

Journal of Organometallic Chemistry, 375 (1989) C47–C50
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20270PC

Preliminary communication

Reaktionen von Komplexliganden

XXXVIII *. Bisacylierung von Aminocarben-Komplexen zu 2-Azaallenyl-Komplexen

Karl Heinz Dötz *, Douglas Grotjahn und Klaus Harms

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg (Deutschland)
 (Eingegangen den 21. Juli 1989)

Abstract

The DMAP (4-*N,N*-dimethylaminopyridine) catalyzed bisacylation of pentacarbonyl(amino)carbenechromium complexes affords a high-yield access to 2-azaallenyl complexes as exemplified by $(\text{CO})_5\text{CrC}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{NC}(\text{}^i\text{Bu})(\text{O}_2\text{C}^i\text{Bu})$, the crystal structure of which has been determined by X-ray diffraction.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Carbenanellierung an niedervalenten Übergangsmetallzentren [2] untersuchen wir auch die Aktivierung von Aminocarbenliganden [1]. Eine kürzlich erschienene Mitteilung [3], wonach Pentacarbonyl-[amino(phenyl)carben]chrom (Ia) mit Pivaloylchlorid nur unvollständig zum 2-Azaallenyl-Komplex IIa acyliert wird, veranlasst uns, über eine ergebnisreiche katalysierte Variante zu berichten.

Unter DMAP (4-*N,N*-Dimethylaminopyridin)-Katalyse [4] reagiert Pentacarbonyl-[amino(*p*-Tolyl)carben]chrom [Ib] mit Pivaloylchlorid in Gegenwart von Triethylamin bei Raumtemperatur in 87%-iger Ausbeute zu IIb. Die Reaktion wird zweckmässigerweise mit je 2.2 Äquivalenten an Säurechlorid und NEt_3 sowie mit 0.1 Äquivalent DMAP durchgeführt, wobei durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische und dünnschichtchromatographische Analyse des Rohprodukts praktisch keine Nebenprodukte nachweisbar sind. Beim Versuch einer Monoacylierung von Ib mit nur einem Äquivalent an Säurechlorid werden ein Gemisch von Ib und IIb sowie Spuren einer dunkelroten Verbindung erhalten, der aufgrund von IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [5*] die Struktur des Acylaminocarben-Chelat-Komplexes III zugeschrieben wird.

* XXXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Einheit praktisch linear; ebenso sind die beiden C–N-Bindungslängen im wesentlichen gleich, was auf eine 2-Azaallenyl-Grenzstruktur hinweist. In Einklang damit stehen die von den Atomen O1–C8–C14 und Cr–C1–C2 gebildeten Ebenen mit einem Winkel von $81.1(5)^\circ$ nahezu aufeinander senkrecht. In den unterschiedlichen Metall–CO-Bindungslängen kommt das Donorvermögen des NCR^2R^3 -Fragments zum Ausdruck (*trans*-Effekt) [13]: Der gemittelte Cr–CO (*cis*)-Abstand beträgt 1.879 \AA , während die Cr–CO (*trans*)-Bindung auf $1.836(4) \text{ \AA}$ verkürzt ist.

Präparative Vorschrift

*Pentacarbonyl(3-^tbutyl-3-pivaloyloxy-1-*p*-tolyl-2-azaallenyl)chrom (IIb).* Eine Lösung von 485 mg (1.56 mmol) Pentacarbonyl[amino(*p*-tolyl)carben]chrom (Ib) in 10 ml Tetrahydrofuran wird mit 425 μl (3.45 mmol) Pivaloylchlorid und 480 μl (3.44 mmol) Triethylamin sowie nach 15 min mit 23 mg (0.19 mmol) DMAP versetzt. Nach dünnstichtchromatographischer Kontrolle (SiO_2 , Methylenchlorid/Petrolether 1/1) ist die Reaktion nach 2 h vollständig. Man verdünnt mit 10 ml Petrolether, wäscht die Lösung mit jeweils 10 ml wässriger KH_2PO_4 - und NaHCO_3 -Lösung und trocknet über MgSO_4 . Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Ether/Petrolether liefert orangefarbene Kristalle. Ausb. 648 mg (87% bez. auf Ib). (Gef.: C, 57.35; H, 5.12; N, 3.04; Molmasse massenspektrometrisch (EIMS) 479 (M^+ , 6.4%). $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{CrNO}_7$ ber.: C, 57.62; H, 5.26; N, 2.92%; Molmasse 479.45). IR (KBr): 2053(m), 1903(s), 1756(m), 1603(m) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): 7.60 (d, 2, $^3J(\text{H,H})$ 8.2 Hz), 6.77 (d, 2, $^3J(\text{H,H})$ 8.2 Hz), 1.82 (s, 3), 0.94 (s, 9), 0.92 (s, 9). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75.5 MHz): 246.13 (Cr=C), 224.30 und 218.10 ($\text{Cr}(\text{CO})_5$), 173.31 (C=O), 142.52, 140.69 und 138.78 (C), 129.50 (CH), 39.78 und 37.35 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.60 und 26.55 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 21.10 (Ar- CH_3).

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. D.G. dankt der National Science Foundation für ein Stipendium.

Literatur

- 1 K.H. Dötz, D. Grotjahn und K. Harms, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 Übersicht: K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587.
- 3 R. Aumann, S. Althaus, C. Krüger und P. Betz, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 357.
- 4 G. Höfle, W. Steglich und H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 569.
- 5 IR (CH_2Cl_2): 2012 (m), 1925 (vs), 1855 (s) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): 9.50 (s, br, 1 NH), 7.52 (d, 2), 6.90 (d, 2), 1.96 (s, 3), 0.56 (s, 9).
- 6 L. Knauss und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3744.
- 7 K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3597.
- 8 H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3412.
- 9 D.C. Yang, V. Dragisich, W.D. Wulff und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 307.
- 10 F. Seitz, H. Fischer und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 87.
- 11 Kristallographische Daten für IIb, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{CrNO}_7$, $M = 479.45$: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a 11.093(2), b 11.474(1), c 19.574(3) Å , β 93.63(1)°, $Z = 4$, D_{ber} 1.281 g cm^{-3} , $\mu(\text{Cu-K}\alpha)$ 41.7 cm^{-1} . Messung auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, λ 1.5418 Å , Graphitmonochromator, Raumtemperatur); 3848 gemessene Reflexe, davon 2727 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.015$), 2314 mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ wurden als beobachtet angesehen. Lösung mit direkten Methoden [12a], Verfeinerung [12b] zu $R = 0.051$, $wR = 0.034$ ($w = 1/\sigma^2$), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren auf berechneten Lagen, 296 Parameter.

- Empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [12c]. Eine t-Butylgruppe (C10–C13) ist zweifach ungeordnet. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-Vax II durchgeführt [12d–f].
- 12 (a) G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen 1986; (b) G.M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976; (c) N. Walker und D. Stuart, *Acta Cryst. A*, 39 (1983) 158; (d) A.L. Spek, Platon 88, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structure, Utrecht 1988; (e) E. Keller, SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg 1988; (f) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie/Physik/Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD320015, der Autoren und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 - 13 U. Schubert in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.