

### Preliminary communication

## Aufbau von Telluroacrylamid-Komplexen aus Pentacarbonyl(diphenyltelluroketon)wolfram und Inaminen

Helmut Fischer \* und Ioannis Pashalidis

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

(Eingegangen den 8. April 1988)

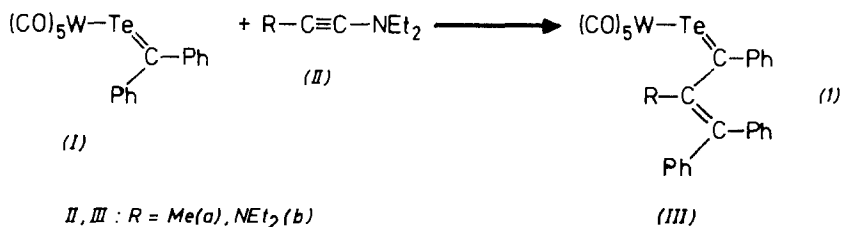
### Abstract

Pentacarbonyl(diphenyltelluroketone)tungsten,  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{Te}=\text{CPh}_2)$ , reacts with 1-diethylaminoprop-1-yne and bis(diethylamino)acetylene,  $\text{RC}\equiv\text{CNEt}_2$ , by [2 + 2]-cycloaddition and electrocyclic ring-opening to give the new telluroacrylamide complexes  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Te}=\text{C}(\text{NEt}_2)(\text{CR}=\text{CPh}_2)]$  (R = Me (IIIa),  $\text{NEt}_2$  (IIIb)). On prolonged heating, in  $\text{CO}/\text{Et}_2\text{O}$  at  $60^\circ\text{C}$ , IIIb fragments to give  $\text{W}(\text{CO})_6$ , Te, and  $\text{H}(\text{NEt}_2)\text{C}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{CHPh}_2$ .

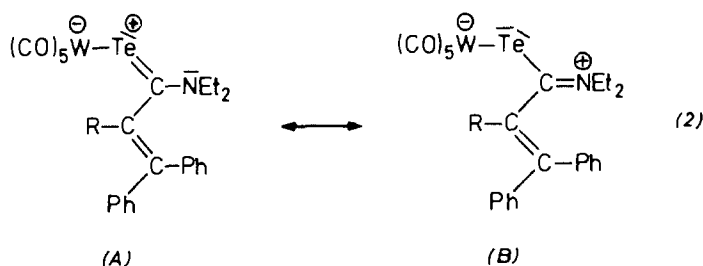
Telluroaldehyde und -ketone sind in freiem Zustand in monomerer Form nicht beständig. Sie oligomerisieren augenblicklich. Diaryltelluroketone lassen sich jedoch in der Koordinationssphäre von Wolfram aus Fragmenten aufbauen und durch Verknüpfung mit dem Metall stabilisieren [1]. Diese Telluroketon-Komplexe stellen für weitere Synthesen gut zugängliche  $\text{Te}=\text{C}$ -Quellen dar. So lassen sich durch Umsetzung von konjugierten Dienen mit Telluroketon-Komplexen wie z.B.  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Te}=\text{CPh}_2]$  (I) in einer [4 + 2]-Cycloaddition metall-koodinierte Telluracyclen erhalten [2]. Wir fanden nun, dass die Reaktion von I mit elektronenreichen Alkinen Telluroacrylamid-Komplexe ergibt. Bereits bei  $-25^\circ\text{C}$  reagiert Pentacarbonyl(diphenyltelluroketon)wolfram (I) mit 1-Diethylaminoprop-1-in (IIa) im Überschuss (Molverhältnis ca. 1/5) innerhalb weniger Sekunden unter [2 + 2]-Cycloaddition und nachfolgender elektrocyclischer Ringöffnung zum Telluroacrylamid-Komplex IIIa. Der Additionsschritt ist regiospezifisch, es wird nur das in Gl. 1 dargestellte Isomer gebildet. Der Verlauf der Umsetzung lässt sich gut anhand der Farbänderung der Lösung von Tiefblau nach Orange verfolgen. Die

\* Neue Adresse: Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1 (B.R.D.)

entsprechende Umsetzung von I mit Bis(diethylamino)acetylen (IIb) verläuft analog unter Bildung von IIIb (Gl. 1).



Die in unpolaren Lösungsmitteln wenig, in polaren dagegen sehr gut löslichen Komplexe III sind thermisch beträchtlich stabiler als I, zersetzen sich aber bei Raumtemperatur in Lösung langsam unter Tellurabspaltung. Aus dem IR-Spektrum ( $\nu(\text{CO})$  in Hexan; IIIa: 2063m, 1971w, 1934vs, 1916s  $\text{cm}^{-1}$ ; IIIb: 2059m, 1970vw, 1924vs, 1889s  $\text{cm}^{-1}$ ) folgt, dass der Telluroacrylamid-Ligand jeweils  $\eta^1$ -gebunden vorliegt. Im Vergleich zu I sind alle CO-Streckschwingungen in III stark zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Das beträchtlich höhere  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis der Telluroacrylamid-Liganden im Vergleich zu  $\text{Te}=\text{CPh}_2$  deutet darauf hin, dass die C-N-Bindung in III signifikanten Doppelbindungscharakter (entsprechend Resonanzstruktur **B** in Gl. 2) aufweist.



Diese Folgerung wird zum einen durch die Lage der C-N-Schwingung in IIIa bei  $1590 \text{ cm}^{-1}$  und zum anderen durch die NMR-spektroskopischen Ergebnissen bestätigt: die diastereotopen Methylenprotonen der Amidgruppierung spalten aufgrund der gehinderten Rotation um die C(Te)-N-Bindung in vier sich teilweise überlappende Doppelquartetts, die Methylgruppen in zwei Triplets auf. Im Gegensatz dazu beobachtet man für die  $\alpha$ -Aminogruppe in IIIb nur zwei Doppelquartetts und ein Triplett. Entsprechend weist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von III jeweils zwei Resonanzen für die Methyl- und die Methylenkohlenstoffatome des Amidsubstituenten, für die  $\alpha$ -Aminogruppe hingegen nur ein  $\text{CH}_2$ - und ein  $\text{CH}_3$ -Signal auf. Durch die Überführung des Diphenyltelluroketon- in den Telluroacrylamid-Liganden wird erwartungsgemäss die Resonanz des  $\text{Te}=\text{C}$ -Kohlenstoffatoms (231.9 in I [1]) stark hochfeldverschoben und erscheint nun bei 192.9 (IIIa) bzw. 188.7 (IIIb). Der Austausch Me/NEt<sub>2</sub> (IIIa  $\rightarrow$  IIIb) wirkt sich nur geringfügig aus. Bei deutlich höherem Feld erscheint dagegen das  $\text{Te}=\text{C}$ -Signal im Telluroharnstoff-Komplex  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Te}=\overline{\text{C}}\text{N}(\text{Et})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Et})]$  (150 ppm [3]).

In Diethylether gelöst reagiert der Komplex IIIb bei  $60^\circ\text{C}$  und 100 bar CO-Druck im Verlauf von ca. 15 Stunden unter Bildung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  und Tellurabspaltung. Die säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösung liefert in ca. 77% Ausbeute  $\text{H}(\text{NEt}_2)\text{C}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{CHPh}_2$ . Obwohl experimentell nicht belegt, ist

aufgrund der hohen Ausbeute anzunehmen, dass das Solvens als Wasserstoffquelle fungiert. Unter gleichen Bedingungen lassen sich bei den entsprechenden Thio- und Selenoacrylamid-Komplexen die jeweiligen Liganden nahezu quantitativ intakt vom Metall ablösen [4]. Freies Tellurobenzdimethylamid ist in Abwesenheit von Feuchtigkeit weitgehend beständig, in siedendem Toluol zersetzt es sich innerhalb von einer Stunde nur geringfügig [5]. Es ist daher wahrscheinlich, dass das Olefin bei der Thermolyse von IIIb unter CO nicht über intermediär gebildetes Telluroacrylamid entsteht sondern dass die Te=C-Bindung bereits im Liganden gebrochen wird.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N<sub>2</sub>-gesättigt.

*Pentacarbonyl(3,3-diphenyl-2-methyl-telluroprop-2-ensäure-N,N-diethylamid)wolfram (IIIa)*. Eine Lösung von I (durch Umsetzung von 700 mg (1.43 mmol) Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram mit 1.0 g (1.6 mmol) PPN<sup>+</sup>[TeCN]<sup>-</sup>, wie in [1] beschrieben, frisch bereitete) in Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10/1) wird bei -25 °C mit 0.2 ml (1.4 mmol) IIa versetzt. Die Farbe der Lösung verändert sich innerhalb von ca. 10 Sekunden von Tiefblau nach Orange. Anschliessend wird bei -30 °C mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Verhältnis langsam von 1/10 bis 1/1 ansteigend) an Kieselgel chromatographiert. Die orange Zone wird aufgefangen, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der orange Rückstand aus Pentan/Dichlormethan umkristallisiert. Orange Kristalle. Ausbeute 130 mg (12.5% bez. auf (CO)<sub>5</sub>W=CPh<sub>2</sub>). Fp. 60 °C; <sup>1</sup>H-NMR (Solvens und Standard: Aceton-d<sub>6</sub>, Raumtemp.): δ 0.96 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, E, <sup>3</sup>J 7.1 Hz), 1.22 (t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Z, <sup>3</sup>J 7.3 Hz), 2.25 (s, =CCH<sub>3</sub>), 3.40 und 3.90 (dq, NCH<sub>2</sub>, E, <sup>3</sup>J 7.3 Hz, <sup>2</sup>J 14 Hz), 4.25 und 4.43 (dq, NCH<sub>2</sub>, Z, <sup>3</sup>J 7.1 Hz, <sup>2</sup>J 14 Hz), 7.3–7.5 (m, Ph); <sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, Raumtemp.): δ 10.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Z) 13.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, E), 21.8 (=CCH<sub>3</sub>), 51.3 (NCH<sub>2</sub>, E), 56.3 (NCH<sub>2</sub>, Z), 128.7, 128.9, 130.1, 131.5, 138.6, 141.0 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 138.1 (C-Me), 141.5 (CPh<sub>2</sub>), 192.9 (C=Te), 199.2 (*cis*-CO, J(WC) 125.7 Hz), 202.7 (*trans*-CO, J(WC) 165 Hz); Analyse: gef. C, 42.30; H, 3.16; N, 1.82; O, 10.99. C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>TeW (728.9) ber.: C, 41.19; H, 3.18; N, 1.92; O, 10.97%.

*Pentacarbonyl(2-N,N-diethylamino-3,3-diphenyl-telluroprop-2-ensäure-N,N-diethylamid)wolfram (IIIb)*. Die Reaktion von I mit IIb erfolgt analog der mit IIa, allerdings langsamer (Reaktionszeit ca. 10 Minuten). Die Aufarbeitung und Reinigung wird entsprechend durchgeführt. Schwarze Kristalle. Ausbeute 125 mg (11% bez. auf (CO)<sub>5</sub>W=CPh<sub>2</sub>). Fp. 110 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (Solvens und Standard: Aceton-d<sub>6</sub>, Raumtemp.): δ 0.70 (t, TeCNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, E, <sup>3</sup>J 7.1 Hz), 1.13 (t, CCNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J 7.3 Hz), 1.28 (t, TeCNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Z, <sup>3</sup>J 7.1 Hz), 2.93 und 3.04 (dq, CCNCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J 7.3 Hz, <sup>2</sup>J 14 Hz), 3.06 und 3.41 (dq, TeCNCH<sub>2</sub>, E, <sup>3</sup>J 7.1 Hz, <sup>2</sup>J 14 Hz), 4.03 und 4.73 (dq, TeCNCH<sub>2</sub>, Z, <sup>3</sup>J 7.1 Hz, <sup>2</sup>J 14 Hz), 7.2–7.4 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>, Raumtemp.): δ 10.0 (TeCNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Z), 13.0 (TeNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, E), 13.5 (CCNCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 47.2 (CCNCH<sub>2</sub>), 50.9 (TeCNCH<sub>2</sub>, E), 57.7 (TeCNCH<sub>2</sub>, Z), 120.4 (CPh<sub>2</sub>), 127.8, 128.2, 129.0, 129.1, 130.9, 131.8, 142.6, 143.1 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 147.9 (C=CNEt<sub>2</sub>), 188.7 (C=Te), 199.8 (*cis*-CO, J(WC) 126 Hz), 203.4 (*trans*-CO); Analyse: gef.: C, 42.53; H, 3.96; N, 3.34; O, 10.01; C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>TeW (786.0) ber.: C, 42.79; H, 3.85; N, 3.56; O, 10.18%.

*Reaktion von IIIb mit CO*. 620 mg (0.79 mmol) IIIb in 10 ml Diethylether werden im Autoklaven bei einem CO-Druck von 100 bar 18 Stunden auf 60 °C

erwärmt. Nach Chromatographie des Reaktionsgemisches mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3/1) an Kieselgel bei -20 °C und Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum erhält man ein zähflüssiges, violettes Öl. Ausbeute: 205 mg (77% bez. auf IIIb). IR (kapillar):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1580 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>, Raumtemp.):  $\delta$  0.99 (t, 6H, <sup>3</sup>*J* 7.1 Hz), 1.14 (t, 6H, <sup>3</sup>*J* 7.1 Hz), 2.60 (m, 2H), 2.75 (m, 2H), 3.04 (dq, 2H, <sup>3</sup>*J* 7.1 Hz, <sup>2</sup>*J* 14 Hz), 3.20 (m, 1H), 3.48 (dq, 2H, <sup>3</sup>*J* 7.1 Hz, <sup>2</sup>*J* 14 Hz), 4.71 (s, 1H), 6.64 (d, 1H, *J* 7.3 Hz), 6.78 (t, 1H, *J* 7.4 Hz), 6.98 (t, 1H, *J* 7.6 Hz), 7.35 (m, 7H); <sup>13</sup>C-NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>, Raumtemp.):  $\delta$  13.8 (CH<sub>3</sub>), 15.0 (CH<sub>3</sub>), 45.3 (CH<sub>2</sub>), 67.1 (CHPh<sub>2</sub>), 116.4 und 138.0 (C=C), 121.4–152.5 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); Analyse: gef.: C, 81.55; H, 9.17; N, 8.30; C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub> (336.5) ber.: C, 82.09; H, 9.59; N, 8.32%; Mol.-Masse 336 (MS).

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

### Literatur

- 1 H. Fischer, S. Zeuner, J. Organomet. Chem., 352 (1983) C63.
- 2 H. Fischer, U. Gerbing, J. Organomet. Chem., 299 (1986) C7.
- 3 M.F. Lappert, T.R. Martin, G.M. McLaughlin, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1980) 635.
- 4 H. Fischer, A. Tiriliomis, U. Gerbing, B. Huber, G. Müller, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1987) 559.
- 5 K.A. Lerstrup, L. Hendriksen, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 1102.