

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XXXVII¹⁾**Reaktion von *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram mit Bis(diphenylarsino)methan**

Ernst Otto Fischer* und Alexander Ruhs

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 15. November 1977

Die Umsetzung von *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram mit Bis(diphenylarsino)methan (dam) führt unter Substitution einer bzw. zweier CO-Gruppen zu den Verbindungen *mer*-Br(CO)₃(dam)WCC₆H₅ (1) und Br(CO)₂(dam)₂WCC₆H₅ (2), welche dam als einzähnigen Liganden enthalten. Zusätzlich entsteht der zweikernige Komplex [Br(CO)₂WCC₆H₅]₂dam (3a), in dem den spektroskopischen Daten zufolge neben dam auch die beiden Bromatome als Brücken fungieren.

Transition Metal Carbyne Complexes, XXXVII¹⁾**Reaction of *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbyne)tungsten with Bis(diphenylarsino)methane**

trans-Bromotetracarbonyl(phenylcarbyne)tungsten reacts with bis(diphenylarsino)methane (dam) by replacement of one or two carbonyl groups to yield the compounds *mer*-Br(CO)₃(dam)WCC₆H₅ (1) and Br(CO)₂(dam)₂WCC₆H₅ (2), in which dam acts as a monodentate ligand. Additionally the binuclear complex [Br(CO)₂WCC₆H₅]₂dam (3a) is formed. The spectra for the latter complex indicate both dam and halide bridges.

trans-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)-Komplexe von Chrom und Wolfram reagieren mit Donormolekülen wie Triphenylphosphin, -arsin und -stibin unter Substitution einer bzw. zweier Carbonyl-Gruppen. Der Reaktionsablauf wird dabei sowohl von sterischen als auch elektronischen Effekten bestimmt²⁾.

Neue Aspekte waren bei der Umsetzung mit Bis(diphenylarsino)methan (dam) zu erwarten, welches sich in einer Reihe von Untersuchungen als ungewöhnlich vielseitiger Ligand erwiesen hat. So reagiert dam beispielsweise mit Verbindungen wie [M(CO)₄X₂]₂ (M = Cr, W; X = Cl, Br, I) zu sechs- und auch siebenfach koordinierten Komplexen, in denen es entweder ein- oder zweizähnig gebunden vorliegt³⁾. Daneben ist dam jedoch bevorzugt auch zur Ausbildung von Brücken zwischen zwei Metallatomen befähigt⁴⁾.

¹⁾ XXXVI. Mitteil.: E. O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs und F. R. Kreißl, Chem. Ber. 111, 2765 (1978), vorstehend.

²⁾ E. O. Fischer, A. Ruhs und F. R. Kreißl, Chem. Ber. 110, 805 (1977).

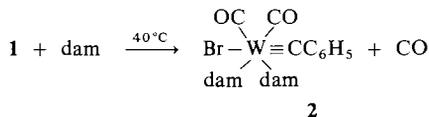
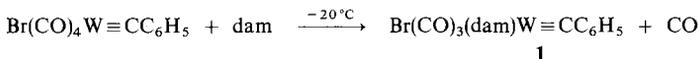
³⁾ R. Colton, Coord. Chem. Rev. 6, 269 (1971).

⁴⁾ R. Colton und C. J. Commons, Aust. J. Chem. 26, 1493 (1973).

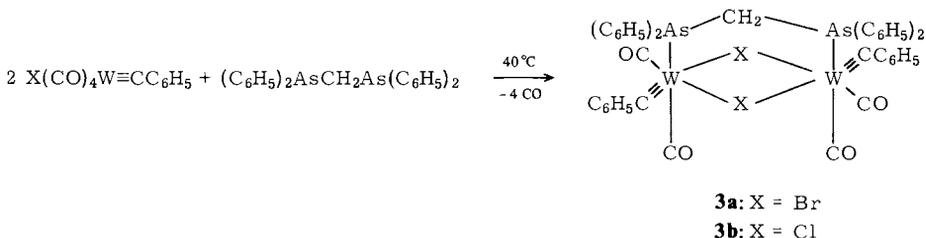
Präparative Ergebnisse

Setzt man äquimolare Mengen von *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram und dam in Methylenchlorid bei -20°C um, so entsteht unter Substitution eines CO-Liganden *mer*-Br(CO)₃(dam)WCC₆H₅ (**1**). dam ist in dieser Verbindung lediglich über ein Arsenatom am Zentralmetall koordiniert. Chelatbildung unter Abspaltung einer zweiten Carbonyl-Gruppe, wie sie bei analogen Reaktionen von Rhenium(I)-carbonylhalogeniden⁵⁾ und Hexacarbonylwolfram(0)⁶⁾ erfolgt, tritt auch bei höheren Temperaturen nicht ein.

Fügt man zur Reaktionslösung ein weiteres Moläquivalent dam hinzu und erwärmt auf 40°C , so erhält man *trans*-Bromo(phenylcarbin){*cis*-bis[bis(diphenylarsino)methan]-dicarbonyl}wolfram (**2**).



Bei der Umsetzung von *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram mit dam im Verhältnis 2:1 entsteht dagegen nicht der erwartete, über dam verbrückte Carbin-komplex. Die Elementaranalyse und eine Molmassebestimmung des Produkts ergeben vielmehr, daß eine Verbindung der Summenformel [Br(CO)₂WCC₆H₅]₂dam vorliegt. Aufgrund der spektroskopischen Daten kann angenommen werden, daß in diesem Komplex neben dam auch die beiden Bromatome als Brückenliganden fungieren.



Während durch Umsetzung von *trans*-Tetracarbonylchloro(phenylcarbin)wolfram mit dam ein analog **3a** aufgebauter Komplex der Zusammensetzung [Cl(CO)₂WCC₆H₅]₂-dam (**3b**) dargestellt werden kann, waren Versuche zur Synthese des entsprechenden iodhaltigen Komplexes bisher nicht erfolgreich.

Eigenschaften

1 und **2** sind gelbe, **3a** und **3b** orangefarbene, diamagnetische Feststoffe, die sich in Chloroform und Methylenchlorid gut, in unpolaren Solventien wie Pentan hingegen

⁵⁾ R. Colton und J. E. Garrard, Aust. J. Chem. **26**, 529 (1973).

⁶⁾ R. Colton und C. J. Rix, Aust. J. Chem. **24**, 2461 (1971).

kaum lösen. Alle Komplexe zersetzen sich in der zugeschmolzenen Kapillare ohne zu schmelzen. In Substanz sind sie längere Zeit bei Raumtemperatur beständig, in Lösung tritt oberhalb von -20°C langsam Zersetzung ein.

Spektroskopische Untersuchungen

a) ν_{CO} -Absorptionsspektren: Bei Infrarot-Messungen im Bereich der ν_{CO} -Schwingungen werden für **1** die gemäß gruppentheoretischen Überlegungen zu erwartenden Banden ($2A_1 + B_1$) gefunden. Die Streckschwingungen der Rassen $A_1^{(1)}$ und B_1 liegen jedoch hier, wie auch bei einer Reihe ähnlich aufgebauter Verbindungen, die ebenfalls drei CO-Liganden in meridionaler Anordnung enthalten^{2,7)}, so nahe beieinander, daß sie in dem polaren Lösungsmittel Methylenchlorid nicht mehr getrennt beobachtet werden können.

Die Spektren der Verbindungen **2**, **3a** und **3b** zeigen jeweils zwei ν_{CO} -Absorptionen gleicher Intensität. Daraus folgt, daß die beiden Carbonylliganden jedes Zentralatoms dieser Komplexe *cis*-ständig sind. Für die zweikernigen Verbindungen **3a** und **3b** bedeutet es weiterhin, daß an beiden Metallatomen derselbe Koordinationstyp vorliegt und die CO-Gruppen bezüglich des Brückenliganden *dam* symmetrisch angeordnet sind.

Die gemessenen Schwingungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. ν_{CO} -Absorptionen der Komplexe **1–3** in CH_2Cl_2 (in cm^{-1})

$\text{Br}(\text{CO})_3(\text{dam})\text{WCC}_6\text{H}_5$ (1)	2076 m	1998 s	1998 s
$\text{Br}(\text{CO})_2(\text{dam})_2\text{WCC}_6\text{H}_5$ (2)		2000 s	1927 s
$[\text{Br}(\text{CO})_2\text{WCC}_6\text{H}_5]_2\text{dam}$ (3a)		2005 s	1915 s
$[\text{Cl}(\text{CO})_2\text{WCC}_6\text{H}_5]_2\text{dam}$ (3b)		2005 s	1915 s

Bei Verbindungen, die anstelle des Carbinrestes den Dreielektronenliganden Stickstoffmonoxid enthalten, beobachtet man sehr ähnliche ν_{CO} -Absorptionen⁴⁾. Die dabei durchwegs auftretende langwellige Verschiebung bei den Carbinkomplexen zeigt, daß der Carbinligand gegenüber Stickstoffmonoxid das größere σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis besitzt.

b) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *mer*- $\text{Br}(\text{CO})_3(\text{dam})\text{WCC}_6\text{H}_5$ (**1**) zeigt für die Methylenprotonen nur ein einziges scharfes Resonanzsignal. Daraus ist zu schließen, daß der *dam*-Ligand frei drehbar ist und beide Methylenprotonen für den Zeitraum der Messung gleiche magnetische Umgebung besitzen. Bei der Verbindung $\text{Br}(\text{CO})_2(\text{dam})_2\text{WCC}_6\text{H}_5$ (**2**) ist dagegen aufgrund der sterischen Wechselwirkung benachbarter Phenylgruppen deren freie Drehbarkeit stark behindert. Die Methylenprotonen sind nicht mehr äquivalent und somit in Dubletts aufgespalten.

Die CH_2 -Gruppe der zweikernigen Komplexe **3a** und **3b** erscheint in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ebenfalls als Singulett. Dadurch wird aus den IR-Spektren gefolgerte Annahme einer bezüglich der Brücken symmetrischen Anordnung der Liganden an beiden Metallatomen bestätigt. Jede andere Anordnung der nicht-brückenbildenden Liganden würde ein AB-Aufspaltungsmuster der Methylenresonanz ergeben. Die chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

⁷⁾ E. O. Fischer und K. Richter, Chem. Ber. **109**, 2547 (1976).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **1**–**3**, aufgenommen in CD_2Cl_2 bei -20°C (δ -Werte, bez. auf TMS int., Intensitäten und Multiplizität in ())

Verbindung		$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$	δ_{CH_2}
$\text{Br}(\text{CO})_3(\text{dam})\text{WCC}_6\text{H}_5$	(1)	7.37 (25, m)	3.35 (2, s)
$\text{Br}(\text{CO})_2(\text{dam})_2\text{WCC}_6\text{H}_5$	(2)	7.32 (45, m)	2.38 (2, d) ^{a)} 3.20 (2, d) ^{a)}
$[\text{Br}(\text{CO})_2\text{WCC}_6\text{H}_5]_2\text{dam}$	(3a)	7.40 (30, m)	3.95 (2, s)
$[\text{Cl}(\text{CO})_2\text{WCC}_6\text{H}_5]_2\text{dam}$	(3b)	7.38 (30, m)	3.68 (2, s)

^{a)} $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 13 \text{ Hz}$.

Diskussion

Geht man von der plausiblen Vorstellung aus, daß der Bildung von substituierten Carbinkomplexen ein einheitliches Reaktionsprinzip zugrunde liegt, sollte aus der Umsetzung von *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ mit dam im Verhältnis 2:1 eine zweikernige Verbindung $[\text{Br}(\text{CO})_3\text{WCC}_6\text{H}_5]_2\text{dam}$ entstehen, die als einzigen Brückenliganden das Diarsin enthält. Eine derartige Verbindung konnte jedoch weder isoliert noch spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden. Die leichte Substituierbarkeit einer zweiten Carbonylgruppe in *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ ²⁾ läßt es als wahrscheinlich gelten, daß in einer Folgereaktion die Bromatome jeweils eine zum dam-Liganden *cis*-ständige CO-Gruppe des gegenüberliegenden $\text{Br}(\text{CO})_3\text{WCC}_6\text{H}_5$ -Restes verdrängen und dann in dem entstandenen Komplex **3a** als Brückenliganden fungieren.

Die Produktbildung ist offenbar sowohl von der Größe des Halogenoliganden, als auch von der Art des Carbinrestes C–R abhängig. So sind zweikernige, zweifach halogenverbrückte Verbindungen nur von den chlor- und bromsubstituierten Carbinkomplexen zu erhalten, die den Komplexen **3a** bzw. **3b** entsprechende iodhaltige Verbindung ließ sich nicht darstellen. Variation des Carbinrestes unter Verwendung von Komplexen *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$ (X = Cl, Br) führt dagegen zu neuartigen Verbindungen, die neben dem Diarsin und einem Halogenatom auch Dimethylacetylen als Brückenliganden enthalten⁸⁾. Es scheint vernünftig, für den Primärschritt auch hier eine CO-Substitution durch dam anzunehmen. Der Aufbau des Brückenliganden Dimethylacetylen dürfte dann im Koordinationsbereich der Metallatome erfolgen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer, Modell 21 (LiF-Optik). – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: JEOL C-60 HL.

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na , P_2O_5) und stickstoffgesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Silicagel (Fa. Merck, Darmstadt, 0,06–0,20 mm) wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet (Säule: $l = 20 \text{ cm}$, $\varnothing = 2,5 \text{ cm}$).

1. *mer*-[Bis(diphenylarsino)methan]bromotricarbonyl(phenylcarbin)wolfram (**1**): 1.00 g (2.15 mmol) *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ ⁹⁾ und 1.02 g (2.15 mmol) dam¹⁰⁾ werden in einem 100-ml-Rund-

⁸⁾ E. O. Fischer, A. Ruhs, P. Friedrich und G. Huttner, Angew. Chem. **89**, 481 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 465 (1977).

⁹⁾ E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, Angew. Chem. **85**, 618 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 564 (1973).

¹⁰⁾ W. Hewertson und H. R. Watson, J. Chem. Soc. **1962**, 1490.

kolben mit Magnetrührer und Hg-Überdruckventil bei -20°C in ca. 30 ml CH_2Cl_2 gelöst. Man rührt 1 h und erwärmt anschließend zur Vervollständigung der Reaktion kurz auf Raumtemp. Sobald die CO-Entwicklung zum Stillstand gekommen ist, kühlt man auf -25°C und chromatographiert über eine mit Kieselgel gefüllte Säule in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ (1 : 1). Nachdem die den gewünschten Komplex enthaltende gelbe Zone weitgehend in die Säule eingewandert ist, werden geringe Mengen bei der Reaktion entstandener brauner Nebenprodukte mit Hilfe von Fortunapipetten abgehoben und verworfen. Der Carbinkomplex kann jetzt mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ (1 : 1) bei -35°C eluiert werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert man aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ um. **1** fällt dabei als gelbes Kristallpulver an, das i. Hochvak. mehrere h bei -25°C getrocknet wird. Ausb. 1.13 g (59%, bez. auf $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$).

$\text{WC}_{35}\text{H}_{27}\text{As}_2\text{BrO}_3$ (909.2) Ber. W 20.22 C 46.24 H 2.99 As 16.48 Br 8.79 O 5.28
Gef. W 20.40 C 46.65 H 3.09 As 16.00 Br 8.50 O 4.80

2. *trans-Bromo(phenylcarbin){cis-bis[bis(diphenylarsino)methan]dicarbonyl}wolfram* (**2**): Eine Lösung von 0.60 g (1.29 mmol) $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ ⁹⁾ und 1.23 g (2.60 mmol) $\text{dam}^{10)}$ in 20 ml CH_2Cl_2 wird auf 40°C erwärmt und bei dieser Temp. 1 h gerührt. Anschließend kühlt man die Reaktionslösung auf -25°C . Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt wie bei **1**. durch Chromatographie in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ (1 : 1) bei -25°C und mehrmaliges Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$. Man erhält **2** als gelbes Kristallpulver. Ausb. 1.23 g (71%, bez. auf $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$).

$\text{WC}_{59}\text{H}_{49}\text{As}_4\text{BrO}_2$ (1353.5) Ber. W 13.58 C 52.36 H 3.65 As 22.14 Br 5.90 O 2.36
Gef. W 13.10 C 52.64 H 3.87 As 21.70 Br 5.80 O 2.60

3. μ -[*Bis(diphenylarsino)methan*]-di- μ -bromo-bis[*dicarbonyl(phenylcarbin)wolfram*] (**3a**): In einem 100-ml-Rundkolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Hg-Überdruckventil werden 1.70 g (3.66 mmol) $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ ⁹⁾ und 0.86 g (1.83 mmol) $\text{dam}^{10)}$ in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst. Man erwärmt 1 h unter Rückfluß und filtriert anschließend bei -30°C rasch über eine 3-cm-Schicht Silicagel. Das Lösungsmittel wird dann bei -20°C i. Hochvak. entfernt, der verbleibende Rückstand zweimal mit jeweils 20 ml Ether gewaschen. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisation. Dabei stellt man eine bei 0°C gesättigte Lösung der Substanz in CH_2Cl_2 her und kühlt langsam auf -80°C . Es bilden sich orangefarbene Kristalle von **3a**. Nach nochmaligem Umfällen ist der Komplex analysenrein. Ausb. 1.13 g (48%, bez. auf $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$).

$\text{W}_2\text{C}_{43}\text{H}_{32}\text{As}_2\text{Br}_2\text{O}_4$ (1290.1) Ber. W 28.50 C 40.03 H 2.50 As 11.62 Br 12.39 O 4.96
Gef. W 28.20 C 40.23 H 2.52 As 11.50 Br 12.20 O 5.10
Molmasse 1303 (osmometr. in CHCl_3)

4. μ -[*Bis(diphenylarsino)methan*]-di- μ -chloro-bis[*dicarbonyl(phenylcarbin)wolfram*] (**3b**): 1.40 g (3.32 mmol) $\text{trans-Cl}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ ⁹⁾ werden wie unter 3. beschrieben mit 786 mg (1.66 mmol) $\text{dam}^{10)}$ zur Reaktion gebracht. Nach analoger Aufarbeitung und Reinigung fällt **3b** in orangefarbenen Kristallen an. Ausb. 0.82 g (41%, bez. auf $\text{trans-Cl}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$).

$\text{W}_2\text{C}_{43}\text{H}_{32}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{O}_4$ (1201.2) Ber. W 30.61 C 43.00 H 2.68 As 12.47 Cl 5.90 O 5.33
Gef. W 29.90 C 43.04 H 2.88 As 11.90 Cl 6.40 O 5.30
Molmasse 1136 (osmometr. in CHCl_3)