

Preliminary communication

Übergangsmetall–Carbin-Komplexe

LXXXVII *. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNet}_2$, der erste, carbonylhaltige Diethylaminocarbin-Komplex des Wolframs mit einer hohen Oxidationszahl **

Alexander Constantin Filippou und Ernst Otto Fischer **

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 28. Juli 1987)

Abstract

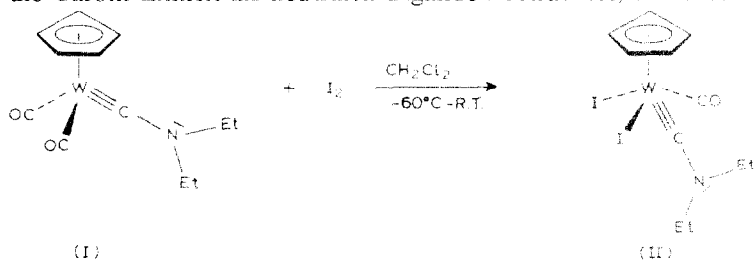
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNet}_2$, the first carbonyl containing carbyne complex, of tungsten in high oxidation state, has been obtained quantitatively from $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNet}_2$ by oxidative decarbonylation with iodine. The composition and structure of the thermally stable purple compound were characterised by elemental analysis, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR spectroscopy and mass spectrometry.

Nach der Entdeckung der ersten Übergangsmetall–Carbin-Komplexe bei der Umsetzung von Carben-Komplexen mit Bortrihalogeniden [2] sind eine Reihe von einfachen Verfahren mit hohen Ausbeuten zur Herstellung neutraler, kationischer sowie anionischer Vertreter dieser Substanzklasse entwickelt worden [3–6]. In diesen Komplexen, die eine reaktive Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung und meist Carbonyl-Liganden enthalten, befindet sich das Metall in einer formal niedrigen Oxidationszahl. Erst später gelang durch α -Wasserstoff-Abstraktion aus Polyalkyl-Komplexen die Synthese von Verbindungen mit einer Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung, in welchen jedoch das Metall in einer hohen Oxidationszahl vorliegt [7]. Die Zahl solcher carbonylfreier Übergangsmetall-Alkyldin-Komplexe konnte in der jüngsten Vergangenheit durch neuartige Synthesemethoden ausgebaut werden [8–11].

* LXXXVI. Mitteilung s.Ref.1.

** Dedicated to Professor Colin Eaborn in recognition of his important contributions to organometallic chemistry.

Durch Oxidation mit Brom in Gegenwart von 1,2-Dimethoxyethan (DME) gelang vor kurzem eine direkte Transformation der Carbin-Komplexe $X(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$ ($X = \text{Br}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) [2] in die Alkyldin-Komplexe $\text{Br}_3(\text{DME})\text{M}\equiv\text{CR}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) [11,12]. In diesem Zusammenhang erschien uns von besonderem Interesse, die Anwendbarkeit dieser direkten oxidativen Umwandlung auf Carbin-Komplexe mit einem anderen Rest R im Carbin-Liganden auszubauen und wählten zunächst substituierte Diethylaminocarbin-Komplexe aus, da diese sich in der Reaktivität drastisch von Phenyl- und Methylcarbin-Komplexen unterscheiden [1,13–16]. Die Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CN}(\text{Et})_2$ (I) [17] mit I_2 im Molverhältnis 1/1 in CH_2Cl_2 führt unter Abspaltung von einem CO-Liganden zum ersten, carbonylhaltigen Carbin-Komplex (II), bei welchem das Metall sich in einer hohen Oxidationszahl (+III, wenn man die Carbin-Einheit als neutralen Liganden betrachtet) befindet.



Der Komplex II lässt sich in Form eines mikrokristallinen, violetten, hydrolyseempfindlichen Pulvers isolieren, welches in CH_2Cl_2 sehr gut, in Et_2O wenig und in Pentan völlig unlöslich ist. Er ist sowohl im festem Zustand als auch in Lösung bei Raumtemperatur thermisch beständig. Die Zusammensetzung und Struktur von II wurden durch Elementaranalyse sowie IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und ein Massenspektrum gesichert. So zeigt das IR-Spektrum von II im Carbonylbereich ($2200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) in CH_2Cl_2 eine Bande für die Streckschwingung des einzigen CO-Liganden bei 2008 cm^{-1} . Darüber hinaus beobachtet man im IR-Spektrum von II in KBr ausser den charakteristischen Absorptionsbanden für den Cyclopentadienyl-Liganden bei 3087 cm^{-1} ($\nu(\text{CH})$ -Streckschwingung) und 823 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_{oop})$ -Deformationsschwingung) [18] und die Diethylaminogruppe des Carbin-Liganden bei $2977, 2929, 2867$ und 2851 cm^{-1} ($\nu(\text{CH})$), 1458 und 1445 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_3\text{as}), \delta(\text{CH}_2)$) sowie bei 1382 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_3\text{sy})$), eine intensive Bande bei 1620 cm^{-1} , welche einer $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann. Sie spricht für die starke π -Wechselwirkung der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs der Diethylaminogruppe [1,14–16].

Das Vorliegen des *cis*-Isomeren lässt sich durch das ^1H -NMR-Spektrum von II (CD_2Cl_2 , -20°C ; chem. Verschiebungen in ppm rel. CDHCl_2 δ 5.33 ppm) beweisen. Aufgrund der *cis*-Anordnung der zwei Iodid-Liganden besitzt das Molekül nämlich kein Symmetrieelement und ist chiral (bei einer *trans*-Anordnung enthielte das Molekül eine Spiegelebene und wäre achiral). Deswegen beobachtet man, ausser dem Triplett für die Methyl-Protonen bei 1.34 ppm ($^3J(\text{HH})$ 7.3 Hz) und dem Singulett für die Protonen des Cyclopentadienyl-Liganden bei 5.67 ppm, vier überlagerte Quartetts für die diastereotopen Methylen-Protonen, welche einem Spinsystem vom ABX_3 -Typ mit $\delta(\text{CH}_A)$ 3.51 ppm, $\delta(\text{CH}_B)$ 3.58 ppm, $^2J(\text{H}_A\text{H}_B)$ 13.1 Hz und $^3J(\text{H}_A\text{H}_X) = ^2J(\text{H}_B\text{H}_X) = 7.3\text{ Hz}$ zugeordnet werden [19].

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von II (CD_2Cl_2 , -20°C ; chem. Verschiebungen in ppm rel. CD_2Cl_2 δ 53.8 ppm) zeigt die erwarteten Signale für das Methyl- und Methylen-C-Atom der Diethylaminogruppe bei 13.8 und 49.2 ppm, für die C-Atome des Cyclopentadienyl-Liganden bei 95.3 ppm, für den CO-Liganden bei 212.1 ppm, sowie für das Carbin-C-Atom bei 303.5 ppm. Bemerkenswert ist die starke Tieffeldverschiebung des Carbin-C-Signals beim Übergang von I zu II (I: $\delta(\text{C}(\text{Carbin}))$ 265.5 ppm; CD_2Cl_2 , -20°C).

Im Massenspektrum von II (Massenzahlen bezogen auf das Isotop ^{184}W) beobachtet man ausgehend vom Molekülion (m/e 615) die Abspaltung des CO-Liganden (m/e 587) und anschliessend die Eliminierung eines Ethylradikals, die zum Ion $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{I})_2\text{WCNEt}]^+$ (m/e 558) führt. Dies steht im Einklang mit dem Fragmentierungsverhalten anderer Diethylaminocarbin-Komplexe [20]. Darüber hinaus tritt vom Molekülion aus eine Verzweigung des Zerfallsweges unter Verlust eines Iod-Atoms $[(\text{C}_5\text{H}_5(\text{I})(\text{CO})\text{WCNEt}_2)^+]$ ($m/e = 488$) ein, dem sich die Eliminierung des CO-Liganden $[(\text{C}_5\text{H}_5(\text{I})\text{WCNEt}_2)^+]$ ($m/e = 460$) und die Fragmentierung im Carbin-Liganden unter Freisetzung eines Ethylradikals $[(\text{C}_5\text{H}_5(\text{I})\text{WCNEt})^+]$ ($m/e = 431$) anschliesst. Als Basispeak tritt im Spektrum das Ion $(\text{C}_5\text{H}_5(\text{I})_2\text{W})^+$ mit der relativen Masse $m/e = 503$ auf.

Aufgrund der spektroskopischen Daten und der Elementaranalyse schlagen wir für die Verbindung II eine "piano-stool"-Geometrie mit einer *cis*-Anordnung der zwei Iodid-Liganden (Fig. 1, Struktur A) vor. Das analoge *trans*-Isomere wird nicht beobachtet. Eine C_5H_5 -verkappte trigonale Bipyramide mit einem Iod-Liganden in apicaler Position (Fig. 1, Struktur B) ist als strukturelle Alternative zu A wenig wahrscheinlich, da sie nach MO-Rechnungen an CpML_4 -Komplexen energiereicher sein sollte. Sie konnte deswegen bis heute bei CpML_4 -Komplexen nicht beobachtet werden [21].

Experimenteller Teil

Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (CH_2Cl_2 über P_2O_5 und Na/Pb-Legierung; Et_2O über Na) und mit N_2 gesättigt. Die Verbindung I wurde nach [17] hergestellt.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{I})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (II). Zu einer Lösung von 160 mg (0.41 mmol) I in 40 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -60°C eine Lösung von 105 mg (0.41 mmol) I_2 in 20 ml CH_2Cl_2 . Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich unter augenblicklicher

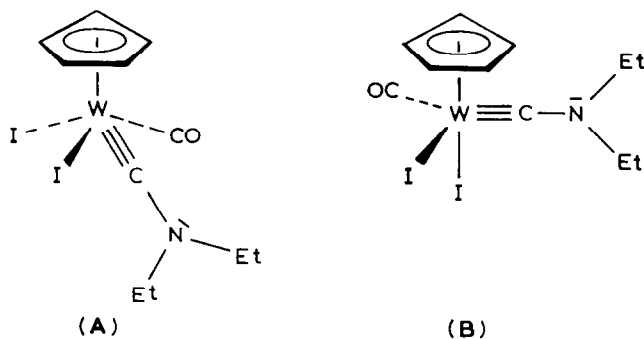


Fig. 1. Mögliche Stereoisomere von II.

Entfärbung der violetten I₂-Lösung von gelb nach orange. Man bringt auf Raumtemperatur und rührt 1 h, wobei die Farbe der Lösung von orange über rot nach rotlila umschlägt. Man engt anschliessend auf einige ml ein und fällt mit Et₂O ein mikrokrystallines, rotviolett Pulver aus, welches im Hochvakuum bei Raumtemperatur 2 h getrocknet wird. Ausbeute 230 mg (91% bez. auf I). Gef.: C, 21.70; H, 2.56; I, 40.70; N, 2.04; O, 3.00; W, 29.88. C₁₁H₁₃I₂NOW (614.90) her.: C, 21.49; H, 2.46; I, 41.28; N, 2.28; O, 2.60; W, 29.90%.

Literatur

- 1 A.C. Filippou, E.O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, JOM 8332 im Erscheinen.
- 2 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.
- 3 E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 59.
- 4 E.O. Fischer und K. Richter, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 345.
- 5 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 203.
- 6 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 357.
- 7 J.D. Fellmann, G.A. Rupprecht, C.D. Wood und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5964.
- 8 D.N. Clark und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6774.
- 9 P.R. Sharp, S.J. Holmes und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 965.
- 10 J.H. Wengrovius, J. Sancho und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3932.
- 11 R.R. Schrock, D.N. Clark, J. Sancho, J.H. Wengrovius, S.M. Rocklage und S.F. Pedersen, *Organometallics*, 1 (1982) 1645.
- 12 A. Mayr und G.A. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 548.
- 13 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 377.
- 14 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 69.
- 15 A.C. Filippou, E.O. Fischer, K. Öfele und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 11.
- 16 A.C. Filippou, E.O. Fischer, H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) 59.
- 17 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) C27.
- 18 D.J. Parker und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 480.
- 19 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart-New York, 1983.
- 20 W. Kalbfus, E.O. Fischer und J.W. Buchler, *J. Organomet. Chem.*, 129 (1977) 79.
- 21 P. Kubacek, R. Hofmann und Z. Havlas, *Organometallics*, 1 (1982) 180.