

Journal of Organometallic Chemistry, 368 (1989) 193–198
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09806

Kinetische und mechanistische Untersuchungen von Übergangsmetall-Komplex-Reaktionen

XXV *. Ungewöhnlich leicht ablaufende intermolekulare Kupplung von CO und dem Carben-Liganden bei neutralen Carben-Komplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{Aryl})\text{H}$

Helmut Fischer *, Holger Jungklaus

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1 (B.R.D.)

und Johann Schmid

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D-8946 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 23. Januar 1989)

Abstract

The benzylidene(pentacarbonyl)tungsten complexes $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{H}]$ (II) ($\text{R} = \text{H}$ (a), Me (b)) react with CO (1 bar) in CH_2Cl_2 in the presence of MeOH even at low temperature to give arylacetic acid methyl esters, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{CH}_2\text{COOMe}$ (VI). The yield of VI increases with increasing CO pressure. External ^{13}C is incorporated into the ester. A direct attack of free CO on the electrophilic benzylidene carbon atom of II with the formation of a coordinated ketene in the initial reaction step is proposed.

Zusammenfassung

Die Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram-Komplexe $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{H}]$ (II) ($\text{R} = \text{H}$ (a), Me (b)) reagieren bereits bei tiefen Temperaturen mit CO (1 bar) in CH_2Cl_2 in Gegenwart von MeOH zu Arylessigsäuremethylester, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-}p)\text{CH}_2\text{COOMe}$ (VI). Die Ausbeute an VI steigt mit zunehmendem CO-Druck. Externes ^{13}C wird in den Ester eingebaut. Ein direkter Angriff von freiem CO am elektrophilen Benzylidenkohlenstoffatom von II unter Bildung eines koordinierten Ketens im einleitenden Reaktionsschritt wird vorgeschlagen.

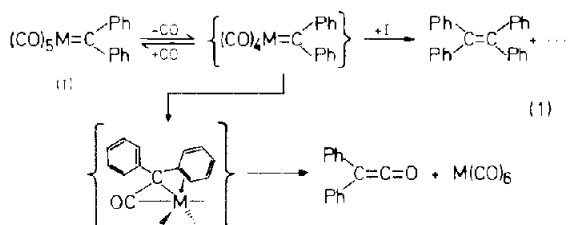
* XXIV. Mitteilung siehe Ref. 11.

Die Verknüpfung von CO und metallkoordinierten Carbenen ist als möglicher Reaktionsschritt für Katalysezyklen, an denen Kohlenmonoxid beteiligt ist, von besonderer Bedeutung. Carben/CO-Kupplungen konnten in den letzten Jahren für eine Reihe von einkernigen Carben(carbonyl)-Komplexen nachgewiesen werden [1-4], der Ablauf der Reaktionen ist jedoch in den meisten Fällen nicht eindeutig geklärt. Mechanistisch sind für eine CO/Carben-Kupplung im wesentlichen zwei Wege in Betracht zu ziehen:

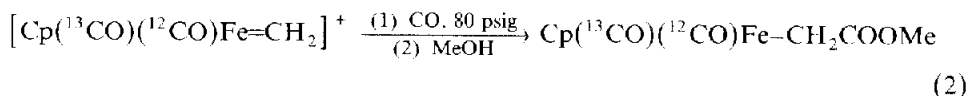
- (a) eine *intramolekulare* Verknüpfung eines CO- mit einem Carbenliganden unter Bildung eines Ketenliganden (eventuell verbunden mit einer vorgelagerten Addition von Kohlenmonoxid an das Zentralmetall) bzw.
 (b) eine *intermolekulare* Verknüpfung über einen direkten Angriff von externem CO am Carbenliganden unter Bildung eines metallkoordinierten Ketens.

In den meisten bisher untersuchten Fällen konnte entweder keine Entscheidung zwischen (a) und (b) getroffen werden, oder es wurde ein Verlauf nach (a) postuliert.

Durch Markierungsexperimente konnte nachgewiesen werden, dass die leichte gegenseitige Umwandlung Carben(carbonyl)-Komplex/Keten-Komplex bei einem Eisensystem intramolekular abläuft [2] und dass bei der Thermolyse von $(\text{CO})_5\text{M}[\text{CPh}_2]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) (I) externes ^{13}CO nicht in das bei der Reaktion gebildete Diphenylketen eingebaut wird [3]. Hierfür wurde vorgeschlagen, dass zunächst durch die Abspaltung einer CO-Gruppe aus den Chrom- und Wolfram-Komplexen I ein koordinativ ungesättigtes, wahrscheinlich solvensstabilisiertes Fragment $\{(\text{CO})_4\text{M}[\text{CPh}_2]\}$ gebildet wird, in dem dann eine CO- mit der CPh_2 -Gruppe koppelt (Gl. 1) [3].



Eine eindeutig nach Weg (b) verlaufende, durch Markierungsexperimente belegte intermolekulare Carbonylierung eines Carbenliganden liess sich unter milden Bedingungen bisher lediglich bei einem kationischen Eisen-Komplex realisieren (Gl. 2) [4].



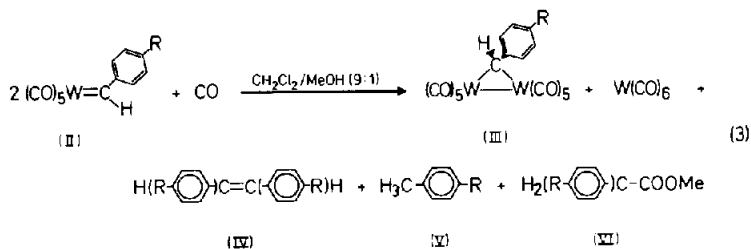
Wir berichten nun über eine unter ungewöhnlich milden Bedingungen erfolgende Verknüpfung von externem CO mit dem C(Aryl)H-Liganden von neutralen Carben(carbonyl)wolfram-Komplexen.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Thermolyse der Benzyliden-Komplexe $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}]$ (II) ($\text{R} = \text{H}$ (a), Me (b)) in inerten Solvenzien unter Stickstoff oder Argon als Schutzgas

werden benzylidenverbrückte Zweikern-Komplexe, $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R-p})\text{H})]$ (III), die jeweiligen *cis*- und *trans*-Stilbene (IV), $\text{W}(\text{CO})_6$ und $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{R-p}$ (V) gebildet [5,6]. Ersatz von N_2 bzw. Ar durch Kohlenmonoxid führt unter sonst gleichen Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel und Anfangskonzentration von II) zu einer beschleunigten Abnahme von II, wenn dafür gesorgt wird, dass das Lösungsmittel CO-gesättigt bleibt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigendem CO-Druck zu. Behandelt man Iib in Dichlormethan bei -20°C mit 100 bar CO, so lässt sich nach 30 min in der Lösung IR-spektroskopisch kein Iib mehr, sondern nur $\text{W}(\text{CO})_6$ nachweisen, während die Reverenzlösung (unter Stickstoff aufbewahrt) lediglich die Absorptionen von unzersetztem Iib zeigt. In Gegensatz zu den Verbindungen II nimmt die Thermolysegeschwindigkeit bei den Pentacarbonyl(diphenylcarben)chrom- und -wolfram-Komplexen I mit steigender CO-Konzentration ab [3].

Verwendet man anstatt CH_2Cl_2 Dichlormethan/Methanol (9/1) als Solvens, dann lässt sich – zusätzlich zu den organischen Produkten der Thermolyse von II in Anwesenheit von CO – noch der jeweilige Arylessigsäuremethylester, (*p*- RC_6H_4)- CH_2COOMe (VI), nachweisen (Gl. 3).



R=H(a), CH_3 (b)

Der Anteil von VI an den organischen Reaktionsprodukten variiert mit den Reaktionsbedingungen. Er nimmt mit steigendem CO-Druck und sinkender Reaktionstemperatur zu. Für die Reaktion von Iib mit CO (100 bar, 25 min, Raumtemperatur) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (10/1) beträgt das Verhältnis VIb/IVb beispielsweise 10/1. In Abwesenheit von freiem Kohlenmonoxid lässt sich VI im Produktgemisch nicht nachweisen, unabhängig davon, ob $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ oder reines Methanol als Solvens verwendet wird.

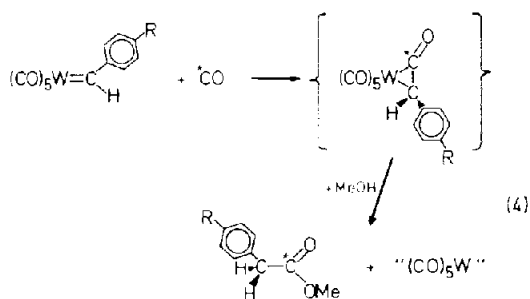
Die Bildung von VI über einen Angriff von CO am μ -Benzyliden-Komplex III als Zwischenstufe kann ausgeschlossen werden, da III unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen keine Reaktion mit CO zeigt. Die Kupplung von CO und dem Carbenliganden muss also am einkernigen Komplex ablaufen.

Um zu klären, ob die CO/Carben-Verknüpfung intramolekular oder über eine nukleophile Addition von externem CO an das Kohlenstoffatom des Benzylidenliganden in II erfolgt, wurden Markierungsexperimente mit ^{13}C durchgeführt. Bricht man die Reaktion von Iib unter ^{13}C (1 bar, 99,7 Atom-% ^{13}C) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9/1) nach 2,5 h bei -17°C ab (Umsatz von Iib ca. 80%) und trennt den gebildeten *p*-Methylphenylelessigsäuremethylester (VIb) dünn-schicht-chromatographisch von den restlichen Verbindungen ab, dann zeigt die massenspektrometrische Analyse, dass VIb zusätzlich zum natürlichen Isotopenanteil bis zu 87% ^{13}C enthält. Externes CO wird also in erheblichem Ausmass in VIb eingebaut.

Der Anteil von $^{13}\text{C-VIb}$ an VIb ist etwas von den Reaktionsbedingungen abhängig. Er ist zu Beginn der Reaktion am grössten und nimmt mit steigendem Umsatz von II ab. Dies dürfte auf eine zunehmende Verdünnung von ^{13}CO durch ^{12}CO zurückzuführen sein, das bei der als Nebenreaktion ablaufenden Zersetzung der Komplexe abgespalten wird.

Diese Ergebnisse schliessen allerdings eine intramolekulare CO/Carben-Kupplung nur dann aus, wenn in II kein rascher, vorgelagerter Austausch von koordiniertem durch freies CO erfolgt. Verfolgt man die Thermolyse von IIb in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9/1) bei -20°C IR-spektroskopisch vergleichend in ^{13}CO - und N_2 -Atmosphäre, so beobachtet man erwartungsgemäss einen rascheren Abbau von IIb unter ^{13}CO , eine relative Intensitätszunahme der Absorptionen von $(^{13}\text{CO})(\text{CO})_4\text{W}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p)\text{H}]$ über den natürlichen Anteil hinaus lässt sich jedoch nicht feststellen. Es erfolgt also kein rascher vorgelagerter CO-Ligandenaustausch.

Diese Befunde lassen sich somit am besten durch den in Gl. 4 skizzierten Reaktionsverlauf beschreiben.



Eine direkte nukleophile Addition von externem CO am Benzylidenkohlenstoffatom von II führt zu bisher weder isolierten noch spektroskopisch charakterisierten Arylketen(pentacarbonyl)wolfram-Komplexen, die in Anwesenheit von Methanol sofort mit diesem zum Arylessigsäuremethylester und " $(\text{CO})_5\text{W}$ " weiterreagieren. Bereits früher konnte anhand der Reaktionen von II mit Phosphanen [7], Phosphiten, Arsanen, Stibanen [8] bzw. Thioethern [9] demonstriert werden, dass die Verbindungen II rasch mit starken bis mittelstarken Nucleophilen unter Angriff des Nucleophils am Benzylidenkohlenstoffatom zu Ylid-Komplexen reagieren. Der Nachweis, dass sich sogar das sehr schwache Nucleophil CO an das Benzylidenkohlenstoffatom zu addieren vermag, zeigt die extrem hohe Elektrophilie dieses C-Atoms in II auf.

Aus den beschriebenen Ergebnissen lassen sich in Kombination mit den früheren Untersuchungen an Pentacarbonyl(diphenylcarben)chrom- und -wolfram-Komplexen I [3] mehrere Folgerungen ableiten:

- (a) Die Verknüpfung von koordinierten Carbenen mit CO ist beim gleichen Komplextyp sowohl intramolekular als auch intermolekular (eventuell mit einer Präkoordination von CO an das Metall) möglich.
- (b) Ob die Verknüpfung intra- oder intermolekular erfolgt, wird stark von der Elektrophilie des Carbenkohlenstoffs und diese wiederum von den Substituenten am Carbenkohlenstoffatom bestimmt.
- (c) Zunehmende Elektrophilie des Carbenkohlenstoffs begünstigt einen intermolekularen Verlauf der Reaktion.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Stickstoff, CO) durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, CaH₂, P₄O₁₀, Mg). Die Ausgangskomplexe IIa und IIb wurden nach Literaturangaben [5] dargestellt, die als Referenzsubstanzen verwendeten Ester VIa und VIb wurden nach Standardmethoden [10] synthetisiert. ¹³CO (99.7 Atom-% ¹³C) was ein Produkt der Fa. MSD Isotopes.

Gaschromatographische Analysen: Siemens Chromatograph L 350, Temperatur 60–270 °C (8 °C/min linear ansteigend), 1.5 m gepackte Säule (GESE 30, 20% auf Chromosorb P/AW), Trägergas N₂ (5.5 ml/min).

Reaktion von IIa mit CO

In einem Schlenkrohr wird eine Lösung von 20 mg IIa in 11 ml Dichlormethan/MeOH (10/1) bei –10 °C in CO-Atmosphäre gerührt. Nach 2 h ist die ursprünglich tiefrote Lösung gelbbraun, nach längerem Stehen bei Raumtemperatur schmutzgrün. Durch gaschromatographische Analyse lassen sich in der Lösung durch Vergleich mit authentischen Proben W(CO)₆ sowie zu gleichen Anteilen *cis*-Stilben, *trans*-Stilben und Phenylelessigsäuremethylester nachweisen.

Reaktion von IIb mit CO unter Druck

60 mg IIb werden in 22 ml CH₂Cl₂/MeOH (10/1) 25 min bei Raumtemperatur einem CO-Druck von 100 bar ausgesetzt. IR-spektroskopisch lässt sich in der Reaktionslösung W(CO)₆, gaschromatographisch daneben noch durch Vergleich mit authentischen Proben 4-Methylphenylelessigsäuremethylester (VIb) und 4,4'-Dimethylstilben (IVb) (Verhältnis 10/1) nachweisen.

Durch präparative Dünnschichtchromatographie (SiO₂, Laufmittel Pentan) lässt sich VIb als nichtlaufende Zone abtrennen [Ausbeute: 6.5 mg (31%)]. Identifikation durch IR-, ¹H-NMR- [7.16 (s, 4H), 3.63 (s, 3H), 3.41 (s, 2H), 2.29 (s, 3H); in CD₃COCD₃] und Massenspektren ($[M]^+$: *m/e* 164).

Reaktion von IIb mit ¹³CO

Jeweils 10 ml einer Lösung von IIb in CH₂Cl₂/MeOH (9/1) (Konzentration von IIb: ca. 10 mM) werden in einem Rundkolben (Volumen 12.5 bzw. 25 ml) unter ¹³CO 2.5 h bei –20 °C intensiv gerührt. Anschliessend wird die Lösung im Hochvak. auf ca. 0.5 ml eingeeengt, dann werden die Produkte dünn-schichtchromatographisch an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether/CH₂Cl₂ 3/1) aufgetrennt. Die VIb enthaltenden Zone wird abgehoben, VIb mit CH₂Cl₂ eluiert und massenspektrometrisch analysiert. Der Anteil von ¹³C-VIb an VIb schwankt zwischen 44 und 87%.

In einer weiteren Versuchsserie wird die Reaktion von IIb mit ¹³CO nach 35 min bzw. 2.5 h durch Zugabe von Me₃NO (0.1 M in MeOH) abgebrochen und der ¹³C-Gehalt des gebildeten VIb analog bestimmt. Er nimmt mit zunehmender Reaktionsdauer ab.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

1. Vergleiche hierzu den Übersichtsartikel: G.L. Geoffroy und S.L. Bassner, *Adv. Organomet. Chem.*, 28 (1988) 1.
2. W.A. Herrmann, J. Gimeno, J. Weichmann, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) C26.
3. H. Fischer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 913, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 874.
4. T.W. Bodnar und A.R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5926.
5. H. Fischer, S. Zeuner und K. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 684.
6. H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann und J. Schmid, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1546.
7. C.P. Casey, S.W. Polichnowski, A.J. Shusterman und C.R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7282.
8. H. Fischer und J. Schmid, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) 203.
9. H. Fischer, J. Schmid und S. Zeuner, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 583.
10. A.C. Cope, P.A. Trumbull und F.R. Trumbull, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2844.
11. H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 65.