

Journal of Organometallic Chemistry, 224 (1982) 301–304
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG VON KATIONISCHEN $C_5H_5(CO)_2Fe$ -AMINOCARBEN-KOMPLEXEN AUS $Na[C_5H_5(CO)_2Fe]$ UND BENZIMIDCHLORIDEN IN GEGENWART VON HCl

ENRI BRUNNER, GUNDELINDE KERKJEN und JOACHIM WACHTER *

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

Eingegangen den 3. August, 1981)

summary

The aminocarbene salts $[\eta^5-C_5H_5(CO)_2Fe\{C(C_6H_5)NHR\}]Cl$ ($R = CH_3, H_2C_6H_5, CH(CH_3)_2, C_6H_5$) are obtained from the reaction of $Na[C_5H_5(CO)_2Fe]$ with the benzimide chlorides $C_6H_5C(Cl)=NR$ in the presence of hydrogen chloride in THF at 0°C. The new products are transformed into the PF_6^- salts and characterized by IR, 1H NMR and mass spectra.

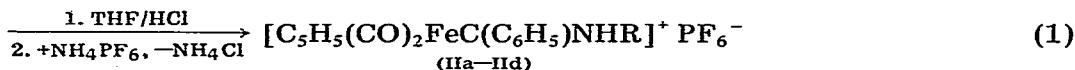
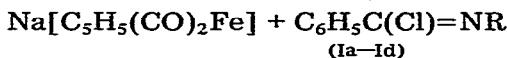
zusammenfassung

Die Aminocarbensalze $[\eta^5-C_5H_5(CO)_2Fe\{C(C_6H_5)NHR\}]Cl$ ($R = CH_3, H_2C_6H_5, CH(CH_3)_2, C_6H_5$) entstehen bei der Reaktion von $Na[C_5H_5(CO)_2Fe]$ mit den Benzimidchloriden $C_6H_5C(Cl)=NR$ in Gegenwart von Chlorwasserstoff in THF bei 0°C. Die neuen Produkte werden in ihre PF_6^- -Salze umgewandelt und mit Hilfe von IR, 1H -NMR- und Massenspektren charakterisiert.

In der Serie der Aminocarbenkomplexe mit dem Kation $[\eta^5-C_5H_5(CO)_2-Fe\{C(X)NR_2\}]^+$ wurde systematisch bisher nur die Synthese von Derivaten mit $X = SR$ [1] und NHR [2] beschrieben. Vereinzelt sind Beispiele für $X = \text{Alkyl}$ -ste bekannt geworden [3]. Wir berichten nunmehr über die Synthese von kationischen $\eta^5-C_5H_5(CO)_2Fe$ -aminocarben-Komplexen mit $X = C_6H_5$ aus $a[C_5H_5(CO)_2Fe]$ und Benzimidchloriden in Gegenwart von HCl. Diese Methode wurde bereits ausgenützt zur Darstellung von Rh^{III} -aminocarben-Komplexen mittels oxidativer Addition eines intermediär gebildeten Iminiumchlorids an $Cl(CO)_2Rh_2$ [4]. Die hier beschriebene Reaktion verläuft einheitlich für sämtliche eingesetzten Liganden, im Gegensatz zur thermischen Reaktion von $a[C_5H_5(CO)_2Fe]$ mit den Benzimidchloriden $C_6H_5(Cl)C=NR$ ($R = CH_3, H(CH_3)_2, CH_2C_6H_5, C_6H_5$), die in Abhängigkeit vom Substituenten R unterschiedliche Produkte liefert [5].

Darstellung und spektroskopische Eigenschaften

Äquimolare Mengen der Imidchloride Ia—Id und $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}]$ in THF lässt man 60 min bei 0°C mit trockenem Chlorwasserstoff reagieren. Die wahrscheinlich zunächst gebildeten Komplexchloride werden bei Zugabe von NH_4PF_6 in die Hexafluorophosphate überführt (Gl. 1).



(a, R = CH_3 ; b, R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; c, R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; d, R = C_6H_5)

Die Formulierung der Reaktionsprodukte als Aminocarbenkomplexe vom Typ II wird gestützt durch Analysen, IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren. Letztere werden durch Felddesorption erhalten und liefern jeweils die berechneten Kationen.

Strukturtypisch sind die beiden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zwischen 2000 und 2050 cm^{-1} im Infrarotspektrum wie auch die Lage der C—N-Bindung (Tab. 1). Letztere weist einen für Aminocarbenkomplexe charakteristischen partiellen Doppelbindungscharakter auf [6], mit dem die Bildung stabiler E/Z-Isomere verbunden sein sollte. Tatsächlich enthalten die IR-Spektren der Rohprodukte von IIc und IId je zwei NH- bzw. CN-Schwingungen sowie vier CO-Absorptionen. Eine entsprechende Verdopplung der Signale findet man auch in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, deren Signallagen und Intensitäten mit den vorgeschlagenen Strukturen übereinstimmen. Bei der Zuordnung der Isomeren stützen wir uns auf IR-spektroskopische Untersuchungen an Pentacarbonylchrom-aminocarbenkomplexen [7]. Demnach liegen in den E-Verbindungen die $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen bei grösseren und die $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen bei kleineren Wellenzahlen als in den Z-Isomeren, wie sowohl durch Röntgenstrukturanalyse [8] als auch durch basenkatalysierte Isomerisierung [9] bestätigt wurde. Überträgt man diese Annahme auf IIa—IId, so sollte in IIa, IId jeweils das E-Isomere, in IIb, IIc dagegen das Z-Isomere dominieren (Tab. 2). Z-IIc und E-IId können durch mehrfaches Umkristallisieren in reiner Form isoliert werden.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN (cm^{-1}) DER KOMPLEXE IIa—IId, AUFGENOMMEN IN KBr

	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{PF}_6)$
E-IIa	3308m	2041, 2001vs	1584m	844vs
Z-IIb	3276w	2046, 2000vs	1563m	829vs
E-IIc	3311w	2031, 1988vs	1553w	831vs
Z-IIc	3256w	2043, 2000vs	1563w	831vs
E-IId	3316m	2034, 2001vs	1531m	834vs
Z-IId	3280w	2034, 2001vs	1604w	834 vs

TABELLE 2

H-NMR-PARAMETER DER KOMPLEXE IIa-IIId (δ -Werte, i-TMS in Aceton-d₆-Lösung)^a

	CH ₃	N—CH ₃	CH ₂	CH	C ₅ H ₅	C ₆ H ₅
IIa	—	23.88 (5)	—	—	5.61	m7.36
IIb	—	—	25.38 (5)	—	5.63	m7.34
IIc	21.58 (6.5)	—	—	m4.70	5.63	m7.37
IIc	21.31 (6.5)	—	—	m4.70	5.47	m7.37
IID	—	—	—	—	5.23	m7.17, m7.50
IID	—	—	—	—	5.64	m7.17, m7.50

Hochgestellte Ziffern: Multiplizitäten, wenn nicht anders angegeben Singulett; Kopplungskonstanten in Hz.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 0.62 g (3.1 mmol) Na[C₅H₅(CO)₂Fe] in 100 ml THF gibt man bei Raumtemperatur eine äquimolare Menge des betreffenden Benzimidchlorids, kühlt auf 0°C und leitet 60 min trockenen Chlorwasserstoff ein. Die ursprünglich dunkelbraune Farbe ändert sich nach hellrot. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand in 17.5 ml 99% Ethanol aufgenommen und mit 17.5 ml Wasser versetzt. Bei Zugabe von 0.50 g (3.1 mmol) NH₄PF₆ fallen sofort die gelben Komplexsalze IIa—IID aus. Diese werden abfiltriert, nehrfach mit Wasser und Ether gewaschen und durch Chromatographie an Sephadex LH 20 (1.5 × 21 cm) mit Methanol als Elutionsmittel gereinigt. Analysenreine Produkte erhält man durch mehrfaches Umfällen aus Aceton/Ether-Gemischen oder durch Umkristallisation aus Aceton/Ether (1.1 bis 2.3/1) bei —35°C.

Alle Operationen werden unter Stickstoffschutz durchgeführt. Die Ausbeuten, Eigenschaften und Analysenwerte der Komplexe IIa—IID sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

TABELLE 3

AUSBEUTEN, EIGENSCHAFTEN UND ANALYSENWERTE DER KOMPLEXE IIa—IID

Aus-beute (%)	Fp. (°C)	Summenformel	Molgew.	Analysenwerte (Gef. (ber.) (%))			Massenspek-tren ^a (Gef. (ber.))
				C	H	N	
IIa	28	155 C ₁₅ H ₁₄ F ₆ FeNO ₂ P (Zers.)	441.1	40.76 (40.85)	2.92 (3.20)	3.15 (3.12)	296 (296.2)
IIb	34	148 C ₂₁ H ₁₈ F ₆ FeNO ₂ P (Zers.)	517.2	48.74 (48.77)	3.56 (3.51)	2.47 (2.71)	372 (372.2)
IIc	34	203 C ₁₇ H ₁₈ F ₆ FeNO ₂ P (Zers.)	469.2	43.06 (43.52)	3.45 (3.87)	3.28 (2.99)	324 (324.2)
IId	25	195 C ₂₀ H ₁₆ F ₆ FeNO ₂ P (Zers.)	503.2	47.73 (47.74)	3.16 (3.21)	2.98 (2.78)	358 (358.2)

^a Fidodesorption aus Acetonlösung (Gerät Varian 311-A), es findet sich jeweils nur das Kation.

Dank

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

Literatur

- 1 F.B. McCormick und R.J. Angelici, Inorg. Chem., 20 (1981) 1118.
- 2 W.P. Fehlhammer, G. Christian und A. Mayr, J. Organometal. Chem., 199 (1980) 87.
- 3 K. Aoki und Y. Yamamoto, Inorg. Chem., 15 (1976) 48; A. Davison und D.L. Reger, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 9237.
- 4 M.F. Lappert und A.J. Oliver, J. Chem. Soc. Dalton, (1973) 65.
- 5 H. Brunner, G. Kerkien und J. Wachter, J. Organometal. Chem., 224 (1982) 295.
- 6 M.F. Lappert, J. Organometal. Chem., 100 (1975) 139.
- 7 E. Moser und E.O. Fischer, J. Organometal. Chem., 13 (1968) 387.
- 8 P.E. Baikie, E.O. Fischer und O.S. Mills, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1967) 1199.
- 9 E. Moser und E.O. Fischer, J. Organometal. Chem., 15 (1968) 147; H. Brunner, J. Doppelberger, E.O. Fischer und M. Lappus, ibid., 112 (1976) 65.