

Ernst Otto Fischer, Fritz R. Kreißl, Cornelius G. Kreiter und Ernst W. Meineke

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, XLVIII¹⁾

cis-Bis[dimethylphosphino(äthoxy)carben]-tetracarbonyl-chrom(0) und -wolfram(0), zwei neuartige Bis-carben-Komplexe

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München
(Eingegangen am 22. März 1972)

Setzt man Chrom- oder Wolframhexacarbonyl nacheinander mit Lithiumdimethylphosphid in Äther und Triäthylxonium-tetrafluorborat in Methylenchlorid um, so erhält man *cis*-Bis[dimethylphosphino(äthoxy)carben]-tetracarbonyl-chrom(0) (**1**) und -wolfram(0) (**2**), $(\text{CO})_4\text{M}[\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ (M = Cr, W). Die Struktur der Komplexe konnte mit Hilfe der IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren gesichert werden.

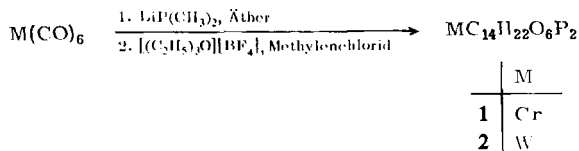
Transition Metal Carbene Complexes, XLVIII¹⁾

cis-Bis[dimethylphosphino(ethoxy)carbene]tetracarbonylchromium(0) and -tungsten(0), Two Novel Biscarbene Complexes

When chromium- or tungstenhexacarbonyl are treated with lithiumdimethylphosphide in ether and successively with triethylxonium tetrafluoroborate in methylenechloride *cis*-bis-[dimethylphosphino(ethoxy)carbene]tetracarbonylchromium(0) and -tungsten(0), $(\text{CO})_4\text{M}[\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ (M = Cr, W), are obtained. The structures of the complexes have been ensured by means of their i.r., ¹H-n.m.r. and mass spectra.

Darstellungsverfahren

Metallcarbonyl-Komplexe reagieren in Äther mit Lithiumdialkylamiden zu Lithium-carbamoyl-carbonyl-metallaten, die mit Triäthylxonium-Salz in die Dialkyl-amino(äthoxy)carben-Komplexe übergeführt werden können²⁾. Die Anwendung des gleichen Reaktionsprinzips auf Chrom- sowie Wolframhexacarbonyl und Lithiumdimethylphosphid in Äther, nebst daran anschließender Alkylierung mit Triäthylxonium-tetrafluorborat in Methylenchlorid, führt neben verschiedenen, vorerst nicht näher untersuchten roten Reaktionsprodukten zu gelbroten bis gelbbraunen Komplexen der Zusammensetzung $\text{MC}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2$ (**1**: M = Cr; **2**: M = W).



¹⁾ XLVII. Mitteil.: F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und E. O. Fischer, *Angew. Chem.*, im Druck.

²⁾ E. O. Fischer und H. J. Kollmeier, *Angew. Chem.* **82**, 325 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 309 (1970); E. O. Fischer, F. R. Kreißl, E. Winkler und C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **105**, 588 (1972).

Die Komplexe **1** und **2** sind diamagnetisch und in n-Hexan, Benzol oder Äther gut löslich. **1** weist in Cyclohexan bei 20° ein sehr hohes Dipolmoment von 8.30 ± 0.1 Debye auf. Im Massenspektrum treten bei **1** und **2** neben den Peaks für die Molekulationen (m/e 400 für **1** und m/e 532 (bez. auf ^{184}W) für **2**) unter anderem auch die Bruchstücke $\text{MC}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{P}_2(\text{CO})_n$, $n = 3, 2, 1, 0$, auf.

IR- und ^1H -NMR-Spektren

Die IR-Spektren von **1** und **2** zeigen in n-Heptan jeweils drei scharfe νCO -Banden bei 2008 cm^{-1} , 1917 cm^{-1} , 1894 cm^{-1} (**1**) bzw. 2016 cm^{-1} , 1918 cm^{-1} , 1895 cm^{-1} (**2**). Deren Lage und Intensität sprechen dafür, daß **1** und **2** oktaedrische Tetracarbonyl-Komplexe sind, in denen zwei *cis*-ständige Positionen mit anderen Liganden besetzt sind. Nimmt man die Liganden in erster Näherung als rotations-symmetrisch an, so beeinflussen sie die Symmetrie des $(\text{CO})_4\text{M}$ -Restes nicht. **1** und **2** gehören somit der Punktgruppe C_{2v} an. Für diese sind vier νCO -Banden zu erwarten, zwei der Rasse A_1 und je eine der Rassen B_1 und B_2 ³⁾. Da **1** und **2** nur je 3 νCO -Banden zeigen, wie z. B. auch *cis*- $(\text{CO})_4\text{M}(\text{PH}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)⁴⁾, muß eine zufällige Entartung zweier Fundamentalschwingungen vorliegen. Aufgrund der Intensitäten der Banden ist mit einiger Sicherheit anzunehmen, daß die B_1 - und die B_2 -Schwingungen gleiche Frequenzen besitzen. Die Kraftkonstanten ergeben sich mit dieser Annahme zu $k_1 = 14.84$, $k_2 = 15.18$, $k_1 = 0.34$ (**1**) bzw. $k_1 = 14.87$, $k_2 = 15.24$, $k_1 = 0.36$ $\text{mdyn}/\text{\AA}$ (**2**).

Die ^1H -NMR-Spektren von **1** und **2** zeigen in Aceton- d_6 wie Toluol- d_8 bei Raumtemp. jeweils ein Quartett und ein Triplett, entsprechend einer Äthoxygruppe, sowie ein Multiplett, welches von den *P*-Methyl-Gruppen herrührt. Die relativen Intensitäten sind 2 : 3 : 6 (siehe Abbild. und Tab.).

Tab. ^1H -NMR-Spektren von $\text{CrC}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2$ und $\text{WC}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2$ bei 40° in Aceton- d_6 (a) und Toluol- d_8 (b). Chemische Verschiebungen rel. int. TMS

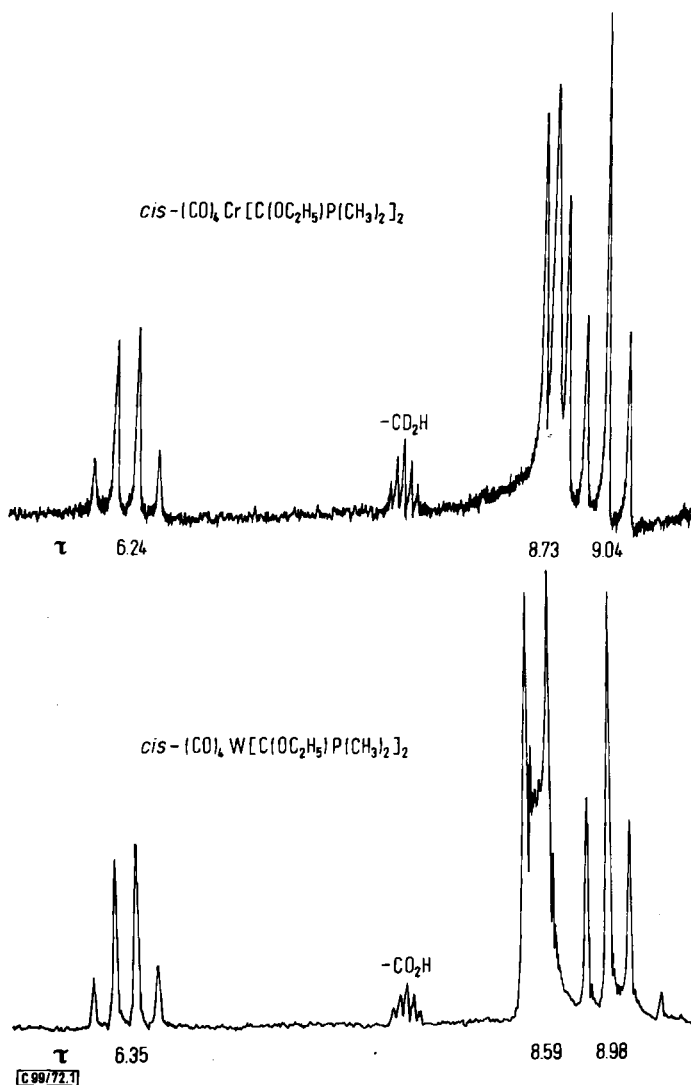
		τ_{OCH_2}	$\tau_{\text{OCH}_2\text{CH}_3}$	τ_{PCH_3}
$\text{CrC}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2$	(1)	5.93	8.65	8.47 (a)
		6.24	9.04	8.73 (b)
$\text{WC}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2$	(2)	5.85	8.64	8.29 (a)
		6.35	8.98	8.59 (b)

Besonders auffällig sind die Signalformen der *P*-Methylgruppen. Im Spektrum von **1** erscheint praktisch eine Art Triplett, mit zwei gleichintensiven, 7.5 Hz voneinander getrennten Linien und einer verbreiterten Zentrallinie doppelter Intensität. Im Falle von **2** erscheinen ebenfalls die beiden scharfen Linien, hier im Abstand von 7.3 Hz, doch sind zwischen ihnen mehrere weniger intensive Linien zu erkennen, die jedoch nicht ganz zufriedenstellend aufgelöst werden. Ähnliche ^1H -NMR-Signale zeigen auch die *P*-Methylgruppen von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{2+5)}$

³⁾ F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

⁴⁾ E. O. Fischer, E. Louis und W. Bathelt, J. organomet. Chem. **20**, 147 (1969).

⁵⁾ J. J. Brophy und M. J. Gallagher, Austral. J. Chem. **20**, 503 (1967).



Abbild. 1H -NMR-Spektren von *cis*-Bis[dimethylphosphino(äthoxy)carben]-tetracarbonylchrom(0) (1) und -wolfram(0) (2) in Toluol- d_8 . Chemische Verschiebung relativ int. TMS

oder *cis*- $H_2Ru[PCH_3(C_6H_5)_2]_4$ ⁶⁾. Man erklärt ihr Zustandekommen mit einer Spin-Spin-Kopplung zwischen den P-Atomen, wodurch die Methylgruppen, obwohl sie merklich nur mit dem direkt gebundenen P-Atom koppeln, in den Einflußbereich beider P-Atome gelangen. Man hat für ähnliche Fälle die Bezeichnung virtuelle

⁶⁾ K. C. Dewhirst, W. Keim und C. A. Reilly, Inorg. Chem. 7, 546 (1968).

⁷⁾ F. A. L. Anet, Canad. J. Chem. 39, 2262 (1961); R. K. Harris, ebenda 42, 2275 (1964).

Kopplung eingeführt und die Spektren von $X_nAA'X'_n$ -Systemen berechnet⁷⁾. Wenn man die Kopplungskonstanten J_{AX} und $J_{AX'}$ in den Größen $N = |J_{AX} + J_{AX'}|$ und $L = |J_{AX} - J_{AX'}|$ zusammenfaßt, so hängt das Erscheinungsbild des X-Spektrums nur vom Quotienten $L/|J_{AA}|$ ab. Im Falle von **1** und **2** liegen $X_6AA'X'_6$ -Spinsysteme vor, $L/|J_{AA'}|$ kann für **1** auf etwa 0.3–0.6, für **2** auf 0.8–1.5 abgeschätzt werden.

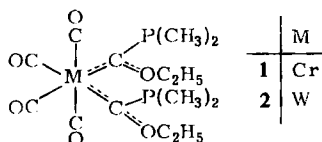
Kühlt man die Lösung von **2** in Tetrahydrofuran- d_8 ab, so beginnen sich die Signale der *O*-Äthylgruppe ab -80° sukzessive zu verbreitern, eine Signalaufspaltung wird jedoch selbst bei -115° noch nicht beobachtet. Die Breite des *P*-Methylsignals bleibt dagegen im wesentlichen unverändert.

Diskussion und Strukturableitung

Die Reaktionsführung zur Herstellung von **1** und **2** ließ aufgrund unserer bisherigen Erfahrungen die Bildung von Dimethylphosphino(äthoxy)carben-pentacarbonylchrom(0) und -wolfram(0) erwarten. Die analytischen Daten und IR-Spektren der einzigen, bisher untersuchten Produkte der offenbar sehr komplex verlaufenden Reaktionen ergeben, daß diese einen CO-Ligand weniger enthalten und daß dafür an zwei *cis*-ständigen Positionen zwei Liganden $C_5H_{11}OP$ oder ein zweizähliger Ligand $C_{10}H_{22}O_2P_2$ gebunden sind.

Die *O*-Methylengruppen von **1** und **2** sind im Vergleich zu normalen *O*-Methylengruppen magnetisch deutlich schwächer abgeschirmt, was für *O*-Alkylgruppen, die an koordinierten Carbenkohlenstoffatomen gebunden sind, charakteristisch ist⁸⁾.

Weiterhin spricht die Linienverbreiterung des *O*-Äthylsignals bei tiefen Temperaturen für einen gewissen Doppelbindungsanteil der Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen und somit für die Möglichkeit, Isomere zu bilden. Diese Befunde stützen unsere Auffassung, daß es sich bei **1** und **2** um Bis-carben-tetracarbonyl-Komplexe mit Dimethylphosphino(äthoxy)carben-Liganden handelt, in denen zugleich erstmals Phosphor als Heteroatom in der Carbengruppe vorliegt.



Die *P*-Methylsignale sind ebenfalls mit solchen Strukturen zu vereinbaren. Aufgrund der IR-Spektren müssen die beiden Phosphino(äthoxy)carben-Liganden in *cis*-Stellung zueinander stehen. Eine Spin-Spin-Kopplung der beiden Phosphoratome ist dann möglich und erklärt die eigenartige Struktur der *P*-Methylsignale. Dagegen sollte eine direkte *P*-H-Kopplung zwischen den beiden Carbenliganden vernachlässigbar klein sein. Die Aufspaltung der beiden Außenlinien der *P*-Methylsignale, die gleich N ist, ist damit dann gleich J_{PCH} zu setzen. Mithin sind L in **1** und **2** mit 7.5 und 7.3 praktisch gleich. Die Größe der J_{PCH} -Kopplung fällt ganz in den Bereich

⁸⁾ C. G. Kreiter und E. O. Fischer, Angew. Chem. **81**, 780 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 761 (1969).

normaler substituierter Methylphosphine⁹⁾. Eine Änderung der Hybridisierung oder eine starke Positivierung des Phosphors ist daher auszuschließen. An sich unwahrscheinliche Strukturen mit zusätzlicher Phosphor-Phosphor-Bindung entfallen damit.

Die Kopplungskonstanten J_{PCCrCP} und J_{PCWCP} sind dagegen deutlich verschieden. Der Quotient $L/|J_{AA'}|$ zeigt, daß die Kopplung in **1** größer ist als in **2**, was wegen der längeren Wolfram-Kohlenstoff-Bindungen im Vergleich zu den Kohlenstoff-Chrom-Bindungen plausibel erscheint. P-P-Kopplungen über ein Metallatom hinweg sind bereits öfters an Phosphinmetall-Komplexen beobachtet worden¹⁰⁾. Meist sind die Kopplungen zwischen *cis*-ständigen Phosphin-Liganden kleiner als die zwischen *trans*-ständigen. Bei den Komplexen der Metalle der VI. Nebengruppe wurde jedoch ein umgekehrtes Verhalten festgestellt.

Etwas unerwartet ist, daß in den ¹H-NMR-Spektren von **1** und **2** jeweils nur ein *P*-Methylsignal erscheint. Bei den vergleichbaren homologen Dimethylamino-(äthoxy)carben-Komplexen sind bei Raumtemperatur neben den Signalen einer Äthoxygruppe zwei *N*-Methylsignale sichtbar. Diese fallen erst beim Erwärmen der Komplexe zusammen. Dies beweist einen relativ hohen π -Bindungsanteil der Carbenkohlenstoff-Stickstoff-Bindung, wodurch die beiden *N*-Methylgruppen in verschiedenen chemischen Umgebungen in der Carbenligand-Ebene festgehalten werden. Die Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ist dagegen nur mit einem geringeren π -Anteil versehen, die Äthoxygruppe kann daher leicht ihre Position zwischen der *cis*- und *trans*-Anordnung wechseln²⁾. Man könnte nun von den *P*-Methylsignalen von **1** und **2** ein ähnliches Verhalten erwarten, d. h. eine Aufspaltung bei tiefen Temperaturen in zwei Signale. Doch ist dies keineswegs der Fall, was auf einen, falls überhaupt, nur kleinen π -Anteil der Carbenkohlenstoff-Phosphor-Bindung hindeutet. Dies ist durchaus konform mit dem bekannten *p*-Charakter der drei Bindungen in PR₃-Phosphinderivaten. Der hohe *s*-Charakter des freien Elektronenpaares vereitelt die Ausbildung von π -Bindungen. Immerhin scheint das Phosphoratom wegen seiner kleinen Elektronegativität den Elektronenmangel am Carbenkohlenstoff rein induktiv beträchtlich zu erniedrigen. Hierfür spricht der kleine π -Anteil der Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Bindung im hierfür bei tiefen Temperaturen besonders untersuchten **2**. Die Ladungsübertragung vom Phosphor scheint besser zu sein als beispielsweise die einer Alkylgruppe.

Offen bleibt vorerst die Frage, ob **1** und **2** durch eine Disproportionierung von intermediär gebildeten Monocarben-Komplexen entstehen oder ob ihre Bildung auf einen Doppelangriff des Lithiumdimethylphosphids auf die Hexacarbonyl zurückzuführen ist. Daß mitunter Mono-carben-carbonyl-Komplexe zu Bis-carben- und Carbonyl-Komplexen disproportionieren, ist zwar bekannt¹¹⁾, doch sind hierfür wesentlich schärfere Bedingungen nötig, als sie bei der Darstellung von **1** und **2** auftreten.

⁹⁾ M. J. Gallagher, Austral. J. Chem. **21**, 1197 (1968).

¹⁰⁾ E. Moser und E. O. Fischer, J. organomet. Chem. **15**, 157 (1968), und dort zitierte Literatur.

¹¹⁾ K. Öfele und M. Herberhold, Angew. Chem. **82**, 775 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 739 (1970).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen, Herrn Dozent Dr. J. Müller für die Aufnahme der Massenspektren sowie Herrn Dipl.-Chem. M. F. Eckel für die Überlassung eines Programms zur Berechnung der Kraftkonstanten.

Beschreibung der Versuche

1. Spektroskopische Messungen

IR-Spektren: Die Aufnahmen im νCO -Bereich wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, durchgeführt. LiF-Optik.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Es wurden 10–15proz. Lösungen mit einem Varian-A-60-Modell, ausgerüstet mit dem Zusatz V-6040, für Messungen bei verschiedenen Temperaturen, verwendet.

Massenspektren: Die Aufnahmen erfolgten mit einem Atlas-CH 4-Massenspektrometer. Ionenquelle TO 4 Ofen.

2. *Darstellung der Verbindungen*: Alle Arbeiten wurden unter peinlichstem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (LiAlH_4 , P_4O_{10}) und N_2 -gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt) wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. vom Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.

a) $\text{HP}(\text{CH}_3)_2^{12)}$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}][\text{BF}_4]^{13)}$ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

b) *Lithiumdimethylphosphid*: Zu einer Lösung von 2,0 g (32,2 mMol) *Dimethylphosphin* in 100 ccm Äther wurden unter N_2 und Rühren 1,92 g (30 mMol) *n-Butyllithium* in 15 ccm *n*-Hexan bei -78° getropft. Der Rückflußkühler wurde mittels eines Kryostaten auf -55° gehalten. Anschließend rührte man 3 Std., wobei nicht mehr gekühlt wurde. Es bildete sich eine Suspension von *Lithiumdimethylphosphid* in Äther.

c) *Bis(dimethylphosphino(äthoxy)carben)-tetracarbonylchrom(0)*, $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ (1): Zur Suspension von 6,6 g (30 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 600 ccm Äther tropft man unter N_2 und Rühren langsam bei -78° die Suspension von *Lithiumdimethylphosphid* (Darstellung 2b). Die Reaktionslösung färbt sich rasch gelb, bei anschließendem 2stdg. Rühren bei Raumtemp. tritt Rotbraunfärbung und ein Niederschlag auf. Man zieht den Äther am Wasserstrahlvak. ab, nimmt den Rückstand bei -50° in 100 ccm CH_2Cl_2 auf und versetzt langsam mit einer Lösung von 5,7 g (30 mMol) *Triäthylxonium-tetrafluorborat* in 30 ccm CH_2Cl_2 . Man rührt 20 Min. bei Raumtemp. und zieht das CH_2Cl_2 dann am Wasserstrahlvak. ab. Der rotbraune Rückstand wird auf einer kühlbaren ($+10^\circ$) Säule ($l = 40$ cm, $\varnothing = 2$ cm) auf Kieselgel chromatographiert. In Hexan/Benzol (4:1) läuft als zweite eine rotbraune Zone. Diese wird gesammelt, der Komplex in ihr vom Lösungsmittel befreit und erneut auf eine Säule ($l = 20$ cm, $\varnothing = 1$ cm) aufgegeben. Als Laufmittel verwendet man diesmal Pentan. Der Komplex wird aufgefangen und i. Hochvak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhält gelbrote Kristalle. Schmp. 93° , Ausb. 180 mg (1,5%, bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$).

$\text{CrC}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2$ (400,3) Ber. Cr 12,99 C 42,01 H 5,54 O 23,98 P 15,48

Gef. Cr 13,28 C 42,14 H 5,54 O 24,20 P 15,20

Mol.-Gew. 400 (massenspektrometr.)

¹²⁾ J. Grobe, J. F. Helgerud und H. Stieraud, Z. anorg. allg. Chem. **371**, 123 (1969), sowie persönliche Mitteilungen von J. Grobe.

¹³⁾ H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, J. prakt. Chem. **147**, 257 (1937).

d) Bis[*dimethylphosphino(äthoxy)carben*]-tetracarbonyl-wolfram(0), $(\text{CO})_4\text{W}[\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ (2): Zu 10.5 g (30 mMol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 1 l Äther wird bei Raumtemp. langsam eine Suspension von *Lithiumdimethylphosphid* in Äther (Darstellung 2b) getropft. Die Lösung färbt sich gelb. Man rührt dann 5 Stdn., wobei die Farbe des Kolbeninhaltes langsam nach Rot umschlägt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Wasserstrahlvak. bleibt ein roter Feststoff zurück. Seine Äthylierung und weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter 2c). Gelbbraune Kristalle. Schmp. 101°, Ausb. 245 mg (1.5%, bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$).

$\text{WC}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{P}_2$ (532.1) Ber. C 31.60 H 4.17 O 18.04

Gef. C 31.67 H 4.25 O 18.20

Mol.-Gew. 532 (massenspektrometr., bez. auf ^{184}W)

[99/72]