

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

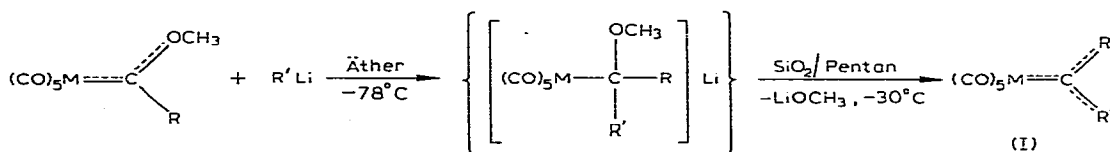
XC*. PENTACARBONYL- π -OLEFIN-WOLFRAM(0)-KOMPLEXE DURCH REAKTION VON PENTACARBONYL[METHOXY(PHENYL)CARBEN]-WOLFRAM(0) MIT LITHIUMALKYLEN

ERNST OTTO FISCHER* und WALTER HELD

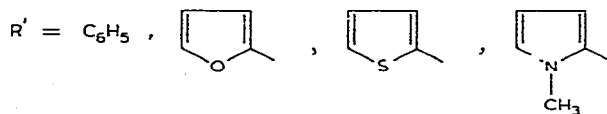
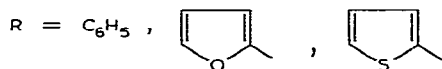
Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität, München (Deutschland)

(Eingegangen den 29. März 1976)

Bei der Umsetzung von Pentacarbonyl[aryl(methoxy)carben]-Komplexen von Chrom(0) und Wolfram(0) mit Lithiumorganyle[n] erhielten wir Additionsprodukte [1], die sich durch besonders schonende Abspaltung der Methoxy-Gruppe mittels Silicagel/Pentan bei -30°C zu den neuen Carben-Komplexen I umsetzen ließen [3,4]. Die Darstellung des Pentacarbonyl[diphenylcarben]-wolfram(0) war bereits 1973 durch Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OCH}_3]\text{Li}$ mit HCl gelungen [5].



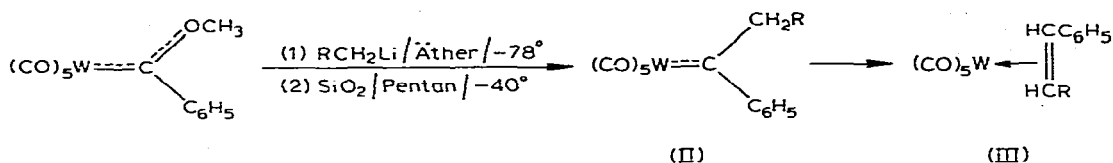
M = Cr, W



Alle Verbindungen des Typs I zeichnen sich dadurch aus, dass keine komplexstabilisierenden Heteroatome in α -Stellung zum Carbenkohlenstoff vorhanden sind. Dies scheint die zum Teil beträchtliche Thermolabilität der Komplexe zu verursachen.

*LXXXIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Auf der Suche nach weiteren Vertretern dieser Klasse sehr labiler Carbenkomplexe setzten wir Pentacarbonyl[phenyl(methoxy)carben] wolfram(0) mit Lithiumalkylen in Äther bei -78°C um. Beim Behandeln der gelben Reaktionslösungen mit Silicagel/Pentan bei tiefen Temperaturen beobachteten wir eine sofortige Farbänderung nach dunkelbraun. Wir haben Grund zu der Vermutung, dass hierbei primär die gesuchten Pentacarbonyl[alkyl(phenyl)carben] wolfram(0)-Komplexe II gebildet werden, die sich allerdings unter den Reaktionsbedingungen innerhalb kurzer Zeit zu den stabileren gelben Pentacarbonyl- π -olefin-wolfram(0)-Komplexen III umlagern.



II a, III a: R = H

II b, III b: R = CH=CH₂

II c, III c: R = CH₂CH₂CH₃

Die Komplexe III stellen temperaturempfindliche, gelbe, diamagnetische Verbindungen dar. Bei tieferen Temperaturen lösen sie sich in Methylenchlorid oder Äther gut, in Pentan hingegen nur mässig. Die Zusammensetzung der Verbindungen ist durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Die IR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 angegeben. Bei der Zuordnung der IR-Absorptionen wurde für die Komplexe eine quasioktaedrische Struktur und damit C_{4v}-Symmetrie für die M(CO)₅-Gruppe angenommen [6].

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN DER KOMPLEXE III IM $\nu(\text{CO})$ -BEREICH IN n-HEXAN (in cm⁻¹)

	A ₁ ²	A ₁ ¹	E
IIIa	2083 m	1968 s	1953 vs
IIIb	2079 m	1965 s	1945 vs
IIIc	2079 m	1960 s	1942 vs

Die ¹H-NMR-Spektren sind mit den angenommenen Strukturen in Einklang. Es finden sich beim Komplex IIIa in Aceton-d₆ bei -20°C Signale bei τ (ppm) 2.40 (m, 5) entsprechend einer Phenylgruppe, bei 3.75 (dd, 1), 5.10 (d, 1) J 15.2 Hz und 5.72 (d, 1) J 9.75 Hz für die olefinischen Protonen.

Entsprechend wurden für IIIb die aromatischen Protonen bei τ (ppm) 2.42 (m, 5), die übrigen bei 3.15 (m, 2), 3.95 (m, 1) und 5.80 (m, 2) beobachtet. Auf Grund der chemischen Verschiebungen dürfte die Koordination des Wolframpentacarbonylrestes an jener Doppelbindung des Butadiensystems anzunehmen sein, die nicht die Phenylgruppe trägt.

Für IIIc treten Resonanzen bei τ (ppm) 2.41 (m, 5) für den Aromaten,

3.50 (m, 1) und 5.20 (m, 1) für die olefinischen Protonen und 8.15 (m, 7) entsprechend den H-Atomen des Alkylrestes auf.

Die Bildung dieser Produkte kann man sich aus den Carbenkomplexen II durch eine 1,2-Wasserstoffverschiebung eines zum Carbenkohlenstoff β -ständigen H-Atoms vorstellen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Abspaltung des Carbenliganden aus Pentacarbonyl[alkyl(methoxy)carben]-chrom(0)-Komplexen und seiner anschliessenden Abreaktion in Gegenwart organischer Basen erhalten [7].

Beim Erwärmen auf Raumtemperatur zersetzen sich die Verbindungen III in Substanz oder Pentan langsam, in Aceton hingegen sehr rasch. Dabei wird Hexacarbonylwolfram(0) und freies Olefin gebildet, welches durch Vergleich mit authentischen Proben IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als Styrol, 1-Phenyl-butadien-1,3 bzw. 1-Phenyl-penten-1 identifiziert werden konnte.

Diese Ergebnisse könnten für das Verständnis des Mechanismus von Olefinmetathese-Reaktionen von Interesse sein.

Präparative Vorschrift

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (N_2) ausgeführt.

1. *Pentacarbonyl- π -styrol-wolfram(0) (IIIa)*. In einem 100 ml Rundkolben mit Stickstoffansatz und Magnetrührer werden zu einer Lösung von 0.96 g (2.1 mMol) Pentacarbonyl[phenyl(methoxy)carben] wolfram(0) in 50 ml Äther bei -78°C 2.1 mMol Methyllithium in Hexan gegeben. Schlagartig ändert sich die Farbe von dunkelrot nach hellgelb. Die Reaktionslösung wird auf eine Chromatographiersäule, die mit Silicagel/Pentan gefüllt und auf -40°C gekühlt ist, aufgetragen. Es entsteht sofort eine dunkelbraune Zone, die rasch wandert. Dabei beobachtet man eine zunehmende Farbaufhellung nach gelb. Es wird eine schliesslich vollständig gelbe Zone eluiert und in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvakuum erfolgt erneut Säulenchromatographie mit Pentan am Silicagel bei -40°C . Die gelbe, langsam wandernde Zone wird eluiert, bei -40°C vom Lösungsmittel befreit und zweimal aus Pentan umkristallisiert.

Gelbe Kristalle (Zers. ab 65°C). Ausbeute: 0.71 g (79% bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$). (Gef.: C, 36.59; H, 1.93; O, 18.60; W, 43.50; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 428, bez. auf ^{184}W . $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_5\text{W}$ ber.: C, 36.46; H, 1.88; O, 18.69; W, 42.97%; Mol.-Gew. 427.92).

2. *Pentacarbonyl- π -1-phenyl-butadien-1,3-wolfram(0) (IIIb)*. Darstellung analog 1. Ansatz: 0.51 g (1.15 mMol) $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, 1.2 mMol Allyllithium [8]. Gelbe Kristalle (Zers. bei 64°C). Ausbeute 0.39 g (74.5% bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$). (Gef.: C, 39.72; H, 2.24; O, 17.75; W, 39.2; Mol.-Gew. massenspektr. 454 bez. auf ^{184}W . $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{W}$ ber.: C, 39.68; H, 2.24; O, 17.62; W, 40.49%; Mol.-Gew. 454.10).

3. *Pentacarbonyl- π -1-phenyl-penten-1-wolfram(0) (IIIc)*. Darstellung analog 1. Ansatz: 0.44 g (1.00 mMol) $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, 1.0 mMol n-Butyllithium. Gelbe Kristalle (Zers. ab 45°C). Ausbeute: 0.31 g (66.0% bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$). (Mol.-Gew. massenspektrometrisch 470 bez. auf ^{184}W).

Dank

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sowie der BASF A.G., Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und S. Riedmüller, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 2 E.O. Fischer, Pure Appl. Chem., 30 (1972) 353.
- 3 E.O. Fischer, Nobelvortrag 11.12.1973 Stockholm, Angew. Chem., 86 (1974) 651.
- 4 E.O. Fischer und W. Heid, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5 C.P. Casey und T.J. Burkhardt, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 8347.
- 6 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 4432.
- 7 E.O. Fischer und D. Flabst, Chem. Ber., 107 (1974) 3326.
- 8 D. Seyferth und M.A. Weiner, J. Org. Chem., 26 (1961) 4797.