

Basenstabilisierte Germylene, III¹⁾

Stickstoff-Germanium-Ylid-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram

Peter Jutzi* und Hans-Joachim Hoffmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 4. Juni 1974

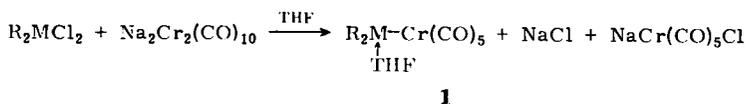
Durch photochemische Umsetzung von 3-Benzothiazol-dichlorgermylen mit den Hexacarbonylen von Chrom, Molybdän und Wolfram entstehen die Ylid-Komplexe des Typs $C_7H_5NS \cdot GeCl_2M(CO)_5$. Der Benzothiazol-dichlorgermylen-Ligand zeichnet sich durch ein hohes π -Akzeptorvermögen aus. Die Struktur der Komplexe wird durch IR-, 1H -NMR- und Massenspektren gesichert.

Base-stabilized Germylenes, III¹⁾

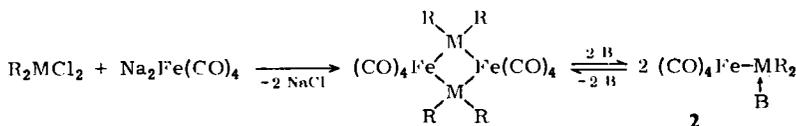
Nitrogen-Germanium-Ylide Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten

The photochemical reaction of 3-benzothiazole-dichlorgermylene with the metal hexacarbonyls of chromium, molybdenum, and tungsten yields ylide complexes of the type $C_7H_5NS \cdot GeCl_2M(CO)_5$. The benzothiazole-dichlorgermylene ligand is characterised by good π -acceptor qualities. The structure of the complexes is confirmed by i. r., 1H n. m. r., and mass spectra.

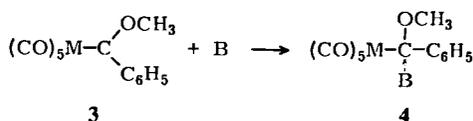
Nach der Synthese des ersten Übergangsmetall-Carben-Komplexes durch *Fischer* und *Maasböl*²⁾ hat es nicht an Versuchen gefehlt, auch mit den Homologen des Kohlenstoffs analoge Verbindungen herzustellen. Von *Mark*^{3,4)} konnten in den letzten Jahren zwar Übergangsmetallkomplexe **1** und **2** mit Dialkylgermylen-, -stannyl- und -plumbylen-Liganden dargestellt werden; da diese jedoch jeweils noch ein koordiniertes Basenmolekül enthalten, werden sie besser als Ylid- denn als carbenanaloge Komplexe beschrieben^{4a)}.



1a: R = CH₃, M = Ge



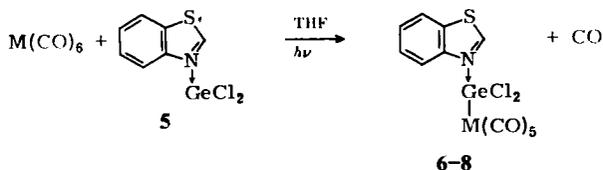
Ausgehend von Carbenkomplexen **3** wurden kürzlich von *Fischer*, *Kreibl* et al.^{5,6)} auch Stickstoff-Kohlenstoff-Ylid-Komplexe beschrieben. Bei der Umsetzung von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) bzw. -wolfram(0) (**3**) mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan bzw. 1-Azabicyclo[2.2.2]octan entstehen Verbindungen des Typs **4**.



Wir berichten hier über ein neues, einfaches Verfahren zur Synthese von Stickstoff-Germanium-Ylid-Übergangsmetallkomplexen am Beispiel der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram.

Darstellung

Vor kurzem gelang uns die Stabilisierung einer monomeren Dichlorgermylen-Einheit durch die aromatische Stickstoffbase Benzothiazol¹⁾. Bei der photochemischen Umsetzung dieses Adduktes **5** mit den Hexacarbonylen der 6. Nebengruppe nach der Methode von *Strohmeier*⁷⁾ entstehen in etwa 60proz. Ausbeute die entsprechenden Benzothiazol-dichlorgermylen-Komplexe von Chrom (**6**), Molybdän (**7**) und Wolfram (**8**):



	M	Zers.[°C]	Farbe
6	Cr	144	hellgrün
7	Mo	153	beige
8	W	166	hellgelb

Die Komplexe sind im Gegensatz zu den von *Marks* isolierten Verbindungen **1** und **2** überraschend unempfindlich gegenüber Hydrolyse und Oxidation und zudem thermisch recht stabil.

Bei obiger Umsetzung ist prinzipiell die Entstehung auch anders strukturierter Verbindungen denkbar. Die Struktur von **6–8** wurde durch spektroskopische Daten, die im folgenden beschrieben werden, sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse der Molybdänverbindung⁸⁾ bestimmt.

1) 1a) I. Mitteil.: *P. Jutzi, H.-J. Hoffmann, D. J. Brauer* und *C. Krüger*, *Angew. Chem.* **85**, 1116 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 1002 (1973). — 1b) II. Mitteil.: *P. Jutzi, H.-J. Hoffmann* und *K. H. Wyes*, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

2) *E. O. Fischer* und *A. Maasböl*, *Angew. Chem.* **76**, 645 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 580 (1964).

3) *T. J. Marks*, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 7090 (1971).

4) *T. J. Marks* und *A. R. Newman*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 769 (1973).

4a) Echte Stannylenkomplexe werden beschrieben von: *P. J. Davidson* und *M. Lappert*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 317.

5) *F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter* und *K. Weiß*, *Angew. Chem.* **85**, 617 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 563 (1973).

6) *F. R. Kreißl* und *E. O. Fischer*, *Chem. Ber.* **107**, 183 (1974).

7) *W. Strohmeier*, *Angew. Chem.* **76**, 873 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 730 (1964).

8) *C. Krüger* und *D. J. Brauer*, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Erste Versuche zur Überführung der Ylid- in echte Germylen-Komplexe waren erfolglos. Bei Umsetzung von **6**, **7** oder **8** mit Bortrichlorid, welches mit **5** unter Spaltung der Ge—N-Bindung zum Benzothiazol-Bortrichlorid-Addukt und zu polymerem Dichlorgermylen reagiert^{1b)}, erfolgt keine Reaktion. Chlorwasserstoff reagiert mit den Ylidkomplexen zu den entsprechenden Benzothiazolium-pentacarbonyl(trichlorgermido)metallaten⁹⁾.

Spektroskopische Untersuchungen

1. IR-Spektren

Wichtige Informationen über die Bindungsverhältnisse erhält man aus den IR-Spektren im Bereich der C—O- und Ge—Cl-Valenzschwingungen. Anzahl und Intensität der Banden im ν CO-Bereich der Lösungsspektren entsprechen oktaedrischen Pentacarbonylkomplexen. Die unter Zugrundelegung lokaler C_{4v} -Symmetrie zugeordneten CO-Valenzschwingungen sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. IR-Lösungsspektren (Methylenchlorid komp.) von **6**–**8** im ν CO-Bereich; in Klammern Messungen in Nujol

Verbindung	A ₁	B ₁	A ₁	E [cm ⁻¹]
6	2065 s	(2020) w	1983 w	1938 vs
7	2075 s	(2010) w	1985 w	1943 vs
8	2075 s	(2010) w	1990 w	1935 vs

Aus der Lage der längerwelligen A₁-Bande in **6**–**8** kann geschlossen werden, daß der Benzothiazol-dichlorgermylen-Ligand ein ausgeprägtes π -Akzeptorvermögen besitzt. Dies wird besonders deutlich, wenn man verschiedene Ylid- und Carbenkomplexe miteinander vergleicht, wie dies in Tab. 2 für den Fall der Chromverbindungen **4a**, **1a**, **6** und **3a** getan wird: So ist im (1-Azabicyclo[2.2.2]octan-methoxyphenylmethyl)pentacarbonylchrom (**4a**)⁶⁾ prinzipiell keine Rückbindung möglich; eine solche kann jedoch beim Pentacarbonyl(tetrahydrofuran-dimethylgermylen)chrom (**1a**)³⁾ aufgrund vorhandener leerer d-Orbitale am Germanium auftreten. Eine wirkungsvollere Rückbindung ist im (Benzothiazol-dichlorgermylen)pentacarbonylchrom (**6**) möglich, da die Chlorliganden am Germanium eine d-Orbitalkontraktion bewirken und damit die Akzeptorfähigkeit des Germaniums erhöhen. Eine Bestätigung hierfür findet man beim Vergleich der jeweiligen längerwelligen A₁-Bande, die beim Übergang **4a**–**1a**–**6** deutlich kurzwellig verschoben wird. Vergleicht man schließlich den Ylid-Komplex **6** mit dem echten Carben-Komplex **3a**⁶⁾, so erweist sich anhand der IR-Daten der Ylid-Ligand als der bessere π -Akzeptor.

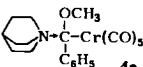
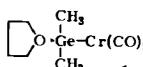
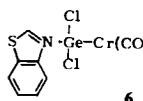
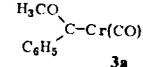
Die guten Rückbindungseigenschaften des Benzothiazol-dichlorgermylens kommen auch in den ermittelten Strukturdaten des Molybdänkomplexes **7** zum Ausdruck: der Mo—Ge-Abstand ist mit 2,521 Å um etwa 11 % kürzer als die Summe der kovalenten Radien⁸⁾.

In den Verbindungen **5**–**8** lassen sich die beiden erwarteten Ge—Cl-Valenzschwingungen zweifelsfrei zuordnen (siehe Tab. 3). Vergleicht man die Lage der Schwingungen in **5** mit derjenigen in **6**–**8**, so beobachtet man eine kurzwellige Verschiebung von

⁹⁾ P. Jutzi, H.-J. Hoffmann und D. Hufnagel, in Vorbereitung.

jeweils etwa 40 cm^{-1} . Dies ist im Einklang mit einer Abnahme der Elektronendichte am Germaniumatom bei der Komplexbildung und bestätigt koordinative Bindungen mit dem freien Elektronenpaar am Germanium in **5**.

Tab. 2. IR-Lösungsspektren von **4a**, **1a**, **6** und **3a** im νCO -Bereich

Verbindung	A_1	A_1	$E\text{ [cm}^{-1}\text{]}$	Lösungsmittel
 4a	2032	1866	1894	CH_2Cl_2
 1a	2038	1942	1922	Hexan
 6	2065	1983	1938	CH_2Cl_2
 3a	2060	1947	1938	CH_2Cl_2

Tab. 3. IR-Spektren (in Nujol) von **5–8** im $\nu\text{Ge-Cl}$ -Bereich

Verbindung	$\nu\text{Ge-Cl}$	$[\text{cm}^{-1}]$
5	330	300
6	370	340
7	368	338
8	368	340

2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Bei den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6–8** (siehe Tab. 4, 7) informiert die Lage des Resonanzsignals für das C-2-Proton des Benzothiazols über die Bindungsverhältnisse im Heterocyclus. Es ist bekannt, daß bei einer Koordination am Imino-Stickstoff eine Verschiebung des 2-H-Signals zu niedrigeren Feldstärken erfolgt^{1,10}. Die Abnahme der Elektronendichte am N-Atom wird durch Elektronen des Rings teilweise kompensiert, was zur Folge hat, daß die Abschirmung des C-2-Protons geschwächt und Resonanz bei niedrigeren Feldstärken beobachtet wird.

Tab. 4. ^1H -chemische Verschiebungen des 2-H im Benzothiazol (= $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$) und in einigen Derivaten, gemessen in ppm, mit neg. Vorzeichen von TMS zu niedrigeren Feldstärken

Verbindung	2-H [ppm]	Lösungsmittel
$\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$ (9)	-8.95	CH_2Cl_2
$\text{C}_7\text{H}_5\text{NSCr}(\text{CO})_5$ (10)	-9.82	Aceton
$\text{C}_7\text{H}_5\text{NSMo}(\text{CO})_5$ (11)	-9.90	Aceton
$\text{C}_7\text{H}_5\text{NSW}(\text{CO})_5$ (12)	-10.10	Aceton
$\text{C}_7\text{H}_5\text{NSGeCl}_2$ (5)	-10.00	CH_2Cl_2
$\text{C}_7\text{H}_5\text{NSGeCl}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ (6)	-9.88	CH_2Cl_2
$\text{C}_7\text{H}_5\text{NSGeCl}_2\text{Mo}(\text{CO})_5$ (7)	-10.03	CH_2Cl_2
$\text{C}_7\text{H}_5\text{NSGeCl}_2\text{W}(\text{CO})_5$ (8)	-10.02	CH_2Cl_2

In Tab. 4 fällt auf, daß die Beanspruchung des freien Elektronenpaars am Imino-Stickstoff sich in allen Verbindungen auf die Lage des 2-H-Signals etwa gleich aus-

Tab. 5. Massenspektren von 6–8 [Elektronenenergie: 70 eV, Elektronenemission 260 μA (6, 8) bzw. 280 μA (7), Temp. 220°C (6, 7), 210°C (8)]

Verbindung 6			Verbindung 7			Verbindung 8		
<i>m/e</i>	Ion ⁺	Int. [%]	<i>m/e</i>	Ion ⁺	Int. [%]	<i>m/e</i>	Ion ⁺	Int. [%]
471	C ₇ H ₅ NSGeCl ₂ Cr(CO) ₅	8	517	C ₇ H ₅ NSGeCl ₂ Mo(CO) ₅	4	603	C ₇ H ₅ NSGeCl ₂ W(CO) ₅	3
443	C ₇ H ₅ NSGeCl ₂ Cr(CO) ₄	3	489	C ₇ H ₅ NSGeCl ₂ Mo(CO) ₄	2	575	C ₇ H ₅ NSGeCl ₂ W(CO) ₄	1
415	C ₇ H ₅ NSGeCl ₂ Cr(CO) ₃	4	461	C ₇ H ₅ NSGeCl ₂ Mo(CO) ₃	2	547	C ₇ H ₅ NSGeCl ₂ W(CO) ₃	2
387	C ₇ H ₅ NSGeCl ₂ Cr(CO) ₂	5	433	C ₇ H ₅ NSGeCl ₂ Mo(CO) ₂	2	519	C ₇ H ₅ NSGeCl ₂ W(CO) ₂	2
359	C ₇ H ₅ NSGeCl ₂ Cr(CO)	7	405	C ₇ H ₅ NSGeCl ₂ Mo(CO)	2	401	C ₇ H ₅ NSGeCl ₂ W(CO)	2
336	GeCl ₂ Cr(CO) ₅	31	382	GeCl ₂ Mo(CO) ₅	38	468	GeCl ₂ W(CO) ₅	50
308	GeCl ₂ Cr(CO) ₄	8	354	GeCl ₂ Mo(CO) ₄	3	440	GeCl ₂ W(CO) ₄	7
301	GeClCr(CO) ₅	10	347	GeClMo(CO) ₅	13	433	GeClW(CO) ₅	23
280	GeCl ₂ Cr(CO) ₃	6	326	GeCl ₂ Mo(CO) ₃	15	412	GeCl ₂ W(CO) ₃	29
273	GeClCr(CO) ₄	7	319	GeClMo(CO) ₄	52	405	GeClW(CO) ₄	5
252	GeCl ₂ Cr(CO) ₂	9	298	GeCl ₂ Mo(CO) ₂	13	384	GeCl ₂ W(CO) ₂	28
245	GeClCr(CO) ₃	5	291	GeClMo(CO) ₃	6	377	GeClW(CO) ₃	8
224	GeCl ₂ Cr(CO)	16	270	GeCl ₂ Mo(CO)	9	356	GeCl ₂ W(CO)	42
217	GeClCr(CO) ₂	6	263	GeClMo(CO) ₂	4	349	GeClW(CO) ₂	17
196	GeCl ₂ Cr	37	242	GeCl ₂ Mo	10	328	GeCl ₂ W	26
189	GeClCr(CO)	8	235	GeClMo(CO)	5	321	GeClW(CO)	10
161	GeClCr	10	207	GeClMo	3	293	GeClW	24
144	GeCl ₂	24	144	GeCl ₂	20	144	GeCl ₂	23
135	C ₇ H ₅ NS	300	135	C ₇ H ₅ NS	310	135	C ₇ H ₅ NS	250
109	GeCl	14	109	GeCl	11	109	GeCl	14
108	C ₆ H ₄ S	100	108	C ₆ H ₄ S	100	108	C ₆ H ₄ S	100

Tab. 6. Ansätze, Ausbeuten und Analysen der Verbindungen 6—8

	M(CO) ₆ g (mMol)	5 ¹⁾ g (mMol)	Ausb. g (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	Cl	N
6	2.20 (10.0)	2.78 (10.0)	2.5 (52)	C ₁₂ H ₅ Cl ₂ CrGeNO ₅ S (470.7)	Ber. 30.62 Gef. 30.84	1.06 1.16	15.06 15.2	2.97 2.79
7	2.64 (10.0)	2.78 (10.0)	3.2 (62)	C ₁₂ H ₅ Cl ₂ GeNMoO ₅ S (514.6)	Ber. 28.0 Gef. 28.18	0.97 1.07	13.77 13.8	2.72 2.74
8	3.52 (10.0)	2.78 (10.0)	3.8 (63)	C ₁₂ H ₅ Cl ₂ GeNO ₅ SW (602.5)	Ber. 23.92 Gef. 23.70	0.83 0.92	11.77 11.6	2.32 2.31

alle Komplexe gültiges Fragmentierungsschema. Eine zentrale Bedeutung kommt den Bruchstücken $\text{GeCl}_2\text{M}(\text{CO})_n$ mit $n = 0 \rightarrow 5$ zu. Ihre Existenz ist ein weiterer Hinweis für das Vorliegen von Germanium-Metall-Bindungen in **6–8** und beweist darüber hinaus das Auftreten echter Dichlorgermylen-Komplexe unter massenspektrometrischen Bedingungen.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. *N. Pelz* für die Aufnahme von Massenspektren, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff durchgeführt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60 (60 MHz); Infrarotspektren: Perkin Elmer Nr. 457; Massenspektren: Varian MAT-SM 1-BH; C,H,N-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Halogenwerte wurden nach Wurzschnitt-Aufschluß durch Titration nach Volhard erhalten, Molekül-Massen massenspektrometrisch ermittelt.

(*Benzothiazol-dichlorgermylen*)*pentacarbonylchrom(0)* (**6**), *-molybdän(0)* (**7**) und *-wolfram(0)* (**8**) (siehe Tab. 6 u. 7): Äquimolare Mengen Metallhexacarbonyl und 3-Benzothiazol-dichlorgermylen¹⁾ werden in 130 ml Tetrahydrofuran suspendiert und mit einem Hg-Hochdruckbrenner (TQ 150, Firma Heraeus, Hanau) solange bestrahlt, bis die berechnete Menge an Kohlenmonoxid abgespalten ist. Die Reaktionsdauer beträgt bei den in Tab. 6 angegebenen Ansätzen 3 bis 3 $\frac{1}{2}$ h. Um Rückreaktionen mit noch in der Lösung vorhandenem CO zu vermeiden, wird anschließend ein N_2 -Strom durch das Reaktionsgemisch geleitet. Man erhält je nach eingesetztem Metallcarbonyl eine gelbgrüne bis dunkelbraune Lösung. Das Tetrahydrofuran wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus 200 ml Methylcyclohexan umkristallisiert. Die Komplexe lösen sich gut in Methylenchlorid, Aceton und Tetrahydrofuran, mäßig in Benzol, Äther und Methylcyclohexan und schlecht in Pentan.

Tab. 7. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6–8**; chem. Verschiebungen in ppm, mit neg. Vorzeichen von i-TMS zu niedrigeren Feldstärken, gemessen in CH_2Cl_2

Verbindung	δ arom. H	δ 2-H
6	–(7.66–8.69) m[4]	–9.88 s[1]
7	–(7.67–8.68) m[4]	–10.03 s[1]
8	–(7.69–8.69) m[4]	–10.02 s[1]