

Ernst Otto Fischer, Walter Berngruber und Cornelius G. Kreiter

Hexamethyl-Dewar-Benzol-Metall-tetracarbonyle der VI. Nebengruppe

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 11. September 1967)

Die Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit Hexamethyl-Dewar-Benzol in Dioxan ergab erstmals gelbe, diamagnetische Komplexe der Formel $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Ihre Strukturen konnten mittels NMR-, IR- und Massen-Spektrometrie aufgeklärt werden.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Diolefin-Metall- π -Komplexe erschien es uns interessant, Reaktionen mit Hexamethyl-Dewar-Benzol, $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ (**1**)¹⁾, durchzuführen. Wir erwarteten ähnliche Komplexe, wie sie vom Norbornadien bekannt sind, da beide Diolefine verwandte Strukturen haben.

Die Umsetzung von **1** mit einer wäßrigen AgClO_4 -Lösung in D_2O lieferte erste Hinweise auf die Fähigkeit von **1** zur Komplexbildung. Das ^1H -NMR-Spektrum des freien Diolefins zeigt in CDCl_3 zwei scharfe Signale bei 8.45 und 8.94 τ (bez. auf int. TMS) der Ag^+ -Komplex dagegen zwei Signale bei 7.75 und 8.50 τ (bez. auf ext. TMS). Es gelang jedoch nicht, diesen Komplex zu isolieren. Beim Einengen der Lösung konnte zwar kurzzeitig ein weißer, voluminöser Niederschlag erhalten werden, dieser färbte sich aber alsbald tiefdunkelblau. Dagegen gelang es uns, Hexamethyl-Dewar-Benzol-Komplexe mit Metallen der VI. Nebengruppe darzustellen. Den Chromkomplex haben wir bereits kurz beschrieben²⁾. Seither wurde von anderer Seite auch von einem sehr labilen Palladiumkomplex berichtet³⁾.

Darstellung und Strukturaufklärung der Hexamethyl-Dewar-Benzol-Komplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs

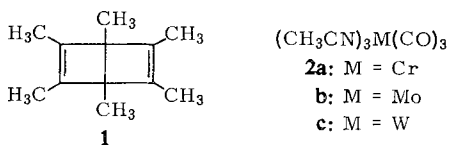
1 isomerisiert unter der Einwirkung von UV-Licht, beim Erwärmen über 110° und in Anwesenheit katalytischer Mengen von Edelmetallen sehr leicht zum energieärmeren Hexamethylbenzol. Geeignet erschienen uns deshalb Umsetzungen mit den sehr reaktionsfähigen Tris-acetonitril-tricarbonyl-Komplexen $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ des

¹⁾ W. Schäfer, *Angew. Chem.* **78**, 716 (1966); W. Schäfer und H. Hellmann, ebenda **79**, 566 (1967).

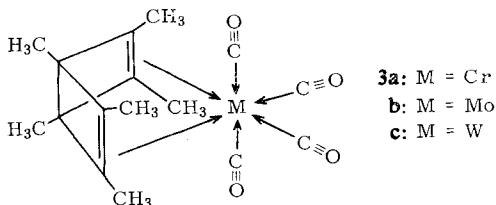
²⁾ E. O. Fischer, C. G. Kreiter und W. Berngruber, *Angew. Chem.* **79**, 623 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 634 (1967).

³⁾ H. Dietl und P. M. Maitlis, *Chem. Commun.* **1967**, 795.

Chroms, Molybdäns und Wolframs (**2a–c**)^{4,5)}. Als entscheidend erwies sich dabei die Wahl des richtigen Lösungsmittels. Bei der Umsetzung von **2a** mit **1** in Acetonitril oder Tetrahydrofuran konnte eine Bildung des Komplexes nur in Spuren beobachtet werden. Die Isolierung gelang erst, als Dioxan als Reaktionsmedium verwendet wurde. Dieses System hatte sich bereits bei der Darstellung von Hexamethylborazol-chrom(0)-tricarbyl aus **2a** und $B_3N_3(CH_3)_6$ bewährt⁶⁾. Durch mehrstündiges Erwärmen von **2a**, **2b** und **2c** mit **1** in Dioxan bei 40° unter Rückfluß erhielt man dunkelbraune Lösungen. Während der Reaktion wurde das freiwerdende, leicht flüchtige Acetonitril mit der Wasserstrahlpumpe aus dem Gleichgewicht abgesaugt. Durch Sublimation i. Hochvak. zwischen 80 und 110° erhielten wir neben beträchtlichen Mengen der betreffenden Metallhexacarbonyle gelbe, stark glänzende Kristalle, die als Hexamethyl-Dewar-Benzol-tetracarbonyl-Komplexe $C_{12}H_{18}M(CO)_4$ (**3a–c**) identifiziert wurden.



Daß es sich bei diesen neuen Verbindungen nicht um die ebenfalls gelben Hexamethylbenzol-metall(0)-tricarbyle handeln konnte, zeigte bereits ein Vergleich der Zersetzungspunkte, die wesentlich niedriger lagen als die der stabileren Aromatenkomplexe. Die Totalanalyse ergab die Summenformel $MC_{16}H_{18}O_4$. Aus **3a** konnte in Chloroform- d_1 mit Pyridin bei Raumtemp. langsam **1** freigesetzt werden. Das Dipolmoment von **3c** beträgt in Cyclohexan 5.92 D. Somit scheint Struktur **3** plausibel.



Molekulargewichtsbestimmungen bestätigten, daß einkernige Komplexe vorliegen. Weitere Anhaltspunkte für diese Deutung erhielten wir durch Auswertung der IR- (Tab. 1 und 2), der NMR- (Tab. 3) und der Massenspektren (Tab. 4). Die 1H -NMR-Spektren beweisen zugleich den Diamagnetismus von **3a–c**.

IR-Spektren

Bei Annahme einer oktaedrischen Koordination des Metallatoms ergibt sich für den neuen Komplexotyp C_{2v} -Symmetrie. Es sind somit vier IR-aktive Schwingungen im νCO -Bereich zu erwarten. Die Anzahl der gefundenen Schwingungen stimmt mit dieser Erwartung überein (Tab. 1).

⁴⁾ D. P. Tate, W. R. Knipple und J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1**, 433 (1962).

⁵⁾ R. B. King, *J. Organomet. Chem.* **8**, 139 (1967).

⁶⁾ R. Prinz und H. Werner, *Angew. Chem.* **79**, 63 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 91 (1967).

Tab. 1. ν CO-Schwingungen von $C_{12}H_{18}Cr(CO)_4$, $C_{12}H_{18}Mo(CO)_4$ und $C_{12}H_{18}W(CO)_4$ (aufgenommen in n-Hexan)

Verbindung	Wellenzahlen (cm^{-1})			
$C_{12}H_{18}Cr(CO)_4$ (3a)	2025 s	1940 s	1920 ss	1900 ss
$C_{12}H_{18}Mo(CO)_4$ (3b)	2030 s	1942 sh	1940 ss	1900 ss
$C_{12}H_{18}W(CO)_4$ (3c)	2035 s	1944 sh	1938 ss	1900 ss

Die Verschiebung der $\nu C=C$ -Bande von **1** nach kleineren Wellenzahlen bei **3a**, **3b** und **3c** beweist, daß beide $C=C$ -Doppelbindungen am Metall gebunden sind (Tab. 2).

Tab. 2. $\nu C=C$ -Schwingungen des freien und komplexgebundenen Hexamethyl-Dewar-Benzols

Verbindung	Wellenzahl (cm^{-1})	Art der Aufnahme
$C_{12}H_{18}$ (1)	1694 w	kapillar
$C_{12}H_{18}Cr(CO)_4$ (3a)	1543 w	KBr-Preßling
$C_{12}H_{18}Mo(CO)_4$ (3b)	1544 vw, br	KBr-Preßling
$C_{12}H_{18}W(CO)_4$ (3c)	1530 w, br	KBr-Preßling

NMR-Spektren

Die 1H -NMR-Daten von **3a**, **3b** und **3c** sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. 1H -NMR-Spektren von $C_{12}H_{18}$, $C_{12}H_{18}Cr(CO)_4$, $C_{12}H_{18}Mo(CO)_4$ und $C_{12}H_{18}W(CO)_4$

Verbindung	τ -Wert	Intensität	Zuordnung
$C_{12}H_{18}$ (1)	8.45 (S)	2	o.
	8.94 (S)	1	t.
$C_{12}H_{18}Cr(CO)_4$ (3a)	8.26 (S)	2	o.
	9.10 (S)	1	t.
$C_{12}H_{18}Mo(CO)_4$ (3b)	8.10 (S)	2	o.
	9.00 (S)	1	t.
$C_{12}H_{18}W(CO)_4$ (3c)	8.00 (S)	2	o.
	9.05 (S)	1	t.

S = Singulett, o. = H-Atome der Methylgruppen, die an olefinischen C-Atomen gebunden sind, t. = H-Atome der Methylgruppen, die an ein tertiäres C-Atom gebunden sind.

Wie zu erwarten, wird durch die Änderung der elektronischen Umgebung der Methylgruppen von **1** bei der π -Komplexbildung eine Signalverschiebung hervorgerufen. Dabei wird die Abschirmung der Protonen der „olefinischen“ Methylgruppen ver-

ringert, d. h. die Signale erscheinen bei tieferem Feld, während die Protonen der „tertiären“ Methylgruppen eine erhöhte Abschirmung erfahren. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur.

Massenspektren

Die Molekülpeaks der Massenspektren stimmen mit den osmometrisch bestimmten Molekulargewichten überein. Bei **3a**, **3b** und **3c** konnten folgende Bruchstücke nachgewiesen werden (Tab. 4).

Tab. 4. Massenspektren (m/e) von $C_{12}H_{18}Cr(CO)_4$, $C_{12}H_{18}Mo(CO)_4$ und $C_{12}H_{18}W(CO)_4$ (Atlas CH 4, 50 eV)

$C_6(CH_3)_6Cr(CO)_4^+$	326	$C_6(CH_3)_6Mo(CO)_4^+$	372	$C_6(CH_3)_6W(CO)_4^+$	460
$C_6(CH_3)_6Cr(CO)_3^+$	298	$C_6(CH_3)_6Mo(CO)_3^+$	344	$C_6(CH_3)_6W(CO)_3^+$	432
$C_6(CH_3)_6Cr(CO)_2^+$	270	$C_6(CH_3)_6Mo(CO)_2^+$	316	$C_6(CH_3)_6W(CO)_2^+$	404
$C_6(CH_3)_6Cr(CO)^+$	242	$C_6(CH_3)_6Mo(CO)^+$	288	$C_6(CH_3)_6W(CO)^+$	376
$C_6(CH_3)_6Cr^+$	214	$C_6(CH_3)_6Mo^+$	260	$C_6(CH_3)_6W^+$	348
$C_6(CH_3)_6^+$	162	$C_6(CH_3)_6^+$	162	$C_6(CH_3)_6^+$	162

Die Intensität der einzelnen Massenpeaks entspricht der Isotopenverteilung.

Unsere Untersuchungen über die Metall- π -Komplexbildung von **1** werden fortgesetzt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Hellmann, Chemische Werke Hüls, für die freundliche Überlassung von Hexamethyl-Dewar-Benzol. Die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, und der *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützten uns mit wertvollen Sachhilfen.

Herrn Dr. J. Müller und Herrn W. Dollacker danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Darstellungen wurden unter hochgereinigtem Stickstoff mit absoluten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln sowie mit stickstoffgesättigtem Hexamethyl-Dewar-Benzol durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer IR-21-Spektrometer aufgenommen. Die Messungen der 1H -NMR-Spektren erfolgten mit dem Analytical Spectrometer A 60 der Fa. Varian. Als Lösungsmittel diente N_2 -gesättigtes Chloroform- d_1 . Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit einem Atlas CH 4 Gerät (TO 4; Ofenschiffchen; 50 eV) durchgeführt.

1. *Hexamethyl-Dewar-Benzol-chrom(0)-tetracarbonyl*, $C_{12}H_{18}Cr(CO)_4$ (**3a**): In einem 500-ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler und N_2 -Aufsatz werden 5.0 g (19.4 mMol) $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ in etwa 200 ccm Dioxan gelöst. Zu der intensiv gelben Lösung werden 25 ccm (20.2 g, 125 mMol) *Hexamethyl-Dewar-Benzol* (**1**) gegeben. Man läßt bei 40° unter Rühren i. Wasserstrahlvak. (~20 Torr) 2 Stdn. unter Rückfluß kochen. Dabei empfiehlt es sich, zwischen Reaktionsgefäß und Wasserstrahlpumpe eine Kühlfalle einzuschalten, die auf ~0° gehalten wird. Darin aufgefangenes Dioxan kann dann von Zeit zu Zeit in das Reaktionsgefäß zurückgegeben werden. Aus der tiefdunkelbraunen Lösung wird das Lösungsmittel bei 40–60° i. Wasserstrahlvak. abgezogen; überschüss. **1** entfernt man i. Hochvak. bei 40°. Der zähflüssige, tiefdunkelbraune Rückstand wird in etwa 50 ccm *n*-Hexan aufgenommen. Man

filtriert über eine G3-Fritte, die etwa 5 cm hoch mit Al_2O_3 (Riedel-de Haen AG, Aluminiumoxid S neutral, Akt.-St. III) überschichtet ist, von unlöslichen Produkten ab. Anschließend wird noch so lange mit n-Hexan nachgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Die gelbe Hexanphase wird zur Trockne eingengt. Den gelben Rückstand beginnt man vorsichtig bei 60° i. Hochvak. zu sublimieren. Zuerst verflüchtigt sich farbloses $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Anschließend bildet sich eine gelbe Zone, die aus **3a** besteht. Die Sublimationstemp. wird langsam im Laufe von 2 Stdn. auf 80° gesteigert und noch 3 Stdn. auf 80° gehalten, um eine vollständige Sublimation zu erreichen. Man erhält gelborangefarbenes, luftbeständiges **3a**. Im N_2 -gefüllten Röhrchen Zers. bei 115° , Ausb. 123.6 mg (1.9%, bez. auf $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$).

$\text{CrC}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (326.3) Ber. Cr 15.94 C 58.90 H 5.56 O 19.61
 Gef. Cr 15.93 C 58.84 H 5.55 O 19.80
 Mol.-Gew. 334 (osmometr. in Benzol)

2. *Hexamethyl-Dewar-Benzol-molybdän(0)-tetracarbonyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Mo}(\text{CO})_4$ (**3b**): Wie unter 1. werden zur Suspension von 16 g (53 mMol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ in 200 ccm Dioxan 40 ccm (32 g, 200 mMol) *Hexamethyl-Dewar-Benzol* gegeben. Bei $40^\circ/20$ Torr wird $2\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann analog 1. aufgearbeitet. Da **3b** in Lösung sehr empfindlich ist, wird über eine G3-Fritte mit einer 5 cm hohen Schicht aus Celluloseflocken in ein auf $\sim 0^\circ$ gekühltes Schlenk-Rohr filtriert. Die gelbe Hexanphase wird bei 0° i. Wasserstrahlvak. zur Trockne eingengt. Man sublimiert bei 80° i. Hochvak. und steigert die Temp. sehr vorsichtig bis auf 90° . Zuerst verflüchtigt sich farbloses $\text{Mo}(\text{CO})_6$, dann erhält man hellgelbes, luftempfindliches **3b**. Unter N_2 Zers. bei 98° . Ausb. 35.2 mg (0.2%, bez. auf $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$).

$\text{MoC}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (370.3) Ber. Mo 25.91 C 51.90 H 4.90 O 17.28
 Gef. Mo 26.04 C 51.84 H 4.93 O 17.30

3. *Hexamethyl-Dewar-Benzol-wolfram(0)-tetracarbonyl*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{W}(\text{CO})_4$ (**3c**): Analog 1. werden 25 g (64 mMol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$ in 200 ccm Dioxan mit 60 ccm (48 g, 300 mMol) *Hexamethyl-Dewar-Benzol* bei $40^\circ/20$ Torr 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird wie unter 1. aufgearbeitet. Man beginnt die Sublimation bei 100° und steigert langsam auf 120° . Zuerst verflüchtigt sich farbloses $\text{W}(\text{CO})_6$, dann erhält man hellgelbes, luftbeständiges **3c**. Unter N_2 Zers. bei 147° . Ausb. 357.0 mg (1.3%, bez. auf $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{W}(\text{CO})_3$).

$\text{WC}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (458.2) Ber. W 40.13 C 41.94 H 3.96 O 13.97
 Gef. W 40.97 C 42.10 H 4.01 O 14.00
 Mol.-Gew. 460 (osmometr. in Benzol).

[405/67]