

Preliminary communication

ALKENYLIERUNG VON BIS(ALKOXY)CARBEN-KOMPLEXEN DURCH INAMIN-INSERTION IN DIE CARBEN–SAUERSTOFF-BINDUNG: EIN WEG VON BISCARBEN- ZU CARBEN-VINYL-KOMPLEXEN

N. HOA TRAN HUY*, ERNST OTTO FISCHER, JÜRGEN RIEDE, ULF THEWALT und KARL HEINZ DÖTZ*

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

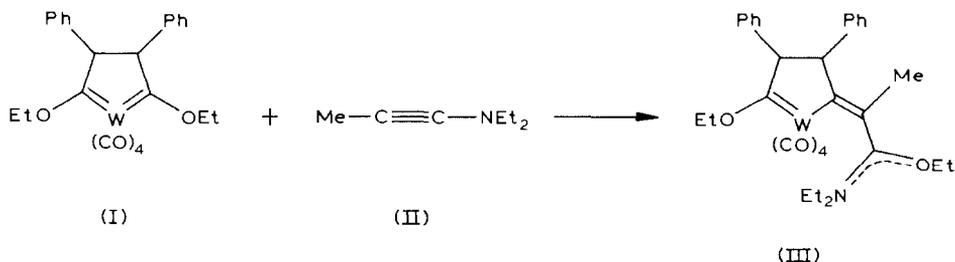
(Eingegangen den 3. Juli 1984)

Summary

1-Diethylaminopropyne reacts with *cis*-tetracarbonylbis(1,2-diphenyl-1,2-ethanediolethoxy)carbenetungsten via insertion into a carbene–oxygen bond to give a metallocyclic carbenevinyl complex.

Inamine können mit Carben-Komplexen unter Addition an Heteroatom-Carbensubstituenten [1] oder unter Einschiebung in die Metall–Carben-Bindung [2] reagieren. Ein weiterer Reaktionstyp konnte nun bei einem Chelat-Biscarben-Komplex [3] aufgezeigt werden.

Setzt man *cis*-Tetracarbonyl-bis[1,2-diphenyl-1,2-ethandiyl-bis(ethoxy)-carben]wolfram(I) mit 1-Diethylaminopropin (II) um, so erhält man eine 1/1-Verbindung III, die als das Insertionsprodukt des Inamins in eine Carben–Ethoxy-Bindung aufzufassen ist. Nach Aussage der Röntgenstrukturanalyse ist der Biscarbenligand unter Erhalt des fünfgliedrigen Metallacyclus in einen Carben-Vinyl-Chelatliganden übergeführt worden.



*Ständige Adresse: Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau Cedex (France).

Das gegenüber dem Carbenliganden erhöhte Donorvermögen des Vinyl-
liganden kommt in den $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionsfrequenzen zum Ausdruck, die beim
Additionsprodukt III gegenüber dem Biscarben-Komplex I extrem langwellig
(40–85 cm^{-1}) verschoben sind (Tab. 1). In ähnlicher Weise sind auch im ^1H -

TABELLE 1

IR- UND NMR-SPEKTREN

$\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1})										
I ^a	2030m	1955vs	1945vs	1900m						
III ^b	1990m	1885vs	1870vs	1815s						
^1H -NMR-chemische Verschiebungen (in δ , ppm)										
	C_6H_5	CH	OCH_2CH_3	NCH_2CH_3	OCH_2CH_3	NCH_2CH_3	$=\text{C}-\text{CH}_3$			
III ^c	7.46(m)	5.53(s)	5.68(a)	5.49(m,1)	3.03(tr)	2.73(tr)	3.28(s)			
	7.40(m)	5.01(s)	5.01(m)	4.65(m,1)	2.88(tr)	2.71(tr)				
	7.30(m)			4.45(m,1)						
	7.22(m)			4.15(m,1)						
^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen (in δ , ppm)										
	C_{Carben}	$\text{C}_{\text{N,O-Acetal}}$	CO	=C	C_6H_5	CH	OCH_2	NCH_2	$=\text{C}-\text{CH}_3$	CH_2CH_3
III ^d	343.2	270.8	222.5	177.5	146.3	80.4	80.0	47.8	18.7	15.0
					(C(1'))					
			211.9	122.9	141.5	60.6	69.7	43.2		14.6
					(C(1'))					
			208.9		128.5					13.4
			207.2		128.4					12.1
					126.7					
					126.1					

^a In n-Hexan. ^b In Dichlormethan. ^c In Benzol- d_6 . ^d In Aceton- d_6 (-20°C).

NMR-Spektrum von III im Vergleich zu I die einander entsprechenden Signale nach höherem Feld verschoben. Die Nichtäquivalenz der beiden *N*-Äthylgruppen weist auf einen π -Bindungsanteil der $\text{C}_{\text{Acetal}}-\text{N}$ -Bindung hin und zeigt damit eine Ladungsverschiebung von der *N,O*-Acetalfunktion in das Metallcarbonyl-Fragment an. Dadurch wird auch die im ^{13}C -NMR-Spektrum auffällige Entschirmung des Acetalkohlenstoffatoms verständlich, die bis in den Carboniumionen-Bereich geht. Gegenüber dem Carbenkohlenstoff ist das metallkoordinierte Vinylkohlenstoffatom erwartungsgemäss verstärkt abgeschirmt.

Im Massenspektrum von III wird auch bei Anwendung der Felddesorptionstechnik kein Molekülion beobachtet. Stattdessen dominiert, wie dies beim Biscarben-Komplex I auch bereits präparativ ausgenutzt wurde [4], die reduktive Eliminierung unter C–C-Verknüpfung zum Cyclobuten-Derivat, dessen Fragmentierung an der Ethoxy- und an der Diethylaminofunktion einsetzt.

Das W-Atom besitzt in III eine oktaedrische Koordination. Die vier Atome W, C(5), C(7) und C(8) des Metallacyclus (s. Fig. 1) liegen nahezu in einer Ebene (Abweichungen von der zugehörigen besten Ebene: $<0.02 \text{ \AA}$). C6 liegt mit 0.35 \AA deutlich ausserhalb dieser "Bezugsebene". Entsprechend der angeordneten molekularen Konformation und Metrik (vergl. Tabelle 2) ist C(5) als Carben-C-Atom und ist die C(8)–C(9)-Einheit als Vinylgruppe anzusehen. Die zur Vinylgruppe gehörenden Atome C(9), C(10) und C(91) weichen um weniger 0.13 \AA von der erwähnten "Bezugsebene" ab. Die im Edukt durch eine Drei-

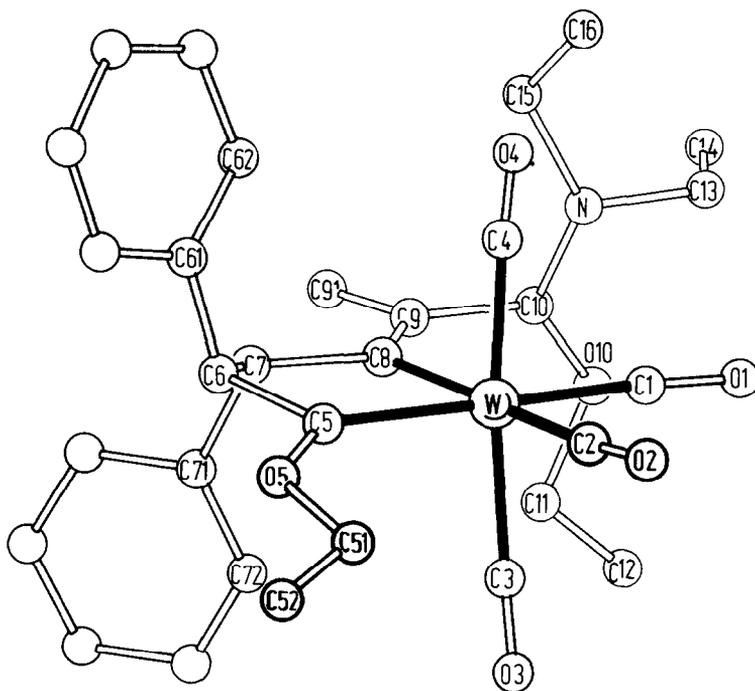


Fig. 1. Ein Molekül von III mit Atomnumerierung.

TABELLE 2

DIE WICHTIGEREN ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°)

Atome	Abstand	Atome	Winkel
W—C(1)	2.003(15)	C(5)—W—C(8)	77.1(5)
W—C(2)	2.022(17)	W—C(5)—C(6)	118.9(11)
W—C(3)	2.058(15)	W—C(5)—O(5)	135.9(10)
W—C(4)	2.097(18)	C(6)—C(5)—O(5)	105.1(11)
W—C(5)	2.145(14)	C(5)—C(6)—C(7)	109.9(11)
W—C(8)	2.275(12)	C(5)—C(6)—C(61)	108.5(12)
C(1)—O(1)	1.167(18)	C(7)—C(6)—C(61)	113.5(12)
C(2)—O(2)	1.134(21)	C(6)—C(7)—C(8)	112.2(11)
C(3)—O(3)	1.114(19)	C(6)—C(7)—C(71)	109.5(11)
C(4)—O(4)	1.122(22)	C(8)—C(7)—C(71)	112.7(11)
C(5)—O(5)	1.312(17)	W—C(8)—C(7)	115.7(8)
C(5)—C(6)	1.569(20)	W—C(8)—C(9)	130.9(10)
C(6)—C(7)	1.562(20)	C(7)—C(8)—C(9)	113.2(11)
C(6)—C(61)	1.516(20)	C(8)—C(9)—C(10)	120.9(12)
C(7)—C(8)	1.540(18)	C(8)—C(9)—C(91)	127.9(12)
C(7)—C(71)	1.537(20)	C(10)—C(9)—C(91)	111.0(12)
C(8)—C(9)	1.319(18)	C(9)—C(10)—N	119.9(14)
C(9)—C(10)	1.534(21)	C(9)—C(10)—O(10)	122.5(14)
C(9)—C(91)	1.520(20)	N—C(10)—O(10)	117.3(14)
C(10)—O(10)	1.275(20)	C(10)—N—C(13)	121.6(13)
C(10)—N	1.281(20)	C(10)—N—C(15)	123.9(13)
		C(13)—N—C(15)	114.1(12)

fachbindung verknüpften Atome sind im Produkt durch eine Einfachbindung verknüpft: $d(\text{C}(9)\text{—C}(10))$ 1.534(21) Å. Der C(10)—O(10)- und der C(10)—N-Abstand sind mit 1.275(20) bzw. 1.281(20) Å signifikant kürzer als die ent-

sprechenden Einfachbindungsabstände. Konsistent mit einem weitgehenden C=N-Doppelbindungscharakter ist auch die Beobachtung, dass C(10) und N und die unmittelbar gebundenen Atome (C(9), O(10), C(13) und C(15)) nahezu in einer Ebene liegen (maximale Abweichung von der zugehörigen besten Ebene: 0.04 Å). Diese Ebene bildet mit der obengenannten "Bezugsebene" einen Winkel von 84.9°.

Präparative Vorschrift

Alle Arbeiten werden unter N₂-Schutz mit getrockneten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt.

Eine Lösung von 0.59 g (1 mmol) *cis*-Tetracarbonyl-bis[1,2-diphenyl-1,2-ethandiyl-bis(ethoxy)carben]wolfram (I) in 5 ml Toluol wird tropfenweise mit 0.4 ml (3 mmol) 1-Diethylaminopropin (II) versetzt. Nach 15 min zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab, löst den Rückstand in 2 ml Methylenchlorid und chromatographiert an Kieselgel. Aus der braunroten Hauptzone erhält man 0.25 g braun-violette Kristalle III vom Schmp. 93–95°C. Ausb. 36% (bez. auf I). (Gef.: C, 50.96; H, 4.96; N, 1.92; O, 14.38; W, 27.57. C₃₁H₃₅NO₆W ber.: C, 53.07; H, 4.99; N, 1.99; O, 13.69; W, 26.23%. Mol.-Masse 700.85). Die nachfolgende Fraktion liefert als Nebenprodukt einen bisher noch nicht abschliessend charakterisierten Pentacarbonylwolfram-Komplex.

Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten: Orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, *a* 14.614(4), *b* 25.577(5), *c* 16.390(3) Å, *D*(ber) 1.521 g cm⁻³ für C₃₁H₃₅NO₆W mit *Z* = 8; Mo-K_α-Strahlung benutzt. Die Strukturbestimmung basiert auf 2755 unabhängigen Reflexen mit *I* > 1.96σ(*I*); Absorptionskorrektur angewandt ($\mu = 36.3 \text{ cm}^{-1}$; Ψ -Scanmethode); die C-Atome der C₂H₅- und C₆H₅-Gruppen mit isotropen, die übrigen Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. H-Atome bei *F*_C-Berechnungen berücksichtigt (teils aus ΔF -Synthesen entnommen, teils aufgrund geometrischer Überlegungen plaziert). *R* = 0.058, *R*_w = 0.048. Weitere Details zur Strukturbestimmung sowie Listen der Atomparameter und *F*-Werte sind unter der Nummer CSD 50997 beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt worden.

Dank. N.H.T.H. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Literatur

- 1 K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3597.
- 2 (a) K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 78; (b) H. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 193.
- 3 E.O. Fischer, W. Röhl, N. Hoa Tran Huy and K. Ackermann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2951.
- 4 N. Hoa Tran Huy, unveröffentlichte Ergebnisse.