

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBIN-KOMPLEXE

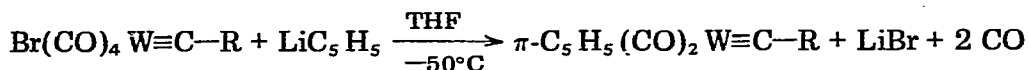
XVI*. π -CYCLOPENTADIENYL(DICARBONYL)CARBIN-KOMPLEXE DES WOLFRAMS

ERNST OTTO FISCHER*, TASSILO LOTHAR LINDNER und
FRITZ ROLAND KREISSL

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 16. März 1976)

Vor kurzem hatten wir über einen Halogen/Carbonylmetall-Austausch bei *trans*-Bromo(tetracarbonyl)carbin-Komplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram berichtet [2]. Bei der weiteren Untersuchung derartiger Austauschreaktionen fanden wir, dass bei der Umsetzung von Cyclopentadienyllithium [3] mit *trans*-Bromo(tetracarbonyl)carbin-wolfram-Verbindungen [4-6] der Halogenligand unter zusätzlicher Abspaltung zweier CO-Gruppen gegen einen π -Cyclopentadienylring ersetzt werden kann.



(I) R = C₆H₅

(II) R = C₆H₄CH₃-*p*

(III) R = C₆H₄OCH₃-*p*

(IV) R = N(C₂H₅)₂

(V) R = C₆H₅

(VI) R = C₆H₄CH₃-*p*

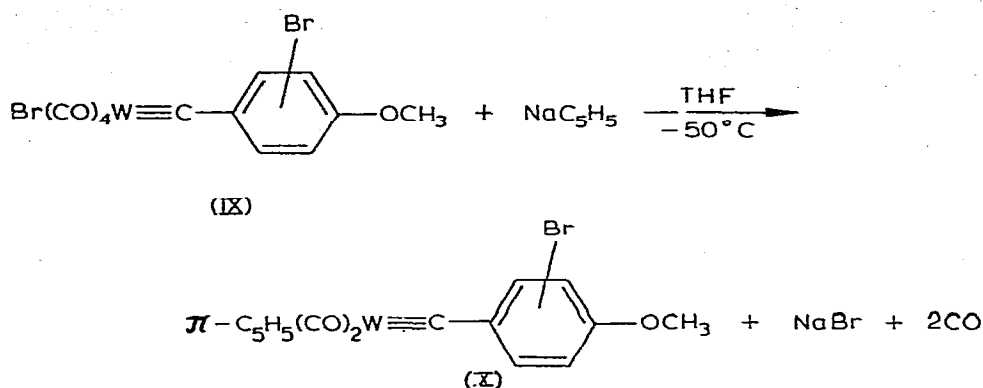
(VII) R = C₆H₄OCH₃-*p*

(VIII) R = N(C₂H₅)₂

Verwendet man bei der Darstellung der Verbindung III, ausgehend von (CO)₅WC(OCH₃)(C₆H₄OCH₃-*p*) [5], überschüssiges BBr₃, kann im Reaktionsgemisch neben Br(CO)₄W≡C-C₆H₄OCH₃-*p* (III) massenspektroskopisch die gleichzeitige Bildung eines am Phenylring zweitsubstituierten Carbin-Komplexes der allgemeinen Formel Br(CO)₄WCC₆H₃OCH₃Br (IX) nachgewiesen werden. Die Umsetzung beider Carbin-Verbindungen mit Cyclopentadienyl-natrium [7] in THF führt zur Isolierung von X.

Die luftstabilen orangefarbenen (V–VII), roten (X) bzw. gelben (VIII) Komplexe lösen sich in polaren organischen Solventien gut, weniger gut in unpolaren Lösungsmitteln. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Die IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten sind in den Tabellen 1–3 angegeben.

*XV. Mitteilung s. Ref. 1.



Die IR-Spektren (in n-Hexan bzw. Methylenchlorid) weisen die für einen Komplex der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}$ zu erwartenden zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen [8] (eine totalsymmetrische A_1 - und eine asymmetrische B_1 -Schwingung) auf. Ein Vergleich der in Tabelle 1 aufgeführten Werte zeigt, dass die Einführung einer $p\text{-CH}_3$ - bzw. $p\text{-CH}_3\text{O}$ -Gruppe in den Phenylring eine niederfrequente Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen mit sich zieht. Eine mit einem Br- und CH_3O -Liganden zweifach substituierte Phenylgruppe bewirkt dagegen eine Erhöhung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen. Das starke Absinken der IR-Absorptionen des Aminocarbon-Komplexes VIII zu kleineren Wellenzahlen dürfte in Analogie zu $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [6] auf eine π -Wechselwirkung der Wolfram-Kohlenstoff-Bindung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs zurückzuführen sein.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN IM $\nu(\text{CO})$ -BEREICH IN (a) n-HEXAN UND (b) METHYLENCHLORID (cm^{-1})

		A_1	B_1
V	a	1992 s	1922 s
	b	1984 s	1905 s
VI	a	1990 s	1919 s
	b	1982 s	1902 s
VII	a	1987 s	1915 s
	b	1976 s	1900 s
VIII	a	1958 s	1880 s
	b	1938 s	1850 s
X	a	1996 s	1926 s
	b	1986 s	1908 s

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe (Tabelle 2) lassen im Vergleich zur jeweiligen Ausgangscarbin-Verbindung keine charakteristischen unterschiedlichen Verschiebungen erkennen [4-6]. Wie zu erwarten, erscheinen die Signale der aromatisch gebundenen Cyclopentadienylgruppe ausnahmslos als Singulett. Die Protonen der Phenylringe treten als Multipllett auf, die Resonanzen der Substituentenprotonen findet man als Singulett. Die im Spektrum von VIII beobachteten zwei Signale, ein Quartett und ein Triplet im Intensitätsverhältnis 2:3, sind den CH_2 -Protonen (Quartett) und den CH_3 -Protonen (Triplet) der N -Diäthylgruppierung zuzuordnen.

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN IN METHYLENCHLORID-d₂ (δ-Werte (ppm), bez. auf int. TMS, relat. Intensitäten in Klammern)

	T(°C)	δ(Aromat. Protonen)	δ(C ₅ H ₅)	δ(Subst. Protonen)	δ(NCH ₂ CH ₃)	δ(NCH ₂ CH ₃)
V	-20	7.51 (5)	5.80(5)			
VI	-20	7.43(2) 7.17(2)	5.78(5)	2.28(3)		
VII	-20	7.51(2) 6.88(2)	5.80(5)	3.86(3)		
VIII	-10		5.66(5)		3.33(2)	1.28(3)
X	-20	7.54(2) 6.77(1)	5.80(5)	3.85(3)		

Bei der protonenrauschentkoppelten ¹³C-NMR-Untersuchung der Komplexe V und VI (Tabelle 3) werden die zu erwartenden Resonanzen beobachtet. Der Austausch des Bromo- sowie zweier CO-Liganden durch einen π-gebundenen Cyclopentadienylring bewirkt eine zusätzliche Entschirmung sowohl des Carbinkohlenstoffatoms als auch des Kohlenstoffs der CO-Gruppen am Wolfram. Die Verschiebung beider Signale nach tieferem Feld beträgt dabei 28 bis 30 ppm gegenüber dem entsprechenden Ausgangskomplex [5,9].

TABELLE 3

¹³C-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE V UND VI IN METHYLENCHLORID-d₂, BEZ. AUF DAS LÖSUNGSMITTEL (δ(CD₂Cl₂) 54.16 ppm)

	T(°C)	δ(C _{Carbin})	δ(CO)	δ(C-1) (Phenyl)	δ(C-2, -3, -4) (Phenyl)	δ(C ₅ H ₅)	δ(C _{Subst. Gruppe})
V	-20	299.27	221.38	150.93	128.92 128.71 128.27	92.13	
VI	-30	300.13	221.70	148.45	139.82 128.92	92.13	22.12

Bei der massenspektroskopischen Untersuchung zeigen alle fünf Carbin-Komplexe ähnliches Verhalten. Neben dem Molekülion finden sich die einer schrittweisen Abspaltung der beiden CO-Liganden entsprechenden Fragmente.

Experimentelles

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff und mit getrockneten (Na, P₄O₁₀) sowie N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen.

1. π-C₅H₅(CO)₂W≡C-C₆H₅ (V): 2.32 g (5 mmol) Br(CO)₄W≡C-C₆H₅ (I) [4] werden in 50 ml THF bei -50°C mit 5 mmol LiC₅H₅ umgesetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei unter Gasentwicklung dunkelrot. Man rührt 30 min und entfernt das Lösungsmittel am Hochvakuum. Das durch Extraktion mit Pentan erhaltene Rohprodukt wird durch Chromatographie in Pentan/Methylenchlorid an Kieselgel bei -25°C gereinigt. Umkristallisation aus Pentan ergibt analysenreines π-C₅H₅(CO)₂W≡C-C₆H₅.

Rosarote Kristalle, Schmp. 43-43.5°C, Ausbeute: 500 mg (25% bez. auf Br(CO)₄W≡C-C₆H₅). (Gef.: C, 42.67; H, 2.59; O, 8.12; W, 47.10; Mol.-Gew. massenspektrometr. 394, bez. auf ¹⁸⁴W. C₁₄H₁₀O₂W ber.: C, 42.67; H, 2.56; O, 8.12; W, 46.65%; Mol.-Gew. 394.08.)

2. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* (VI): 2.39 g (5 mmol) $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p* (II) [5] in 50 ml THF werden bei -50°C mit 5 mmol LiC_5H_5 zur Reaktion gebracht und wie bei 1. weiterverarbeitet.

Orangerote Kristalle, Schmp. $107\text{--}108^\circ\text{C}$, Ausbeute: 980 mg (48% bez. auf $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*). (Gef.: C, 44.44; H, 3.14; O, 8.10; W, 44.70; Mol.-Gew. massenspektrometr. 408, bez. auf ^{184}W . $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{W}$ ber.: C, 44.15; H, 2.96; O, 7.84; W, 45.05%; Mol.-Gew. 408.11).

3. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -*p* (VII): 2.47 g (5 mmol) $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -*p* (III) [5] werden bei -50°C mit 5 mmol LiC_5H_5 in 50 ml THF umgesetzt und analog 1. gereinigt.

Gelborange Kristalle, Schmp. $94.5\text{--}96^\circ\text{C}$, Ausbeute 700 mg (33% bez. auf $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -*p*). (Gef.: C, 42.87; H, 3.00; O, 11.40; W, 43.45; Mol.-Gew. massenspektrometr. 424, bez. auf ^{184}W . $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{W}$ ber.: C, 42.48; H, 2.85; O, 11.32; W, 43.35%; Mol.-Gew. 424.11).

4. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (VIII): 1.15 g (2.5 mmol) $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IV) [6] und 2.5 mmol LiC_5H_5 werden bei -50°C in 100 ml Äther und 50 ml THF umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird wie bei 1. gereinigt.

Hellgelbe Kristalle, Schmp. $55\text{--}55.5^\circ\text{C}$, Ausbeute: 120 mg (12% bez. auf $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). (Gef.: C, 37.35; H, 4.25; N, 3.65; Mol.-Gew. massenspektrometr. 389, bez. auf ^{184}W . $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NW}$ ber.: C, 37.04; H, 3.89; N, 3.60%; Mol.-Gew. 389.11).

5. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_3\text{Br}$ (X): Die Darstellung der Ausgangssubstanz erfolgt durch Umsetzung von 4.27 g (9 mmol) $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)-(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$ -*p* [5] mit 0.95 ml (10 mmol) BBr_3 in Pentan. 2.5 g des gereinigten Carbingemisches werden mit 440 mg (5 mmol) NaC_5H_5 in 15 ml THF bei -50°C zur Reaktion gebracht. Durch chromatographische Aufarbeitung des dunkelroten Reaktionsprodukts in Pentan/Methylenchlorid an Kieselgel gelingt es, analysenreines X zu isolieren.

Rote Kristalle, Ausbeute 90 mg (3.6% bez. auf NaC_5H_5). (Gef.: C, 35.88; H, 2.28; O, 9.50; Br, 16.05; W, 37.40; Mol.-Gew. massenspektrometr. 502, bez. auf ^{184}W und ^{79}Br . $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{BrW}$ ber.: C, 35.82; H, 2.20; O, 9.54; Br, 15.89; W, 36.55%; Mol.-Gew. 503.01.)

Literatur

- 1 E.O. Fischer, P. Stückler, H.-J. Beck und F.R. Kreissl, Chem. Ber., im Druck.
- 2 E.O. Fischer, G. Huttner, T.L. Lindner, A. Frank und F.R. Kreissl, Angew. Chem., 88 (1976) 163.
- 3 R.L. Schaaf, P.T. Kan, C. T. Lenk und E.P. Deck, J. Org. Chem., 25 (1960) 1986.
- 4 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, Angew. Chem., 85 (1973) 618; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12 (1973) 564.
- 5 A. Schwanzer, Dissertation Technische Universität München 1976.
- 6 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfus und E. Winkler, J. Organometal. Chem., 65 (1974) C53.
- 7 R.B. King, Organometallic Syntheses, Bd. 1, S. 64, Academic Press, New York, 1965.
- 8 D.H. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold Ltd., London, 1967.
- 9 E.O. Fischer und G. Kreis, Chem. Ber., im Druck.