

Journal of Organometallic Chemistry, 201 (1980) 453—457
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

STEREOSELEKTIVE HYDRID-ADDITION AN VON *N*-METHYLBENZIMIDCHLORID ABGELEITETE CARBENCHELATKOMPLEXE

HENRI BRUNNER * und JOACHIM WACHTER

Institut für Chemie der Universität Regensburg (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Mai 1980)

Summary

Upon reaction with NaBH_4 the carbene chelates $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_x\text{MC}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (I, M = Mo, $x = 2$; II, M = Fe, $x = 1$) are reduced at the carbene carbon with formation of the neutral compounds $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_x\text{MC}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)$ (III and IV). Depending on the orientation of the incoming H substituent with respect to the C_5H_5 ligand two different isomers A and B are obtained which can be separated by column chromatography. Whereas the H^- addition to the Fe compound II is almost stereospecific (formation of 95% IVB), the stereoselectivity of the H^- addition to the Mo compound I is influenced by a competitive metal centered rearrangement of III in opposite direction. The approach to the equilibrium IIIA/IIIB 85/15 can be measured by ^1H NMR spectroscopy (ΔG^\ddagger_{328} 26.6 kcal/mol).

Zusammenfassung

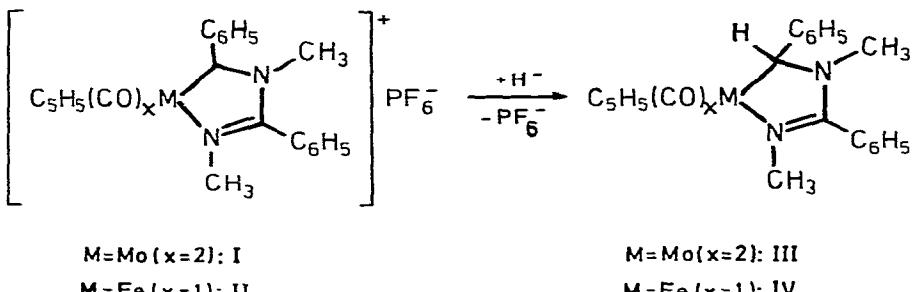
Die Carbenschelate $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_x\text{MC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (I, M = Mo, $x = 2$; II, M = Fe, $x = 1$) werden in der Reaktion mit NaBH_4 am Carbencarbon unter Bildung der neutralen Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_x\text{MC}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)$ (III und IV) reduziert. Dabei entstehen je nach der Orientierung des neu eintretenden H-Substituenten bezüglich des C_5H_5 -Restes zwei verschiedene Isomere A und B, die durch Säulenchromatographie getrennt werden können. Während die H^- -Addition an die Fe-Verbindung II nahezu stereospezifisch verläuft (Bildung von 95% IVB), wird die Stereoselektivität der H^- -Addition an die Mo-Verbindung I durch eine konkurrierende metallzentrierte Umlagerung von III in entgegengesetzter Richtung beeinflusst. Die Einstellung des Gleichgewichts IIIA/IIIB 85/15 lässt sich ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgen (ΔG^\ddagger_{328} 26.6 kcal/mol).

Einleitung

Das thermolabile *N*-Methylbenzimidchlorid [1,2] reagiert mit Metallcarbonylanionen gewöhnlich zu einem aus zwei Imidoyleinheiten bestehenden Chelatkomplex, der über einen Carbenkohlenstoff und eine Iminogruppierung koordiniert ist [3,4]. Die aus $C_5H_5Mo(CO)_3Na$ und $C_5H_5Fe(CO)_2Na$ gebildeten Salze I und II [4,5] sollten aufgrund ihrer positiven Ladung geeignete Substrate für den Angriff von Nukleophilen darstellen. Setzt man den Erhalt des Fünfrings voraus [6], bieten sich bei einem Angriff am Chelatring die beiden Additionsmöglichkeiten von der dem C_5H_5 -Rest zu- oder abgewandten Seite an, deren Stereoselektivität sich durch den Einsatz von $NaBH_4$ als Hydridgenerator überprüfen lässt.

Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung der Salze I und II mit NaBH₄ erfolgt in THF bei 60°C. Dabei bilden sich die Komplexe III und IV (Schema 1) in Form der Isomerengemische A/B. Zur Bestimmung der Isomerenverhältnisse werden die Ansätze im Anschluss an die Reaktion einheitlich nach einer Reaktionsdauer von 12 h aufgearbeitet. Für III beträgt das ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Verhältnis A/B ca. 75/25%, für IV dagegen 5/95%. Die Isolierung der weitgehend reinen Isomeren IIIA, IIIB und IVB gelingt durch Säulenchromatographie an SiO₂ mit Toluol als Elutionsmittel bei 0°C; IVA lässt sich dagegen nur zu etwa 50% anreichern.



SCHEMA 1

Die Isomeren A und B von III bzw. IV sind in ihren IR-Spektren (exp. Teil) und Massenspektren (Molekülion und sukzessive CO-Abspaltung vor der weiteren Fragmentierung) nahezu identisch und entsprechen der analytisch geforderten Zusammensetzung. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen sind die $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CN})$ -Frequenzen um ca. 100 bzw. 50 cm^{-1} erniedrigt.

Gemäss den Kernresonanzspektren (Tab. 1) findet der Angriff des Nukleophils am Carbenkohlenstoff statt: Dem Methinproton im $^1\text{H-NMR}$ entspricht ein neues, für einen sp^3 -Kohlenstoff charakteristisches Signal im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum [4]. Sämtliche Gruppen sind gegenüber den Ausgangsverbindungen zum Teil beträchtlich nach höherem Feld verschoben, was wohl nicht nur durch den Unterschied im Lösungsmittel (CDCl_3 anstelle von Aceton- d_6), son-

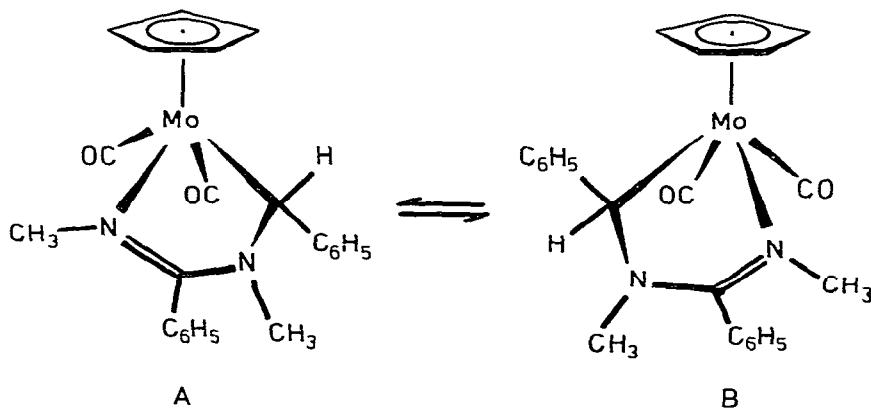
TABELLE 1
NMR-PARAMETER DER KOMPLEXE III UND IV

¹ H-NMR (δ -Werte, i-TMS in CDCl ₃ -Lösung) ^a					
	N-CH ₃	C ₅ H ₅	CH	C ₆ H ₅	
IIIA	2.56, 2.80	4.89	5.65	m7.16, m7.43	
IIIB	2.53, 2.89	5.36	5.48	m7.07, m7.43	
IVA	2.48, 2.63	3.99	5.14	m7.03, m7.33	
IVB	2.53, 2.63	4.39	6.40	m7.03, m7.33	

¹³ C-NMR (δ -Werte, i-TMS in CDCl ₃ -Lösung unter Zusatz von Cr(acac) ₃ , 0.06 M, breitbandentkoppelt)						
	N-CH ₃	CH	C ₅ H ₅	C ₆ H ₅	N-C-N	CO
IIIA	38.7, 47.3	69.2	96.6	121.5–133.2, 155.4	170.1	260.4, 250.9
IIIB	38.3, 47.3	65.4	94.7	123.2–133.1, 153.7	170.1	263.9, 255.4
IVA			83.3 ^b			
IVB	37.7, 46.0	61.2	82.4	122.2–133.2, 156.3	170.6	223.5

^a Alle Signale sind Singulets mit Ausnahme von m = Multiplett mit angegebenem Schwerpunkt. ^b Aus dem Spektrum von IVB entnommen, die anderen Signale sind nicht genügend intensiv.

dern auch durch die höhere Elektronendichte in der Ligandenperipherie der neutralen Komplexe erklärbar ist. Für die Isomeren A und B findet man je ein Singulett für die Methin- und C_5H_5 -Protonen sowie für jede der beiden chemisch nicht äquivalenten N-Methylgruppen. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung ist für die C_5H_5 -Signale mit 0.5 ppm am grössten und wird zur Bestimmung der isomeren Reinheit herangezogen. Als Isomere B werden die Verbindungen mit den C_5H_5 -Signalen bei tieferem Feld definiert, wobei die strukturelle Zuordnung (Schema 2) bis zur Klärung durch eine Röntgenstrukturanalyse willkürlich erfolgt.



SCHEMA 2

III A und II B sind in Lösung nicht konfigurationsstabil. Sie wandeln sich langsam bis zur Einstellung des Gleichgewichts A/B 85/15 ineinander um. Die Aktivierungsparameter lassen sich aus der Abnahme des C₅H₅-Signals von reinem III A und der Zunahme des C₅H₅-Signals von II B bestimmen und betragen in CDCl₃-Lösung bei 55°C (je 8 Messpunkte aus zwei Messungen, gemittelte Werte): $k_{A \rightarrow B} = 4.80 \times 10^{-6} \pm 5.38 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$; $k_{B \rightarrow A} = 2.80 \times 10^{-5} \pm 1.41 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; $\Delta G_{A \rightarrow B}^\ddagger = 27.2 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$; $\Delta G_{B \rightarrow A}^\ddagger = 26.1 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$; $\tau/2 = 351 \text{ min}$. Das ¹H-NMR-Spektrum von IV B bleibt dagegen in Toluollösung bis 100°C unverändert. Dieses Ergebnis, thermodynamische Kontrolle bei der Bildung von III bzw. kinetische Kontrolle im Fall von IV, entspricht der unterschiedlichen Konfigurationsstabilität der Zentralmetalle. Vergleichende Untersuchungen an C₅H₅(CO)₂MoLL'- und C₅H₅(CO)FeLL'-Chelatkomplexen, mit dem η^3 -Allyl- bzw. η^2 -Iminium-Liganden LL', ergaben rasche Umwandlung der Mo-Komplexe (metallzentrierte Umlagerung) bei Raumtemperatur [7,8], während in den analogen Fe-Verbindungen entweder eine deutliche Erhöhung der Aktivierungsbarriere ($\eta^3-\eta^1-\eta^3$ -Prozess für den Allylliganden) oder Stabilität bis zur Zersetzungstemperatur (Iminiumligand) gefunden wurde [8,9]. Die für die Isomerisierung III A \rightleftharpoons III B bestimmten Aktivierungsgrößen lassen sich mit den an quadratisch pyramidalen Übergangsmetall-Komplexen von Mo und W gefundenen Werten vereinbaren [10].

Experimenteller Teil (Unter Mitarbeit von G. Kerkien und W. Meier)

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und unter Verwendung von trockenen und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer 4240, die ¹H-NMR-Spektren mit einem Varian T60, die ¹³C-Spektren mit einem Bruker WH90 und die Massenspektren mit einem Varian CH5 Gerät aufgenommen.

Darstellung der Komplexe III und IV

1.7 mmol I bzw. II werden zusammen mit 160 mg (4.3 mmol) NaBH₄ in 100 ml THF 12 h bei 60°C gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels chromatographiert man an SiO₂ mit Benzol als Elutionsmittel, wobei III und IV als rotorange Zonen (44 bzw. 45% Ausbeute) isoliert werden. Aus den mikrokristallinen Produkten werden die Isomerenverhältnisse bestimmt. Analysenreine Produkte werden durch Umkristallisieren bei -35°C aus Ether/Pentan 2/1 erhalten.

Isomerentrennung von III

1.0 g (1.7 mmol) I werden nach vorstehender Vorschrift mit NaBH₄ umgesetzt. Die Säulenchromatographie an SiO₂ erfolgt jedoch bei 0°C (Säule 40 × 3 cm). Mit Toluol eluiert man zuerst III A (angereichert zu 93%, Gesamtausbeute 245 mg, 33%) und dann II B (angereichert zu 81%, Gesamtausbeute 80 mg, 11%) als jeweils rotorange Zonen.

Analysen, Eigenschaften und IR-Spektren

Analysen: III: Gef.: C, 60.58; H, 4.97; N, 5.87%; Molgew. (massenspektroskopisch), 456 (bez. ⁹⁸Mo). C₂₃H₂₂MoN₂O₂ ber.: C, 60.80, H, 4.88; N, 6.16%;

Molgew. 454.2. IV: Gef.: C, 67.79; H, 5.56; N, 7.26%; Molgew. (massenspektroskopisch), 386 (bez. ^{56}Fe). $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{FeN}_2\text{O}$ ber.: C, 68.40; H, 5.74; N, 7.25%; Molgew., 386.3.

Eigenschaften: IIIA: orangebraune Nadelchen, Fp. 141°C (Zers.). IIIB: orangebraune Nadelchen, Fp. 130°C (Zers.). IVB: gelbe Nadeln, Fp. 87°C .

IR-Spektren: IIIA: $\nu(\text{CO})$ 1911, 1805vs; $\nu(\text{CN})$ 1588s. IIIB: $\nu(\text{CO})$ 1907, 1804vs; $\nu(\text{CN})$ 1586s. IVB: $\nu(\text{CO})$ 1906vs; $\nu(\text{CN})$ 1607(sh), 1597m cm^{-1} (KBr).

Literatur

- 1 R. Bonnet in S. Patai, *The Chemistry of the Carbon—Nitrogen Double Bond*, Interscience Pub., London, 1970.
- 2 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.M. McLaughlin und A.J. Oliver, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 68.
- 3 R.D. Adams, D.F. Chodosh und N.M. Golembeski, *J. Organometal. Chem.*, 139 (1977) C39; R.D. Adams, D.F. Chodosh, N.M. Golembeski und E.W. Weissmann, *ibid.*, 172 (1979) 251.
- 4 H. Brunner und J. Wachter, *J. Organometal. Chem.*, 155 (1978) C29.
- 5 Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 6 H. Brunner, J. Wachter, I. Bernal und M. Creswick, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 861.
- 7 J.W. Faller, C.-C. Chen, M.J. Mattina und A. Jakubowski, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1971) 361.
- 8 E.K. Barefield und D.J. Sepelak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6542.
- 9 R.W. Fish, W.P. Giering, D. Marten und M. Rosenblum, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) 101.
- 10 H. Brunner, *Top. Curr. Chem.*, 56 (1975) 67.