

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBINKOMPLEXE

XXXIV*. ÜBER DAS REAKTIONSVERHALTEN VERSCHIEDENER LEWISSÄUREN BEI DER DARSTELLUNG VON CARBIN- AUS CARBENKOMPLEXEN

ERNST OTTO FISCHER*, SIEGMUND WALZ und WOLFGANG RAINER WAGNER

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität, Arcisstrasse 21,
 D-8000 München 2 (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Mai 1977)

Die Verwendung verschiedener Organylalkoxycarbenkomplexe von Metallen der sechsten und siebten Nebengruppe als Katalysatorkomponenten in olefin-metatheseaktiven Systemen [2, 3] veranlasst uns, das Verhalten dieser Carbenkomplexe gegenüber einer Reihe von Lewissäuren, darunter auch das bei diesen Metathesereaktionen als Katalysatorbestandteil benutzte Ethylaluminiumdichlorid darzulegen.

Wie bereits berichtet [4], reagieren Organylalkoxycarbenkomplexe mit Lewis-säuren wie etwa BCl_3 , BBr_3 und BJ_3 bereits bei -20°C in Pentan mit hinreichender Geschwindigkeit unter Austritt der Alkoxygruppe und der zum Carbenliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe und Eintritt eines Halogenids in *trans*-Stellung zum gebildeten Carbinliganden zu *trans*-Halogeno-organylcarbin-tetra-carbonyl-Komplexen. Ist die *trans*-ständige CO-Gruppe im Carbenkomplex durch Liganden mit höherem σ Donor/ π Akzeptor-Verhältnis als CO, wie etwa durch $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, substituiert, erfolgt die Bildung eines kationischen Carbinkomplexes [5].

Al_2Br_6 , Al_2J_6 sowie Ga_2Cl_6 ermöglichen die Umsetzung von Carben- zu Carbin-komplexen bei sehr tiefen Temperaturen. In Toluol reagiert Al_2Br_6 schon bei -90°C quantitativ, Al_2J_6 und Ga_2Cl_6 sind unter -40°C noch aktiv.

In der Reihe Al_2Cl_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ zeigt sich eine deutliche Verminderung der Reaktionsfähigkeit beim Übergang von Al_2Cl_6 zu $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$.

Al_2Cl_6 reagiert mit Carbenkomplexen in Pentan nicht, in Toluol dagegen ab -25°C unter Bildung der entsprechenden Carbinkomplexe [6]. $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ bildet bei tiefen Temperaturen mit $(\text{CO})_5\text{W}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ als typischem Vertreter dieser Verbindungsklasse in Pentan ein schwer lösliches Addukt, aus dem sich durch Säulenchromatographie bei -78°C der Carbenkomplex zurückgewinnen lässt. Ab -15°C reagiert dieses Addukt unter Gasentwicklung zu *trans*- $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ ab. Wie schon von uns beschrieben [7], katalysieren Wolfram-

carbinkomplexe dieser Art in Anwesenheit von Ethylaluminiumdichlorid beim Erwärmen auf 20°C die Bildung von Polyalkenen aus Cycloolefinen.

(C₂H₅)₂AlCl sowie (C₂H₅)₂AlF und (C₂H₅)₃Al greifen selbst bei Raumtemperatur den Carbenkomplex nicht an.

Setzt man also Organylalkoxycarbenkomplexe als Metathesekatalysatoren mit Ethylaluminiumdichlorid als Cokatalysator bei Temperaturen über -15°C um, so führt dies zum Abbau des Carben- zum Carbinliganden und zum gleichzeitigen Austritt der dazu *trans*-ständigen CO-Gruppe, also möglicherweise zum vorübergehenden Auftreten einer freien Koordinationsstelle am Zentralmetall.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Atmosphäre und mit getrockneten und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Al₂J₆

1.1 g (2.5 mmol) (CO)₅WC(OCH₃)C₆H₅ (I) [8] werden bei -30°C in 10 ml Toluol gelöst und portionsweise solange mit sublimiertem Al₂J₆ [9] versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr auftritt. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether wird bei -20°C der Ansatz zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird in 150 ml Pentan von -20°C suspendiert und mit 100 ml Eiswasser versetzt; die Pentanphase wird äusserst rasch über Natriumsulfat filtriert und auf -78°C gekühlt; das Lösungsmittel wird vom ausgefallenen Carbinkomplex abdekantiert und dieser durch weitere Umkristallisation aus Pentan gereinigt. Ausbeute: 0.81 g entspr. 65% d.Th. (Gef.: C, 25.70; H, 1.01; Mol.-Gew. massenspektroskopisch 512 bez. auf ¹⁸⁴W. C₁₁H₅IO₄W ber.: C, 25.81; H, 0.98%; Mol.-Gew. 511.9).

Al₂Br₆

0.75 g (1.65 mmol) I werden bei -30°C in 120 ml Pentan und 40 ml Benzol gelöst. Man gibt portionsweise Al₂Br₆ [9] dazu, bis die Gasentwicklung zum Stillstand gekommen ist. Durch Kühlen auf -78°C wird der Carbinkomplex ausgefällt, vom Lösungsmittel abdekantiert und mit Hilfe einer Säulenchromatographie an Kieselgel bei -30°C in Methylenchlorid/Pentan gereinigt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen [10], beim Arbeiten mit Al₂Br₆ überschüssiges Reagens mit Methanol vor der Chromatographie zu solvolysieren. Anschliessend kristallisiert man noch aus Methylenchlorid/Pentan um. Ausbeute: 650 mg entspr. 82% d.Th. (Gef.: C, 28.49; H, 1.17; O, 13.80; W, 39.10; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 464 bez. auf ¹⁸⁴W und ⁷⁹Br. C₁₁H₅BrO₄W ber.: C, 28.42; H, 1.08; O, 13.77; W, 39.50%; Mol.-Gew. 464.9).

Al₂Cl₆

0.3 g (0.70 mmol) I werden bei -20°C in 10 ml Toluol gelöst und mit einem sehr grossen Überschuss an Al₂Cl₆ versetzt. Wenn die vorher rote Lösung unter Gasentwicklung rein gelb geworden ist, wird sie abpipettiert, mit Pentan versetzt und auf -100°C gekühlt. Nach Abdekantieren des Lösungsmittels wird aus Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert und der Carbinkomplex IR-spektroskopisch identifiziert, zumal die *trans*-Chloro-carbin-Komplexe ein höchst charakteristisches Bandenbild zeigen [11].

$C_2H_5AlCl_2$

1.0 g (2.25 mmol) I werden in 50 ml Pentan bei $-78^\circ C$ suspendiert und mit 4 ml einer 50%igen $C_2H_5AlCl_2$ -Lösung in Hexan (Fa. Merck-Schuchardt) versetzt. Die Reaktionsmischung hellt sich sofort auf, und es fällt ein gelber Feststoff aus. Nach Erwärmen auf $-15^\circ C$ bildet sich unter Gasentwicklung der Carbinkomplex, der bei $-78^\circ C$ dreimal mit je 50 ml Pentan gewaschen, in Methylenchlorid an Kieselgel bei $-78^\circ C$ chromatographiert und nach Entfernen des Elutionsmittels aus Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert wird. Fast farblose Kristalle. (Gef.: C, 31.82; H, 1.23; $C_{11}H_5ClO_4$ W ber.: C, 31.41; H, 1.20%).

Erwärmt man den Reaktionsansatz nur auf $-40^\circ C$ und arbeitet wie angegeben auf, erhält man den Carbenkomplex I, dessen Identifikation IR-spektroskopisch erfolgte.

 Ga_2Cl_6

1.05 g (2.29 mmol) I werden bei $-30^\circ C$ in 20 ml Toluol gelöst und mit 1.37 g (7.8 mmol) Ga_2Cl_6 [12] versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Al_2Br_6 beschrieben. Ausbeute: 0.8 g entspr. 83% d.Th. (Gef.: C, 31.89; H, 1.31; O, 15.50; Cl, 9.10; W, 43.60; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 420 bez. auf ^{184}W und ^{35}Cl . $C_{11}H_5ClO_4$ W ber.: C, 31.42; H, 1.20; O, 15.22; Cl, 8.43; W, 43.73%; Mol.-Gew. 420.5).

Literatur

- 1 E.O. Fischer, A. Ruhs und D. Plabst, Z. Naturforsch., im Erscheinen.
- 2 Y. Chauvin, Referat anlässlich des Metathese Symposiums, 22.—23.1.1976, Universität Mainz.
- 3 S. Warwel, Referat anlässlich des DFG Kolloquiums, 28.—29.4.1977, Technische Universität München.
- 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., 12 (1973) 564.
- 5 E.O. Fischer und K. Richter, Angew. Chem., 87 (1975) 359; Angew. Chem. Int. Ed., 14 (1975) 345.
- 6 S. Walz, Dissertation, Technische Universität München, 1976.
- 7 E.O. Fischer und W.R. Wagner, J. Organometal. Chem., 116 (1976) C21.
- 8 E.O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber., 100 (1967) 2445.
- 9 W. Biltz und A. Voigt, Z. Anorg. Allg. Chem., 126 (1923) 48; W. Klemm, W. Tilk und S. v. Müllenheim, ibid., 176 (1928) 14.
- 10 E.O. Fischer, A. Schwanzer, H. Fischer, D. Neugebauer und G. Huttner, Chem. Ber., 110 (1977) 53.
- 11 G. Kreis, Dissertation Technische Universität München, 1974.
- 12 W. Fischer und O. Jübermann, Z. Anorg. Allg. Chem., 227 (1936) 227; H. Hecht, G. Jander und H. Schlapmann, ibid., 254 (1947) 255.