

DIE THERMISCHE REAKTION VON $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeNa}$ MIT BENZIMIDCHLORIDEN $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cl})\text{C}=\text{NR}$

HENRI BRUNNER, GUNDELINDE KERKIEN und JOACHIM WACHTER *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31, D-8400
Regensburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 3. August 1981)

Summary

$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeNa}$ reacts with the benzimide chlorides $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cl})\text{C}=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_6\text{H}_5$) in boiling THF to give the η^1 -iminoacyl complexes $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}[\eta^1\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NR}]$. Alternatively, the new Fe complexes $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{FeC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCH}_3]\text{PF}_6$ (IV) and $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCH}_3]\text{PF}_6$ (V) are formed under the same conditions, if $\text{R} = \text{CH}_3$. Hydrolysis of the C—N single bond of the ligand in V, not stabilized by a chelate effect as in IV, results in the formation of $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NHCH}_3]\text{PF}_6$ (VII). Reaction of $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeNa}$ with *N*-benzylbenzimid chloride yields $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ as the only isolated product.

Zusammenfassung

$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeNa}$ reagiert mit den Benzimidchloriden $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cl})\text{C}=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}_6\text{H}_5$) in siedendem THF zu η^1 -Iminoacylkomplexen, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}(\eta^1\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NR})$. Die neuen Fe-Komplexe $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{FeC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCH}_3]\text{PF}_6$ (IV) und $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NCH}_3]\text{PF}_6$ (V) entstehen dagegen unter den gleichen Bedingungen, wenn $\text{R} = \text{CH}_3$. Hydrolyse der C—N-Einfachbindung des Liganden in V, der nicht durch einen Chelateffekt wie in IV stabilisiert ist, führt zur Bildung von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NHCH}_3]\text{PF}_6$ (VII). Die Reaktion von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeNa}$ mit *N*-Benzylbenzimidchlorid ergibt $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ als einziges isolierbares Produkt.

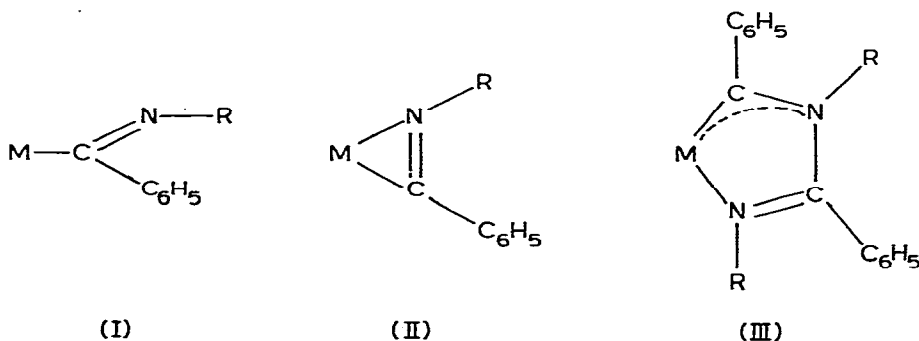
Einleitung

Über die Synthese von Übergangsmetallkomplexen, die Iminoacylliganden enthalten, wird zunehmend berichtet. Sieht man von der Verwendung isocyanidhaltiger Komplexe als Vorstufen [1–3] und der oxidativen Addition von Imidchloriden an Metallkomplexe [4] ab, so hat sich als universell einsetzbare Me-

thode die Reaktion von Carbonylmetallat-Anionen mit Benzimidchloriden, $C_6H_5(Cl)C=NR$, bewährt. Unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) werden dabei η^1 - bzw. η^2 -Iminoacylkomplexe I bzw. II (Schema 1) gebildet [5,6]. Der Einbau von Acylgruppen in Imidoylkomplexe bewirkt eine Destabilisierung derselben, die sich zur Synthese von z.B. α -Aminosäuren nutzen lässt [7].

Eine Sonderstellung nimmt *N*-Methylbenzimidchlorid ein, das mit $(CO)_4CoNa$ [5] bzw. $C_5H_5(CO)_3MoNa$ [8] zu cyclischen *N*-Imidoylaminocarbenkomplexen vom Typ III (Schema 1) reagiert. Die Reaktionsführung erfolgt hierbei in Abweichung zur Darstellung der η^1 -Komplexe bei höheren Temperaturen, z.B. in siedendem THF. Im folgenden wird über die Ausdehnung dieser Reaktion auf das stark nukleophile $C_5H_5(CO)_2FeNa$ [9] berichtet, wobei auch Benzimidchloride mit den Resten $R = CH(CH_3)_2$, $CH_2C_6H_5$ und C_6H_5 Verwendung finden.

SCHEMA 1



Präparative Ergebnisse

Unter einheitlichen Bedingungen wurden jeweils die entsprechenden Imidchloride mit $C_5H_5(CO)_2FeNa$ im Molverhältnis 2/1 in THF ($60^\circ C$) umgesetzt. Dabei zeigte sich bereits bei der Aufarbeitung die Bildung von Produkten verschiedenster Natur in Abhängigkeit vom am Iminostickstoff befindlichen Substituenten.

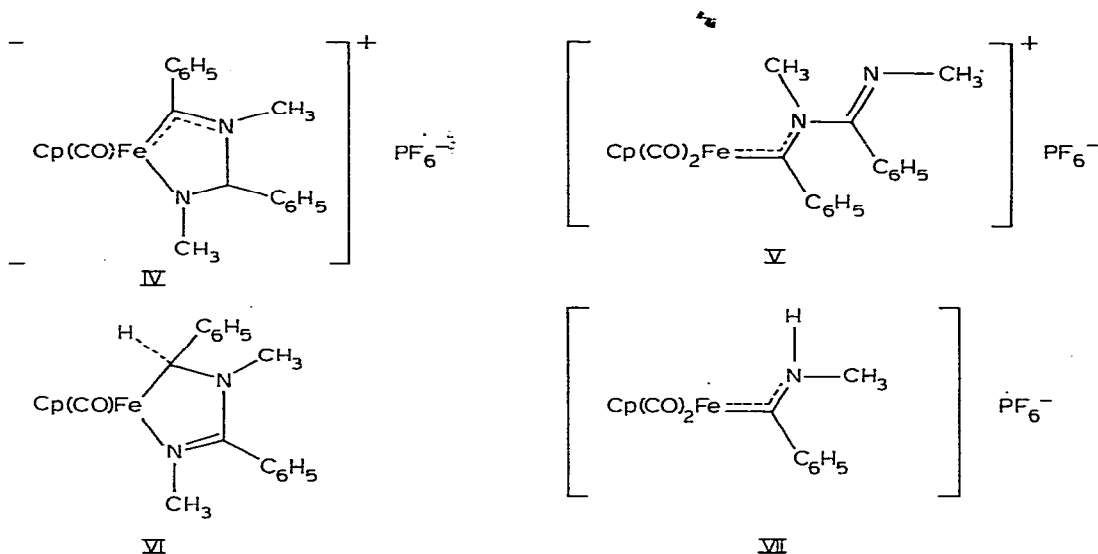
Umsetzung mit *N*-Methylbenzimidchlorid

Aus der bei $60^\circ C$ durchgeführten Reaktion lassen sich als Hauptprodukte die Bisimidoylkomplexsalze IV und V isolieren (Schema 2). Als Nebenprodukte können $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ und in geringen Mengen ein durch Hydridaddition an den Carbenkohlenstoff von IV gebildeter Neutralkomplex VI [10] nachgewiesen werden.

Die Umsetzung lässt sich durch die Temperatur steuern: Während bei $40^\circ C$ fast ausschliesslich das gelbe Produkt V entsteht, erhält man bei $65^\circ C$ nur den dunkelrotbraunen Komplex IV.

Die beiden Hauptprodukte sind im festen Zustand stabil, was auch für die Lösungen von IV z.B. in Aceton gilt. V erleidet dagegen, über längere Zeit in Lösung aufbewahrt, hydrolytische Spaltung durch Feuchtigkeitsspuren an der

SCHEMA 2



$\text{Cp}(\text{CO})\text{Fe}$ -N-Einfachbindung. Der dabei gebildete Komplex VII entspricht im Typ auf unabhängigem Wege synthetisierten $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Aminocarbenkomplexen, was sich durch Vergleich seiner spektroskopischen Daten beweisen lässt [11]. V und VI entsprechen der für Bisimidoylkomplexe geforderten analytischen Zusammensetzung, die auch durch die Massenspektren gesichert ist. Die durch Felddesorption aus den auf 0°C gekühlten Acetonlösungen gewonnenen Molekülpeaks stimmen mit den für die Kationen von IV bzw. V berechneten Werten überein.

Eine einfache Unterscheidung von IV und V gelingt mit Hilfe der IR-Spektren (KBr). So enthält IV nur eine CO-Schwingung bei 2000 cm^{-1} im Gegensatz zu zwei Banden bei 2068 und 2100 cm^{-1} in V. Das unterschiedliche Koordinationsverhalten des Bisimidoylliganden drückt sich in seinen $\nu(\text{C}-\text{N})$ -Schwingungen aus. Im Chelatkomplex IV lässt sich nur eine, für eine koordinierte Aminogruppierung typische Schwingung bei 1634 cm^{-1} erkennen. Für den offenkettigen Komplex V liegt die vergleichbare, allerdings nicht koordinierte Gruppe mit 1664 cm^{-1} deutlich höher. Eine zusätzliche Bande bei 1517 cm^{-1} ist typisch für die heteroatomstabilisierte Carbeneinheit am Metall. Als ergänzende Strukturinformation dienen die intensiven Banden bei 837 bzw. 827 cm^{-1} des PF_6^- -Anions.

In Übereinstimmung mit einer Dimerisierung des Imidoylliganden enthalten die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) der Komplexe IV und V je ein Singulett für die C_5H_5 -Protonen und je zwei Singuletts für die chemisch nicht äquivalenten CH_3 -Gruppen. Obwohl in beiden Verbindungen die gleichen Strukturelemente vorliegen, sind die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der N- CH_3 -Gruppen beträchtlich. Während der N-Imidoylcarbenligand in IV aufgrund einer Chelatisierung einzig in einer all-*cis*-Konformation vorliegen kann, sind für den gleichen Liganden in V mehrere, sogar bei Raumtemperatur stabile Konformationsisomere denkbar. Die Rotation um die Fe-C-N-Bindung sollte

TABELLE 1
 NMR-PARAMETER DER KOMPLEXE IV UND V (δ -Werte i-TMS in Aceton-*d*₆-Lösung)

	¹ H-NMR ^a		¹³ C-NMR ^b						
	N-CH ₃	C ₃ H ₅	C ₆ H ₅	N-CH ₃	C ₃ H ₅	C ₆ H ₅	N-C-N	C-O	Fe-C-N
IV	3.38, 3.43	4.96	m7,51	41.8, 48.8	87.6	124.2-132.1, 148.0	171.3	213.2	292.9
V	3.38, 4.23	5.67	m7,47	39.7, 48.3	88.7	120.4-132.6, 150.4	c	210.9	c

^a Alle Signale sind Singulettis mit Ausnahme von m = Multipletts mit angegebeneem Schwerpunkt. ^b Unter Zusatz von Cr(acac)₃, 0.06 M, breitbandentkoppelt, Gerät Bruker WH 90, Messstemperatur 20°C für IV und 0°C für V. ^c Nicht beobachtet.

enso wie in neutralen $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -aminocarbenkomplexen [12] stark gehindert sind. Gleiches gilt auch für die C=N-Bindung, wenn man sie als Teil eines Aminsystems auffasst [13]. Da jedoch nur ein Satz von Signalen beobachtet wird, schliessen wir auf eine bevorzugte Orientierung des Aminocarbenanteils.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von IV weist neben zwei verschiedenen Resonanzsignalen für die N-CH₃-Gruppen jeweils ein Singulett für den CO-, den Carben- und den zwischen den beiden Stickstoffatomen eingelagerten Kohlenstoff auf. Im Komplex V konnten alle erwarteten Resonanzsignale mit Ausnahme derjenigen für die Carben- und N-C-N-Kohlenstoffatome gefunden werden, was auf die gegenüber IV beträchtlich verminderte Löslichkeit zurückzuführen ist.

Die Reaktion mit N-Isopropyl-, N-Phenyl- und N-Benzyl-benzimidchlorid

Aus der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeNa}$ mit *N*-Isopropylbenzimidchlorid lassen sich zwei Produkte isolieren. Für eines der beiden wird ionischer Charakter vermutet aufgrund seiner Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Hierfür spricht auch die Anwesenheit zweier $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen bei 2000 und 2020 cm^{-1} . Aus der Abwesenheit einer NH-Schwingung bei gleichzeitiger Gegenwart einer nicht koordinierten C-N-Doppelbindung ($\nu(\text{CN})$ 1660 cm^{-1}) lässt sich auf einen zu V analogen Komplex mit zwei Imidoyleinheiten schliessen, jedoch mit Cl^- als Anion. Bei dem Versuch, ein analytisch sauberes Produkt durch Fällung als PF_6^- -Salz zu erhalten, bildet sich $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}(\text{CHMe}_2)]\text{PF}_6$ [11] durch Hydrolyse an der C-N-Einfachbindung. Als neutrales Reaktionsprodukt lässt sich in 10% Ausbeute das unter milden Bedingungen in wesentlich besserer Ausbeute entstehende Dicarboxyl (η^5 -cyclopentadienyl)- η^1 -*N*-Isopropylimidoyleisen [5] isolieren. Ausschliesslich der η^1 -Iminoacylkomplex entsteht aus *N*-Phenylbenzimidchlorid. Die beiden η^1 -Imidoylekomplexe stimmen in ihren spektroskopischen Eigenschaften voll mit den bereits beschriebenen Verbindungen überein.

Die unter den gleichen Bedingungen wie oben mit *N*-Benzylbenzimidchlorid durchgeführte Reaktion liefert als einziges isolierbares Produkt in 30% Ausbeute Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)benzyleisen [14]. Somit wäre denkbar, dass durch den nukleophilen Angriff des Fe-Anions die Bildung von Benzocyanid induziert wird, während als eigentliches Elektrophil das Benzylkation wirken kann.

Arbeitsvorschrift

0.9 g (4.5 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeNa}$ werden in 100 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 1.38 g (9 mmol) *N*-Methylbenzimidchlorid versetzt. Anschliessend erwärmt man 60 min auf 40 bzw. 65°C. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der ölige rote Rückstand in 20 ml 99% Ethanol aufgenommen. Durch Zugabe von 20 ml Wasser fällt ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der filtriert wird und in der Hauptsache aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ und geringen Mengen des Neutralkomplexes VI [10] besteht. Aus dem Filtrat fällt nach Zugabe von 0.73 g (4.5 mmol) NH_4PF_6 entweder der gelbe Dicarboxylkomplex V (Reaktionstemperatur 40°C) oder der dunkelrotbraune Monocarboxylkomplex VII (Reaktionstemperatur 65°C) aus. Die filtrierten Produkte werden mit Ether und Wasser gründlich gewaschen.

Analysenreine Produkte erhält man durch Chromatographie an Sephadex

LH 20 (1.5 × 21 cm) mit Methanol als Elutionsmittel sowie anschliessendes mehrfaches Umfällen aus Aceton/Ether (1/5 für IV bzw. 2/5 für V). IV lässt sich aus Aceton/Ether 1/2, V aus Aceton/Ether 1/1 bei -35°C umkristallisieren. Die Ausbeuten konnten für IV bis zu 40%, für V bis zu 29% optimiert werden.

Analysen: IV: Gef.: C, 20.08; H, 3.77; N, 5.25; Molgew. [15] 385 (bez. ^{56}Fe). $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{OP}$ ber.: C, 49.84; H, 3.99; N, 5.29%; Molgew. 530.2 bzw. 385.3 (Kation). V: Gef.: C, 49.50; H, 4.0; N, 5.07; Molgew. [15] 413 (bez. ^{56}Fe). $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{O}_2\text{P}$ ber.: C, 49.49; H, 3.79; N, 5.02%; Molgew. 558.3 bzw. 413.2 (Kation). Eigenschaften: IV: dunkelrotbraune Kristalle, Fp. 206°C (beg. Zers.). V: gelbe Nadeln, Fp. 137°C (beg. Zers.).

Dank

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

Literatur

- 1 P.M. Treichel, *Adv. Organometal. Chem.*, **11** (1973) 21.
- 2 R.D. Adams und D.F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 5391; R.D. Adams und D.F. Chodosh, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 41.
- 3 W.R. Roper, G.E. Taylor, J.M. Waters und L.J. Wright, *J. Organometal. Chem.*, **209** (1981) 197.
- 4 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.M. McLaughlin und A.J. Oliver, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1974**, 68; M. Tanaka und H. Alper, *J. Organometal. Chem.*, **168** (1979) 97.
- 5 R.D. Adams, D.F. Chodosh, N.M. Golembeski und E.C. Weisman, *J. Organometal. Chem.*, **172** (1979) 251.
- 6 H. Alper und M. Tanaka, *J. Organometal. Chem.*, **169** (1979) C5.
- 7 H. Alper und M. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 4245; H. Alper, M. Tanaka und K. Hachem, *J. Organometal. Chem.*, **190** (1980) 95.
- 8 H. Brunner und J. Wachter, *J. Organometal. Chem.*, **155** (1978) C29.
- 9 R.B. King, *Acc. Chem. Res.*, **3** (1970) 417.
- 10 H. Brunner und J. Wachter, *J. Organometal. Chem.*, **201** (1980) 453.
- 11 H. Brunner, G. Kerkien und J. Wachter, *J. Organometal. Chem.*, **224** (1982) 301.
- 12 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **13** (1968) 387; H. Brunner, J. Doppelberger, E.O. Fischer und M. Lappus, *ibid.*, **112** (1976) 65.
- 13 G. Häfelfinger in S. Patai, *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Wiley, London 1975.
- 14 J.P. Bibler und A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 4862.
- 15 Massenspektroskopisch nur das Kation bestimmt durch Felddesorption (Varian 311A).