Spaltung im Falle des deutlich unsymmetrischeren Carbenliganden in IX, wo sich überdies die Reaktionsrichtung durch Wahl der Lewissäure bequem steuern lässt: mit dem extrem oxygenophilen Aluminiumchlorid wird ebenso gezielt nur die Sauerstofffunktion aus dem Molekül entfernt, wie mit Phosgen/Triethylamin die Phenylaminogruppierung.

Amineliminierung und Carbonylkomplexbildung wurden auch bei der Umsetzung von $\text{Pt}\{\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2\}\text{Cl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ mit $\text{COCl}_2/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ beobachtet [18].

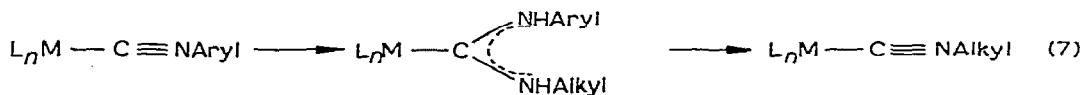
Als Synthesemethode für Isocyanide am Komplex ergänzt die hier vorgestellte Rückreaktion vom Carben- zum Isocyanidliganden die Reihe verwandter Methoden [10–13,19], über die wir bereits berichtet haben. Doch erlaubt sie darüberhinaus auch präparative Varianten, so etwa die Eintopfsynthese von Monoisocyanidkomplexen (z.B. VIb) über das Carbodiimid-Addukt XII und den Carbenkomplex IV (Gl. 6). Unterbleibt der Protonierungsschritt, werden



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$

dagegen nur Diisocyanidkomplexe erhalten [10,11] (vgl. auch 2).

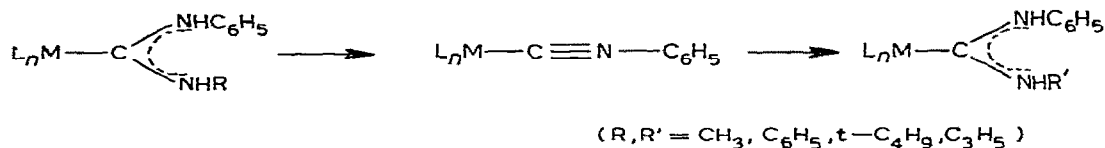
Von besonderem Interesse ist, dass die Amineliminierungsreaktionen im Zusammenwirken mit Carbenkomplexsynthesen die Möglichkeit eröffnen,



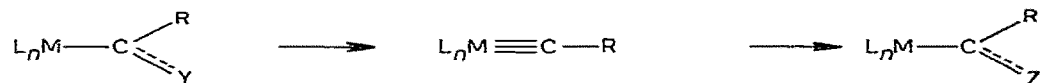
(Alkyl = $i\text{-C}_3\text{H}_7$, C_6H_{11})

gemäss Gl. 7 Arylisocyanide am Metall über die Zwischenstufe Carben in bestimmte Alkylisocyanide umzuwandeln. Bei dieser Reaktionsfolge bleibt die Metall-Kohlenstoffbindung erhalten. Ebenso unangetastet bleibt aber auch die Bindung zwischen dem Stickstoffatom und der Aryl- bzw. Alkylseitenkette, d.h. die Umwandlung Aryl- \rightarrow Alkylisocyanid erfolgt nicht über einen Substituentenaustausch ("Umalkylierung") am Cyanostickstoff. Vielmehr wird die stärkste Bindung in der MCNR-Kette, die CN-Dreifachbindung, sukzessive gelöst und gleichzeitig zur neuen Aminkomponente hin wieder aufgebaut.

Entsprechend lassen sich die Aminkomponenten in Carbenkomplexen austauschen, wobei der Reaktionsweg über koordiniertes Isocyanid führt:



Eine ähnliche Umwandlung von Carbenkomplexen ineinander (mit allerdings wesentlich grösserer Variationsbreite) wird durch die Reaktionsfolge beschrieben



(Y, Z = Heterofunktion)

ben, bei der eine hochreaktive Carbinspezies die Stelle des Isocyanidkomplexes einnimmt [20].

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Stickstoffatmosphäre in getrockneten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Phosgenlösungen wurden durch Einleiten von COCl₂ in THF bereitet; ihr Gehalt wurde durch Hydrolyse und Titration mit 0.1 M NaOH ermittelt und durch Zumischen von THF auf ca. 1 M eingestellt. [Cl₂C=N(CH₃)₂]Cl ist im Handel erhältlich und wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Registrierung der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman-IR-7 Spektrometer. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

Ausgangsverbindungen: [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂{C(NHC₆H₅)₂}] [PF₆] (II) [10], [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂{C(NH-i-C₃H₇)NHC₆H₅}] [PF₆] (Va) [11], [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂{C(NHC₆H₅)NH-t-C₄H₉}] [PF₆] (Vc) [11], [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂CNC₆H₅] [PF₆] [12] und PtCl₂{C(OC₂H₅)NHC₆H₅}P(C₂H₅)₃ (IX) [16] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

1. *Pentacarbonyl(N,N'-diphenyldiaminocarben)chrom*, Cr(CO)₅{C(NHC₆H₅)₂} (III). Die Lösungen von 2.0 g (8.4 mmol) Na₂[Cr(CO)₅] [21] in 100 ml THF und von 1.63 g (8.4 mmol) Diphenylcarbodiimid [22] werden bei -78°C zusammengegeben und 15 min gerührt. Dann tropft man eine Lösung von 1.7 mmol HCl in Diethylether zu, rührt 12 h bei Raumtemperatur und entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum. Den Rückstand löst man in 50 ml THF und filtriert durch eine Schicht Zellulose. Beim Einengen der Lösung fällt das Produkt in kristalliner Form (2.6 g, 80%) an. Umkristallisieren aus Ethanol ergibt lange grüngelbe Nadeln, die bei 139–140°C schmelzen. Analyse: Gef.: C, 55.6; H, 3.2; N, 7.4. C₁₈H₁₂CrN₂O₅ (388.30) ber.: C, 55.7; H, 3.1; N, 7.2% IR (KBr): 3428s, 3287s (ν(NH)), 1504m (ν_{as}(N⁻-C⁻-N)); (CH₂Cl₂): 2051s, 1929sst (ν(CO)) cm⁻¹. Massenspektrum: Molekülpeak und charakteristischer Zerfall.

2. *Dicarbonyl(cyclopentadienyl){N,N'-dicyclohexyldiaminocarben}eisen(II)-hexafluorophosphat*, [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂{C(NHC₆H₁₁)₂}] [PF₆] (IV). 20 mmol Na[Fe(η-C₅H₅)(CO)₂] (hergestellt aus 3.54 g (10 mmol) [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂]₂ und 1.35 ml NaK_{2.8}-Legierung in 200 ml THF) und 4.13 g (20 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid werden 3 Wochen lang bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann tropft man bei -78°C eine Lösung von 40 mmol HCl in Ether zu, zieht das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in 250 ml Wasser auf. Das Produkt wird mit einer Lösung von 3.3 g (20 mmol) NH₄PF₆ in etwas Wasser gefällt, abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 2.2 g (21%). Beim Umkristallisieren aus Aceton/Ether bilden sich acetonhaltige gelbe Blättchen, in CH₂Cl₂-

Ether entstehen lösungsmittelfreie Kristalle (F. 163°C, Zers.). Analyse: Gef.: C, 45.3; H, 5.4; N, 5.6. $C_{20}H_{29}F_6FeN_2O_2P$ (530.28) ber.: C, 45.3; H, 5.5; N, 5.3%. IR (KBr): 3412m, 3391(Sch) ($\nu(NH)$), 2052st, 1995st ($\nu(CO)$), 1549st, 1503m ($\nu_{as}(N^{\ominus}-C^{\ominus}-N)$) cm^{-1} .

3. *Dicarbonyl(cyclopentadienyl) {N-methyl, N'-phenyldiaminocarben}eisen(II)hexafluorophosphat, [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂{C(NHCH₃)NHC₆H₅}] [PF₆] (Vd).* In eine Suspension von 1.50 g (3.5 mmol) fein pulverisiertem [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂CNC₆H₅][PF₆] in 5 ml CH₂Cl₂ wird solange Methylamin eingeleitet, bis sich das Salz vollständig gelöst hat. Nach 24 h dekantiert man die Mutterlauge und wäscht die entstandenen Kristalle zweimal kurz mit wenig Methylenchlorid. Aus der mit den Waschlösungen vereinigten Mutterlauge gewinnt man durch Zugabe von Ether/Petrolether weiteres Produkt. Ausbeute: 1.48 g (92%). F. 159–160°C, Zers. Analyse: Gef.: C, 39.9; H, 3.0; N, 6.2. $C_{15}H_{15}F_6FeN_2O_2P$ (456.11) ber.: C, 39.5; H, 3.3; N, 6.1%. IR (KBr): 3441m, 3344m ($\nu(NH)$), 2053st, 2006st ($\nu(CO)$), 1549m ($\nu_{as}(N^{\ominus}-C^{\ominus}-N)$) cm^{-1} .

4. *Dicarbonyl(cyclopentadienyl) {N-cyclohexyl, N'-phenyldiaminocarben}eisen(II)-hexafluorophosphat, [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂{C(NHC₆H₁₁)NHC₆H₅}] [PF₆] (Vb).* 2.10 g (5 mmol) fein pulverisiertes [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂CNC₆H₅][PF₆] werden in 20 ml Toluol suspendiert und mit 1 ml Cyclohexylamin versetzt. Nach 24 h Rühren filtriert man den Niederschlag ab und wäscht ihn mehrmals mit Ether. Durch Umkristallisieren aus Aceton/Ether erhält man 1.50 g (57%) gelb-orange Kristalle, die bei 168°C unter Zersetzung schmelzen. Analyse: Gef.: C, 46.3; H, 4.4; N, 5.0. $C_{20}H_{23}F_6FeN_2O_2P$ (524.23) ber.: C, 45.8; H, 4.4; N, 5.3%. IR (KBr): 3409m, 3324m, 3305m ($\nu(NH)$), 2050st, 1996st ($\nu(CO)$), 1547m, 1493m ($\nu_{as}(N^{\ominus}-C^{\ominus}-N)$) cm^{-1} .

5. *Dicarbonyl(cyclopentadienyl) {N-allyl, N'-phenyldiaminocarben}eisen(II)-hexafluorophosphat, [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂{C(NHC₃H₅)NHC₆H₅}] [PF₆] (Ve).* Aus 2.30 g (5.4 mmol) [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂CNC₆H₅][PF₆] und 1 ml C₃H₅NH₂ in 50 ml CH₂Cl₂ wie unter 4. Ausbeute: 70%. Analyse: Gef.: C, 42.7; H, 4.1; N, 6.3. $C_{17}H_{17}F_6FeN_2O_2P$ (482.15) ber.: C, 42.4; H, 3.6; N, 5.8%. IR (KBr): 3390m, 3309s ($\nu(NH)$), 2035st, 1983sst ($\nu(CO)$), 1533st, 1486m ($\nu_{as}(N^{\ominus}-C^{\ominus}-N)$) cm^{-1} .

Umsetzungen

Amineliminierungen aus Diaminocarbenkomplexen

6. *Anilinabspaltung aus [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂{C(NHC₆H₅)₂}] [PF₆]: [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂CNC₆H₅][PF₆].* 0.5 g (1 mmol) [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂{C(NHC₆H₅)₂}] [PF₆] werden in 30 ml Ethanol 10 min auf 50°C erwärmt und dann auf 0°C gekühlt. Dabei kristallisieren 345 mg (81%) Produkt aus. Analyse: Gef.: C, 40.1; H, 2.2; N, 3.5. $C_{14}H_{10}F_6FeNO_2P$ (425.05) ber.: C, 39.6; H, 2.4; N, 3.3%. IR und F.: [13].

7. *Cyclohexylaminabspaltung aus [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂{C(NHC₆H₁₁)₂}] [PF₆]: [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂CNC₆H₁₁][PF₆] (VIb).* Eine Suspension von 1.33 g (2.5 mmol) [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂{C(NHC₆H₁₁)₂}] [PF₆] in 50 ml Toluol wird mit 1 ml Triethylamin versetzt. Dann wird überschüssiges Phosgen eingeleitet und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wäscht man den Rückstand mit Ether und anschliessend mehrmals mit Wasser. Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Ether ergibt 360 mg (33%) oranges [Fe(η -C₅H₅)(CO)₂CNC₆H₁₁][PF₆]. F. 128–135°C, Zers. Analyse: Gef.: C, 39.8; H, 4.4; N, 3.6. $C_{14}H_{16}F_6$

FeNO_2P (431.10) ber.: C, 39.0; H, 3.7; N, 3.3%. IR (CH_2Cl_2): 2210st ($\nu(\text{CN})$), 2079st, 2041st ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

8. *Anilinabspaltung aus* $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{NH-}i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{NHC}_6\text{H}_5\}][\text{PF}_6]$: $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CN-}i\text{-C}_3\text{H}_7][\text{PF}_6]$ (VIa). Zu einer Lösung von 2.0 g (4.1 mmol) $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{NH-}i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{NHC}_6\text{H}_5\}][\text{PF}_6]$ und 2 ml Triethylamin in 50 ml THF gibt man einen Überschuss einer ca. 1 M Lösung von Phosgen in THF, rührt 24 h bei Raumtemperatur und filtriert das ausgefallene Ammoniumsalz ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels und fraktioniertem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Ether verbleiben 530 mg (33%) Produkt in Form gelber bis orangefarbener Kristalle die bei 103°C schmelzen. Analyse: Gef.: C, 33.7; H, 3.1; N, 3.8. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{FeNO}_2\text{P}$ (391.03) ber.: C, 33.8; H, 3.1; N, 3.6%. IR (KBr): 2210st ($\nu(\text{CN})$), 2078st, 2039st ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

9. *Anilinabspaltung aus* $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})\text{NHC}_6\text{H}_5\}][\text{PF}_6]$: $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNC}_6\text{H}_{11}][\text{PF}_6]$ (VIb). Eine Lösung von 1.40 g (2.7 mmol) $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})\text{NHC}_6\text{H}_5\}][\text{PF}_6]$ in 50 ml Chloroform wird mit 1 ml $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ versetzt. Dann leitet man überschüssiges Phosgen in die Lösung, kocht 24 h unter Rückfluss und entfernt anschliessend das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Ausbeute: 1.0 g (87%). Analyse: Gef.: C, 39.9; H, 3.3; N, 3.4. Berechnete Werte, F. und IR-Daten vgl. 7.

10. *Alkylaminabspaltung aus* $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{NHR})\text{NHC}_6\text{H}_5\}][\text{PF}_6]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_5(\text{Allyl}), t\text{-C}_4\text{H}_9$): $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNC}_6\text{H}_5][\text{PF}_6]$. 5 mmol $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{NHR})\text{NHC}_6\text{H}_5\}][\text{PF}_6]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_5(\text{Allyl}), t\text{-C}_4\text{H}_9$) werden in 250 ml einer Mischung aus CH_2Cl_2 und CHCl_3 (1/1) gelöst und mit etwa der doppelten Menge $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (ca. 2 ml) versetzt. Man kühlt auf 0°C und leitet dann etwa 2 min lang einen raschen COCl_2 -Strom durch die Lösung. Anstelle von Phosgen können ebensogut 1.3 g (8 mmol) $[(\text{CH}_3)_2\text{NCCl}_2]\text{Cl}$ in 40 ml eiskaltem CH_2Cl_2 zugegeben werden. Dann lässt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und beobachtet den Reaktionsfortgang IR-spektroskopisch. Im Falle von $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$ muss zur vollständigen Umsetzung 24 h unter Rückfluss erhitzt werden. Anschliessend zieht man zur Trockne ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und kristallisiert aus Aceton/Petrolether um. Ausbeute: 70% ($\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$).

11. *Thermische Spaltung von* $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{NH-}t\text{-C}_4\text{H}_9\}][\text{PF}_6]$: $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNC}_6\text{H}_5][\text{PF}_6]$. 0.20 g (0.4 mmol) $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\{\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{NH-}t\text{-C}_4\text{H}_9\}][\text{PF}_6]$ werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und 48 h unter Rückfluss erhitzt. Aufarbeitung wie unter 10. Ausbeute: 112 mg (66%).

Eliminierungen aus Alkoxy(amino)carbenkomplexen

12. *Umsetzung von* $\text{PtCl}_2\{\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NHC}_6\text{H}_5\}\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mit $\text{COCl}_2/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: $\text{PtCl}_2(\text{CO})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (X). 0.3 g (0.56 mmol) $\text{PtCl}_2\{\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NHC}_6\text{H}_5\}\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ werden in 20 ml Chloroform suspendiert und mit 0.25 ml $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ versetzt. Durch die entstandene Lösung leitet man 2 min lang einen raschen COCl_2 -Strom, erhitzt 12 h unter Rückfluss und zieht dann im Ölpumpenvakuum zur Trockne ab. Der Rückstand wird auf einer Fritte mehrmals mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 130 mg (56%). F. 128°C (Lit. [17] 134–136°C). IR (KBr): 2100sst ($\nu(\text{CO})$) cm^{-1} .

13. *Ethanolabspaltung aus* $\text{PtCl}_2\{\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NHC}_6\text{H}_5\}\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: PtCl_2 -

$(CNC_6H_5)P(C_2H_5)_3$ (XI). Zu einer Suspension von 0.3 g (0.56 mmol) $PtCl_2\{C(OC_2H_5)NHC_6H_5\}P(C_2H_5)_3$ in 25 ml Toluol fügt man nacheinander 0.15 g $AlCl_3$ (oder $AlBr_3$) und 0.25 ml $N(C_2H_5)_3$ und erhitzt 12 h unter Rückfluss. Dann zieht man das Lösungsmittel ab, wäscht den verbliebenden Rückstand mit Wasser und trocknet im Ölpumpenvakuum. Das Produkt (Ausbeute: 170 mg (62%)) ist bereits analysenrein. Analyse: Gef.: C, 32.3; H, 4.3; N, 3.0. $C_{13}H_{20}Cl_2NPt$ (487.28) ber.: C, 32.0; H, 4.1; N, 2.9%. IR (KBr): 2181sst ($\nu(CN)$) cm^{-1} .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

1. E.M. Badley, J. Chatt, R.L. Richards und G.A. Sim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1969) 1322.
2. K. Öfele und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 529.
3. B.D. Dombek und R.J. Angelici, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7516; *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2403; F. Faraone, P. Piraino, V. Marsala und S. Sergi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 859; L. Busetto und A. Palazzi, *Inorg. Chim. Acta*, 19 (1976) 233.
4. F.B. McCormick und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1231.
5. (a) B.V. Johnson und J.E. Shade, *J. Organometal. Chem.*, 179 (1979) 357; (b) B.V. Johnson, D.P. Sturtzel und J.E. Shade, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) 89.
6. T. Sawai und R.J. Angelici, *J. Organometal. Chem.*, 80 (1974) 91.
7. D.J. Doonan und A.L. Balch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4769.
8. Vgl. z.B.: P.M. Treichel, *Advan. Organometal. Chem.*, 11 (1973) 21.
9. W.P. Fehlhammer, K. Bartel und H. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) C61.
10. W.P. Fehlhammer, A. Mayr und M. Ritter, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 641.
11. W.P. Fehlhammer, G. Christian und A. Mayr, *J. Organometal. Chem.*, 199 (1980) 87.
12. W.P. Fehlhammer und A. Mayr, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 153.
13. W.P. Fehlhammer und A. Mayr, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 757.
14. H. Ulrich und A.A.R. Sayigh, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 704.
15. R.J. Angelici, P.A. Christian, B.D. Dombek und G.A. Pfeffer, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 287.
16. E.M. Badley, J. Chatt und R.L. Richards, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 21.
17. J. Chatt, N.P. Johnson und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1662.
18. W.P. Fehlhammer und A. Mayr, unveröffentlichte Ergebnisse.
19. W.P. Fehlhammer, A. Mayr und B. Olgemöller, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 369.
20. E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 100 (1975) 59.
21. H. Behrens und R. Weber, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 291 (1957) 122; E. Lindner, H. Behrens und D. Uhlig, *Z. Naturforsch. B*, 28 (1973) 276; J.E. Ellis, S.G. Hentges, D.G. Kalina und G.P. Hagen, *J. Organometal. Chem.*, 97 (1975) 79.
22. S. Hünig, H. Lehmann und G. Grimmer, *Liebigs Ann. Chem.*, 579 (1953) 77.