

ERNST OTTO FISCHER und FRIEDRICH JOHANNES KOHL

Über Aromatenkomplexe von Metallen, LXXXV¹⁾**Cyclopentadienyl-molybdän-benzol und Cyclopentadienyl-wolfram-cyclohexadien-(1.3)-monocarbonyl-hydrid**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 25. Januar 1965)

Durch Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_6\text{H}_6(\text{CO})]\text{PF}_6$ mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran wurde rotes paramagnetisches $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoC}_6\text{H}_6$ erhalten. Aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{WC}_6\text{H}_6(\text{CO})]\text{PF}_6$ entstand mit NaBH_4 in Methanol/Wasser gelbes diamagnetisches $\text{C}_5\text{H}_5\text{WC}_6\text{H}_8-(1.3)(\text{CO})\text{H}^*$. IR- und PMR-Daten beider Verbindungen werden angegeben.

Reaktionen kationischer „Sandwich“-Verbindungen verschiedenen Typs mit NaBH_4 bzw. LiAlH_4 sind hauptsächlich von G. WILKINSON und Mitarbb.²⁻⁵⁾ untersucht worden. Wichtige Beispiele für nucleophile Additionen anionischen Wasserstoffs an komplexe Kationen sind die Umsetzungen von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$, $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^\oplus$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_6]^\oplus$, $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mn}(\text{CO})_3]^\oplus$ und $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{2\oplus}$ mit NaBH_4 bzw. LiAlH_4 zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoC}_5\text{H}_6^{2)}$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{ReC}_6\text{H}_7^{3)}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_6\text{H}_7^{4)}$, $\text{C}_6\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3^{5)}$. Im Falle des Mangans wurde in geringer Menge auch ein Produkt isoliert, für das die Struktur $\text{C}_6\text{H}_8-(1.3)\text{Mn}(\text{CO})_3\text{H}^{6)}$ angenommen wird. Mit dem doppelt positiv geladenen Dibenzol-ruthenium-Komplex erhält man zwei Isomere, $\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_7)_2$ und $\text{C}_6\text{H}_6\text{RuC}_6\text{H}_8-(1.3)^{7)}$.

Im Zusammenhang mit eigenen Arbeiten über unterschiedliche Reaktionsweisen von Molybdän- und Wolfram-Komplexen untersuchten wir das Verhalten der von uns synthetisierten Komplexsalze $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MeC}_6\text{H}_6(\text{CO})]\text{PF}_6^{8)}$ (Me = Mo, W) gegenüber Hydrid-Ionen als nucleophilen Agentien. Diese komplexen Kationen besitzen neben dem Cyclopentadienylring und dem Benzolliganden noch das Zentralmetall und die CO-Gruppe als mögliche elektrophile Zentren.

* $\text{C}_6\text{H}_8-(1.3) = \text{Cyclohexadien}-(1.3)$.

1) LXXXIV. Mitteil.: R. B. WILLEFORD und E. O. FISCHER, J. organometal. Chem., im Erscheinen.

2) M. L. H. GREEN, L. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1960, 989.

3) D. JONES, L. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1962, 4458.

4) D. JONES und G. WILKINSON, Chem. and Ind. 1961, 1408.

5) G. WINKHAUS und G. WILKINSON, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 311.

6) G. WINKHAUS, Z. anorg. allg. Chem. 310, 404 [1963].

7) G. WINKHAUS, L. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1961, 3807.

8) E. O. FISCHER und F. J. KOHL, Z. Naturforsch. 18b, 504 [1963].

Umsetzung von $[C_5H_5MoC_6H_6(CO)]PF_6$ mit Natriumborant bzw. Lithiumalanat

Das rote $[C_5H_5MoC_6H_6(CO)]PF_6$ lieferte mit $NaBH_4$ ⁹⁾ in Methanol/Wasser bei 0° in äußerst geringer Menge eine rote, luftempfindliche, paramagnetische Substanz. Die Ausbeute ließ sich ganz erheblich durch $LiAlH_4$ als Hydridquelle und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel steigern. Die äußerst luftempfindliche Substanz der Zusammensetzung $MoC_{11}H_{11}$ löst sich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln mit roter bis brauner Farbe.

In Übereinstimmung mit der Analyse war im IR-Bereich, der für komplexgebundene CO-Liganden charakteristisch ist, keine Absorption zu erkennen. Eine ebenfalls in diesem Frequenzbereich zu erwartende „Mo—H“-Schwingung fehlte. Die Formel $C_5H_5(C_6H_6)MoH$ ist dadurch ausgeschlossen. Durch IR-Vergleich mit der schon früher auf anderem Wege dargestellten Verbindung $C_5H_5CrC_6H_6$ ¹⁰⁾ konnte der Beweis für die „Doppelkegelstruktur“ des Molybdänkomplexes erbracht werden. Für den π -gebundenen, symmetrischen Cyclopentadienyl-Liganden (C_5v) liegen die Absorptionen bei 1404, 1096, 814/cm. Für den π -gebundenen Benzolliganden ergeben sich sechs charakteristische IR-Banden bei 1404, 977, 950, 838, 791 und 761/cm, wenn man C_{6v} -Lokalsymmetrie annimmt. Der Paramagnetismus von 1.68 BM¹¹⁾ bestätigt die Analogie zu $C_5H_5CrC_6H_6$, da er dem erwarteten Wert für ein ungepaartes Elektron entspricht.

Umsetzung von $[C_5H_5WC_6H_6(CO)]PF_6$ mit Natriumborant

Das ockerfarbene $[C_5H_5WC_6H_6(CO)]PF_6$ reagierte mit Natriumborant in Methanol/Wasser (1 : 1) bei 0° ganz anders. Durch Extraktion mit Benzol erhielten wir eine grünlich fluoreszierende, sehr dunkle Lösung, aus der ein fahlgelbes bis braunes Pulver zu erhalten war. Versuche, das Produkt durch Sublimation im Hochvak. zu reinigen, scheiterten, da die Kristalle stets von öligen Produkten begleitet waren. Die Verbindung schien sich dabei zum Teil zu zersetzen. Wir reinigten deshalb das rohe, braune Produkt durch Extraktion mit siedendem Pentan und gewannen nach Chromatographie in benzolischer Lösung an neutralem Al_2O_3 gelbe Nadelchen der Zusammensetzung $WC_{12}H_{14}O$.

Auf Grund der analytischen und spektroskopischen Befunde schlagen wir für die Verbindung $WC_{12}H_{14}O$ die Struktur Cyclopentadienyl-wolfram-cyclohexadien-(1.3)-monocarbonyl-hydrid vor.

Strukturvorschlag für $WC_{12}H_{14}O$



Wie Tab. 1 zeigt, läßt sich das IR-Spektrum recht gut hiermit vereinbaren.

Die vorgeschlagene Struktur wird aber auch durch PMR-Untersuchungen gestützt (Tab. 2).

⁹⁾ E. O. FISCHER und F. J. KOHL, *Angew. Chem.* **76**, 98 [1964]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 134 [1964].

¹⁰⁾ E. O. FISCHER und H. P. KÖGLER, *Z. Naturforsch.* **13b**, 197 [1958].

¹¹⁾ Nach Messungen von K. E. SCHWARZHANS.

Tab. 1. IR-Absorption (cm^{-1} , in Nujol/Hostaflon) von $\text{C}_5\text{H}_5\text{WC}_6\text{H}_8\text{-(1.3)(CO)H}$ ($\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_6\text{H}_8\text{-(1.3)}$ zum Vergleich)

W—CO	$\text{C}_5\text{H}_5\text{WC}_6\text{H}_8\text{-(1.3)(CO)H}$				$\text{C}_6\text{H}_6\text{FeC}_6\text{H}_8\text{-(1.3)}$
	W—H	C_5H_5	$\text{C}_6\text{H}_8\text{-(1.3)}$	nicht ganz sicher zu- geordnet	$\text{C}_6\text{H}_8\text{-(1.3)}$
1880 ss	1851	3096 ms	2941 s	1319 ms	
533 s		1416 m	2778 s	1229 m	2817 m
		1107 m	1464 s	1116 m	
		999 s	1259 ms	1111 m	1255 w
		819 s	1167 s	1057 w	1170 s
		803 s	1032 s	1011 m	1025 m
			999 s	999 s	1002 s
			848 m	958 w	849 m
				912 sw	
				857 w—m	
				851 m	
				855 ms	
				833 s	

Tab. 2. PMR-Signale von $\text{C}_5\text{H}_5\text{WC}_6\text{H}_8\text{-(1.3)(CO)H}$ (τ -Werte, gemessen in Benzol gegen TMS als äußeren Standard)

Chemische Verschiebung	Intensität	Signalform	Zuordnung
5.20	1	Multiplett	C_6H_8
5.57	5	Dublett	C_5H_5
6.29	2	Multiplett	C_6H_8
6.92	1	Multiplett	C_6H_8
7.32	1	Multiplett	C_6H_8
7.52	1	Dublett	C_6H_8
7.63	2	Dublett	C_6H_8
17.87	1	Dublett	H_W

Die Dublettstruktur des Signals der Protonen des C_5H_5 -Ringes ($\tau = 5.57$) resultiert aus der Kopplung mit dem am Metall gebundenen Wasserstoff, was einen zusätzlichen Beweis für dieses Strukturelement darstellt. Die Feinstruktur der außerordentlich komplexen Signale der Protonen des Cyclohexadiens legt die Annahme nahe, daß der Kohlenwasserstoff in der 1,3-Form an das Metall gebunden ist.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{WC}_6\text{H}_8\text{-(1.3)(CO)H}$ ist in Benzol und Äther gut mit gelber bis brauner Farbe, in Pentan und anderen aliphatischen Kohlenwasserstoffen dagegen nur mäßig löslich. Die Verbindung löst sich nicht in $2n$ NaOH, wie das möglich sein müßte, wenn das Metallhydrid acid wäre, wie z. B. in $\text{C}_5\text{H}_5\text{W(CO)}_3\text{H}$. Auch der Zusatz eines Netzmittels

änderte nichts an diesem Befund. Säuren lösen die Verbindung nur unter Zersetzung. So erhielten wir mit $2n$ H_2SO_4 eine gelbe, sich rasch nach Braun verfärbende Lösung. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff färbte sich eine Ätherlösung sofort schwarz. Verd. Salzsäure wie auch HBF_4 führten ebenfalls rasch zur Zersetzung. Eine NMR-Aufnahme der Substanz in CF_3CO_2H bewies den vollständigen Zerfall des Komplexes. Daß $C_5H_5WC_6H_8-(1.3)(CO)H$ im Gegensatz zu $C_5H_5W(CO)_3H$ keine Säure ist, läßt sich deuten. Das bei der Dissoziation von $C_5H_5W(CO)_3H$ entstehende Anion $[C_5H_5W(CO)_3]^\ominus$ kann die negative Aufladung des Metalls besser auf die drei CO-Liganden verteilen als die durch Cyclohexadien substituierte Verbindung im Falle ihrer Anionisierung, da bei dieser hierfür nur mehr 1 CO-Ligand zur Verfügung stünde und das neu eingetretene Diolefin ein wesentlich schwächerer Akzeptor ist.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen/Rhein, für die Förderung dieser Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt werden.

1) $C_5H_5MoC_6H_6$: Zu 10 ccm N_2 -gesätt. absol. Tetrahydrofuran (THF) in einem Schlenk-Rohr gaben wir bei 0° im N_2 -Gegenstrom 100 mg (2.63 mMol) *Lithiumalanat* und dann 1.00 g (2.65 mMol) rotes $[C_5H_5MoC_6H_6(CO)]PF_6^{8)}$ in drei gleichgroßen Portionen im Abstand von etwa 1 Min. Die Farbe des Gemisches änderte sich von Rot nach Gelb, um dann schnell in ein dunkles Braun überzugehen. Es wurde mit Eis/Wasser gekühlt und magnetisch gerührt. Nach 25–30 Min. setzten wir etwa 1.5 ccm Essigester zu, um überschüss. Lithiumalanat zu zerstören und zogen anschließend i. Wasserstrahlvak. THF und Essigester ab. Es hinterblieb eine braune bis schwarze Masse. Bei der Sublimation i. Hochvak. schied sich an einem im Abstand von 1 cm über der Substanz befindlichen wassergekühlten Finger ab 60° der rote Komplex ab, der allerdings in der ersten Viertelstunde von einem viskosen Öl begleitet war. Deshalb unterbrachen wir den Prozeß, reinigten den Kühlfinger und sublimierten dann 4 Std. bei $60-62^\circ$. Um die Substanz analysenrein zu erhalten, wiederholten wir dieses Verfahren dreimal. Es ist wichtig, sehr langsam zu sublimieren, da wegen der kurzen Weglänge der Reinigungseffekt sonst zu gering ist.

Im abgeschmolzenen N_2 -gefüllten Röhrchen färbt sich die Substanz bei 80° langsam dunkel und erweicht bei $216-218^\circ$ zu einem braunschwarzen Teer. Ausb. 62 mg (28.2%, bez. auf $[C_5H_5MoC_6H_6(CO)]PF_6$).

MoC₁₁H₁₁ (239.1) Ber. C 55.28 H 4.60 Mo 40.14

Gef. C 55.12 H 4.83 Mo 39.94

2) $C_5H_5WC_6H_8-(1.3)(CO)H$: In ein Schlenk-Rohr bringt man unter strengstem Luftaustschluß 15 ccm Methanol/Wasser (1:1), kühlt auf 0° , gibt dann 1.00 g (26.5 mMol) *Natriumboranat* zu und auf einmal 2.0 g (4.0 mMol) $[C_5H_5WC_6H_6(CO)]PF_6^{8)}$. Nach etwa 10 Min. scheidet sich aus der stark schäumenden Mischung ein gelbes Produkt aus. Nach 30 Min. gibt man 5 ccm Benzol zu. Es entsteht eine fast schwarze Benzolschicht, die abgetrennt wird. In den folgenden 20 Min. wird der Extraktionsvorgang dreimal wiederholt. Die vereinigten Lösungen werden über Natriumsulfat getrocknet und über eine 10-cm-Schicht von Al_2O_3 (Aktivitätsstufe III) filtriert. Dann zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab. Das zurückbleibende, fahlgelbe bis braune, außerordentlich luftempfindliche Pulver wird mit siedendem Pentan extrahiert, der Extrakt über Al_2O_3 filtriert und dann soweit eingengt, bis sich die

ersten Kriställchen ausscheiden. Anschließend kühlt man langsam auf -78° und sammelt die sich ausscheidenden gelben, verfilzten Nadelchen auf einer Fritte. Bei der Chromatographie in Benzol über eine $1.5 \text{ m} \times 1 \text{ cm}$ -Säule mit Al_2O_3 (Aktivitätsstufe III) wanderte nur eine einheitliche, gelbe Zone. Durch nochmaliges Umlösen erhielt man die analysenreine Substanz mit Zers.-P. 75° . Ausb. 468 mg (32.7%, bez. auf $[\text{C}_5\text{H}_5\text{WC}_6\text{H}_6(\text{CO})]\text{PF}_6$).

$\text{WC}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$ (358.1) Ber. C 40.25 H 3.94 O 4.46 W 51.34

Gef. C 40.44 H 3.90 O 4.60 W 50.80 Mol.-Gew. 356 (kryoskop. in Benzol)

[26/65]