

Preliminary communication

Synthese und Kristallstrukturanalyse von Alkynylcarbenkomplexverbrückten Dicobalthexacarbonylkomplexen

Anette Wienand ^a, Hans-Ulrich Reissig ^{a,*}, Helmut Fischer ^{b,*}, Dietmar Pflumm ^b
 und Carsten Troll ^b

^a *Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Petersenstrasse 22, W-6100 Darmstadt (Deutschland)*

^b *Fakultät für Chemie der Universität Konstanz, Universitätsstrasse 10, W-7750 Konstanz (Deutschland)*

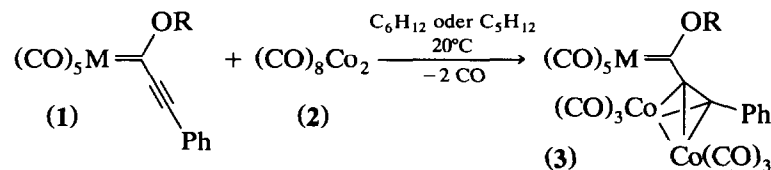
(Eingegangen den 19. September 1991)

Abstract

Pentacarbonyl[alkoxy(2-phenylalkinyl)carbene]chromium or tungsten complexes **1a–c** react with octacarbonyldicobalt (**2**) to give alkinylcarbene-complex-bridged hexacarbonyldicobalt complexes **3**. The chromium complex **3a** was characterized by an X-ray diffraction study.

Reaktionen von Carbonyl-Carben-Komplexen des Chroms und Wolframs erfreuen sich auch in der organischen Synthese zunehmender Beliebtheit. Von besonderem Interesse sind dabei die Umsetzungen mit Alkinen zu Hydrochinonderivaten oder Indanonen [1], mit Alkenen zu Cyclopropanen [2] und mit Iminen zu β -Lactamen [3]. Auch Dicobalthexacarbonylkomplexe von Alkinen werden als wertvolle Synthesebausteine z.B. zur Darstellung von Cyclopentenonderivaten (Khand–Pauson-Reaktion) eingesetzt [4]. Da wir versuchen wollen, diese interessanten Verwendungsmöglichkeiten beider Komplextypen zu kombinieren, haben wir die bisher unbekanntenen alkinylcarbenkomplexverbrückten Dicobalthexacarbonylkomplexe dargestellt.

Die Umsetzung der 3-phenylalkinylsubstituierten Chrom- bzw. Wolframcarbenkomplexe **1a–c** [5] mit Octacarbonyldicobalt (**2**) bei Raumtemperatur lieferte die neuartigen Komplexe **3a–c** in einer Rohausbeute von 70–80% (geringfügig verunreinigt mit **2**).



1,3:	a	b	c
M	Cr	W	W
R	Me	Me	Et

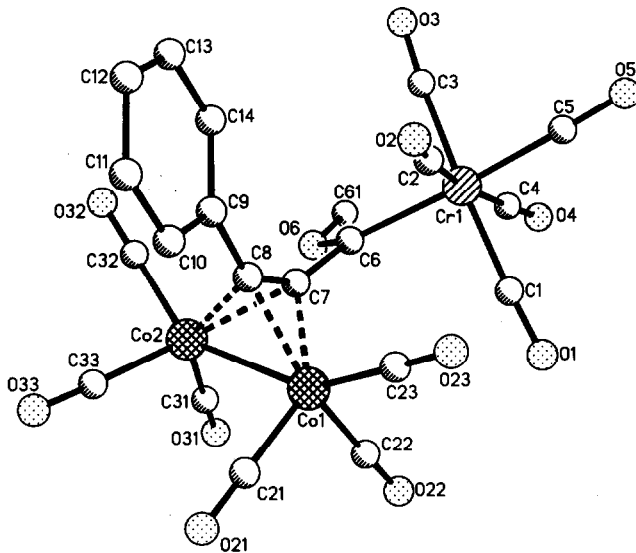


Fig. 1. Struktur von **3a** im Kristall (ohne H-Atome).

Die Verbindungen fallen nach Chromatographie als schwarzglänzende Kristalle an, die sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung zersetzen und deren Spektren keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Konstitution zulassen. Stark verbreiterte Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3a** könnten auf dynamische Prozesse zurückzuführen sein, im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum können die Signale der ehemaligen Alkinkohlenstoffatome nicht mit Sicherheit zugeordnet werden. Deshalb, und weil über die Strukturen derartiger dreikerniger Komplexe noch nichts bekannt ist, wurde von Chrom-Cobalt-Komplex **3a** eine Kristallstrukturanalyse angefertigt.

Wie Fig. 1 zeigt, liegt **3a** als alkynylcarbenkomplexverbrückter Dicobalthexacarbonylkomplex vor. Die zentrale pseudotetraedrische Co_2C_2 -Struktureinheit ist als Folge der unterschiedlichen Längen von Co–Co- [2.466(1) Å] und C–C-Bindung [1.355(8) Å] stark verzerrt, die Co–C–Co-Winkel betragen 77.3(2) bzw. 78.6(2)°, die C–Co–C-Winkel hingegen nur 40.4(2) bzw. 40.5(2)°. Diese Winkel sind vergleichbar mit denen in $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2[\mu\text{-PhC}\equiv\text{CPh}]$ (**4**) [6]. Auch der Co–Co-Abstand entspricht dem in **4** (2.47 Å) und ist geringfügig kürzer als der in $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2[\mu\text{-CO}]_2$ (2.52 Å [7]). Die beiden $(\text{CO})_3\text{Co}$ -Fragmente sind leicht gegeneinander verdreht [Torsionswinkel: C21–Co1–Co2–C33 15.0(3)°]. Durch die Komplexierung wird zum einen die Dreifachbindung des Alkynylcarbenkomplexes erwartungsgemäß stark aufgeweitet [von 1.19(3) Å in $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}\equiv\text{CPh}$ (**5**) [8] auf 1.355(8) Å; zum Vergleich: 1.46 Å in **4**] und ist nun vergleichbar mit Bindungslängen, die gewöhnlich für die C=C-Bindung in Alkenylcarbenkomplexen gefunden werden. Zum anderen verringert sich der C6–C7–C8-Winkel von 172(2)° in **5** [8] auf 146.5(5)°.

Der Carbenkohlenstoff ist trigonal-planar koordiniert. Die Atome C6, C7, C8 und C9 liegen nahezu in einer Ebene [Torsionswinkel 10(2)°]. Diese ist um 120.7° gegen die Carbenebene (O6/C6/C7/Cr), in der auch Co2 und C61 liegen, gedreht. Dies schließt eine π -Wechselwirkung der C7–C8- π -Bindungen mit dem leeren p -Orbital an C6 aus.

Die äußerst einfache und glatte Synthese der Komplexe **3** sollte nun eine Exploration ihrer Reaktivität ermöglichen. Erste orientierende Versuche mit elektronenarmen Olefinen zeigen, daß Cyclopropanierungsreaktionen unter Übertragung des Carbenliganden vermutlich möglich sind [9,10*].

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Verbindungen **3** erfolgte unter Stickstoff in trockenen und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln.

Reaktion von $(CO)_5Cr[C(OMe)(C\equiv CPh)]$ (**1a**) mit $Co_2(CO)_8$ (**2**)

Zu 1.01 g (3.00 mmol) **1a** in 20 ml Cyclohexan gibt man bei Raumtemperatur 2.05 g (6.00 mmol) **2**. Die Suspension wird 24 h gerührt, wobei langsame Gasentwicklung (CO) und Farbänderung von rotbraun nach braunschwarz zu beobachten sind. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der feste Rückstand (2.95 g) wird in Aceton aufgenommen und über eine mit neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) gefüllte Säule filtriert. Man erhält nach Abziehen des Eluens **3a** in Form feiner, schwarzglänzender Kristalle. Ausb.: 1.26 g (67% bez. auf **1a**). Schmp.: 110–111°C (Zers. unter Gasentwicklung). Die Probe für die Kristallstrukturanalyse wurde aus Aceton umkristallisiert.

IR (Nujol): $\nu(CO)$ 2100 m, 2050 m (breit), 2005 m, 1960 m, 1950 m, 1930 cm^{-1} . 1H -NMR [$(CD_3)_2CO$, Raumtemperatur, bez. auf TMS]: $\delta = 4.95$ (breites s, 3H, OMe), 7.2–7.8 (3 m, 5H, Ph). ^{13}C -NMR [$(CD_3)_2CO$, Raumtemperatur, bez. auf TMS]: $\delta = 68.5$ (q, OMe), 129.2, 129.9, 130.2, 139.2 (3 d, s, Ph), 217.1 (s, *cis*-CO), 224.3 (s, *trans*-CO), 334.6 (s, Carben-C); ein breites Signal bei $\delta = 199$ könnte $Co_2(CO)_6$ zuzuordnen sein, die Signale der ehemaligen Alkinkohlenstoffatome lassen sich wegen zu geringer Intensität nicht mit Sicherheit zuordnen. Analyse: Gef.: C, 39.69; H, 1.47. $C_{21}H_8O_{12}Co_2Cr$ ber.: C, 40.54; H, 1.30%; Mol.-Gew.: 622.14.

Reaktion von $(CO)_5W[C(OMe)(C\equiv CPh)]$ (**1b**) mit $Co_2(CO)_8$ (**2**)

Zu einer Lösung von 740 mg (1.58 mmol) **1b** in 15 ml Pentan gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 560 mg (1.64 mmol) **2** in 10 ml Pentan. Die Farbe der Reaktionslösung verändert sich im Verlauf von 90 min von rotbraun nach beigebraun, gleichzeitig fällt ein feinkristalliner, schwarzglänzender Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird auf Flash-Kieselgel aufgezogen und mit Pentan/Diethylether (7:1) an Flash-Kieselgel trockensäulenchromatographiert. Die braune Zone wird herausgeschnitten und der Komplex mit ca. 40 ml CH_2Cl_2 eluiert. Anschließend wird das Solvens eingengt. Beim Abkühlen auf $-40^\circ C$ fällt **3b** analysenrein in Form schwarzer Prismen aus der Lösung aus. Ausb.: 360 mg (30% bez. auf **1b**).

Schmp.: 112–113°C (Zers. unter Gasentwicklung). IR (Pentan): $\nu(CO)$ 2101 m, 2025 m, 2037 m, 2044 s, 2067 vs, 1960 vs, 1938 cm^{-1} . 1H -NMR ($CDCl_3$, Raumtemperatur, bez. auf TMS): $\delta = 4.66$ (s, 3H, OMe), 7.4 (m, 5H, Ph). Analyse:

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Gef.: C, 33.43; H, 1.11. $C_{21}H_8O_{12}Co_2W$ ber.: C, 33.45; H, 1.07%; Mol.-Gew. 753.98.

Reaktion von $(CO)_5W[C(OEt)(C\equiv CPh)]$ (1c) mit $Co_2(CO)_8$ (2)

Zu einer Lösung von 1.92 g (4.06 mmol) **1c** in 15 ml Pentan gibt man bei Raumtemp. eine Lösung von 1.39 g (4.06 mmol) **2** in 15 ml Pentan. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel vollständig ab, nimmt den Rückstand in wenig CH_2Cl_2 auf und chromatographiert mit Pentan bei Raumtemp. an Flash-Kieselgel. Die Kristallisation aus Pentan ergibt 1.01 g **3c** (32% bez. auf **1c**) in Form schwarzer, glänzender Kristalle. Schmp.: 92°C (Zers. unter Gasentwicklung).

Tabelle 1

Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für **3a**; $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cr(1)	-0.2781(1)	0.0685(1)	0.1146(1)	0.026(1)
C(1)	-0.1403(8)	0.1623(5)	0.0957(3)	0.040(2)
O(1)	-0.0594(7)	0.2178(4)	0.0800(3)	0.074(2)
C(2)	-0.3544(7)	0.1382(5)	0.1919(3)	0.031(2)
O(2)	-0.4084(5)	0.1832(3)	0.2333(2)	0.043(2)
C(3)	-0.4200(7)	-0.0261(5)	0.1275(3)	0.035(2)
O(3)	-0.5086(6)	-0.0815(4)	0.1317(3)	0.056(2)
C(4)	-0.2178(7)	0.0119(5)	0.0273(4)	0.040(2)
O(4)	-0.1856(6)	-0.0156(4)	-0.0279(3)	0.062(2)
C(5)	-0.4283(7)	0.1278(5)	0.0538(3)	0.033(2)
O(5)	-0.5216(6)	0.1641(4)	0.0184(3)	0.054(2)
C(6)	-0.1241(6)	0.0063(4)	0.1894(3)	0.026(2)
O(6)	-0.0621(5)	-0.0754(3)	0.1884(2)	0.034(1)
C(61)	-0.0940(8)	-0.1402(5)	0.1281(4)	0.045(2)
C(7)	-0.0629(6)	0.0498(4)	0.2583(3)	0.024(2)
C(8)	-0.0928(6)	0.0881(4)	0.3235(3)	0.023(2)
C(9)	-0.2125(6)	0.1012(4)	0.3721(3)	0.020(2)
C(10)	-0.1939(7)	0.1639(4)	0.4305(3)	0.028(2)
C(11)	-0.3037(7)	0.1754(5)	0.4781(3)	0.034(2)
C(12)	-0.4333(7)	0.1239(5)	0.4695(3)	0.036(2)
C(13)	-0.4521(7)	0.0602(5)	0.4130(3)	0.035(2)
C(14)	-0.3429(6)	0.0487(5)	0.3637(3)	0.029(2)
Co(1)	0.0580(1)	0.1613(1)	0.2808(1)	0.027(1)
C(21)	0.1691(7)	0.2187(5)	0.3551(3)	0.034(2)
O(21)	0.2386(6)	0.2546(4)	0.4017(3)	0.055(2)
C(22)	0.1883(8)	0.1547(6)	0.2086(4)	0.050(3)
O(22)	0.2670(6)	0.1501(6)	0.1637(3)	0.094(3)
C(23)	-0.0573(8)	0.2580(5)	0.2505(3)	0.038(2)
O(23)	-0.1314(6)	0.3186(4)	0.2338(3)	0.061(2)
Co(2)	0.0821(1)	0.0085(1)	0.3395(1)	0.029(1)
C(31)	0.2356(9)	-0.0378(6)	0.2931(4)	0.062(3)
O(31)	0.3291(7)	-0.0693(6)	0.2631(4)	0.106(3)
C(32)	-0.0086(8)	-0.0965(5)	0.3612(4)	0.041(3)
O(32)	-0.0663(7)	-0.1624(4)	0.3756(3)	0.069(2)
C(33)	0.1504(7)	0.0400(5)	0.4338(4)	0.032(2)
O(33)	0.1827(5)	0.0636(4)	0.4920(2)	0.050(2)

Tabelle 2

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **3a** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern; für die Atomnummerierung siehe Fig. 1).

<i>Abstände</i>			
Cr(1)–C(1)	1.894(8)	Cr(1)–C(2)	1.905(7)
Cr(1)–C(3)	1.905(7)	Cr(1)–C(4)	1.904(7)
Cr(1)–C(5)	1.877(6)	Cr(1)–C(6)	2.062(6)
C(6)–C(7)	1.464(8)	C(6)–O(6)	1.314(8)
C(7)–C(8)	1.355(8)	O(6)–C(61)	1.453(8)
C(7)–Co(2)	1.973(5)	C(7)–Co(1)	1.975(6)
C(8)–Co(1)	1.938(6)	C(8)–C(9)	1.461(8)
C(8)–Co(2)	1.954(6)	Co(1)–Co(2)	2.466(1)
Co(1)–C(21)	1.810(6)	Co(2)–C(31)	1.807(8)
Co(1)–C(22)	1.832(7)	Co(2)–C(32)	1.792(8)
Co(1)–C(23)	1.804(7)	Co(2)–C(33)	1.824(6)
<i>Winkel</i>			
Cr(1)–C(6)–O(6)	130.5(4)	Cr(1)–C(6)–C(7)	123.5(4)
O(6)–C(6)–C(7)	106.0(5)	C(6)–C(7)–Co(1)	133.7(4)
C(6)–C(7)–C(8)	146.5(5)	C(6)–C(7)–Co(2)	132.8(4)
C(8)–C(7)–Co(1)	68.3(3)	Co(1)–C(7)–Co(2)	77.3(2)
C(8)–C(7)–Co(2)	69.1(3)	C(7)–C(8)–Co(1)	71.2(3)
C(7)–Co(1)–C(8)	40.5(2)	C(7)–C(8)–Co(2)	70.6(3)
C(7)–Co(1)–Co(2)	51.3(2)	Co(1)–C(8)–Co(2)	78.6(2)
C(21)–Co(1)–Co(2)	94.2(2)	C(8)–Co(1)–Co(2)	51.0(2)
C(23)–Co(1)–Co(2)	149.4(2)	C(7)–Co(2)–Co(1)	51.4(2)
C(7)–Co(2)–C(8)	40.4(2)	Co(1)–Co(2)–C(31)	100.2(3)
Co(1)–Co(2)–C(32)	147.0(2)		

IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2099 m, 2066 vs, 2035 s, 2043 s, 2024 w, 1983 vw, 1956 vs, 1935 s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemperatur, bez. auf TMS): $\delta = 1.67$ (t, 3J 7.1 Hz, 3H, OCH_2CH_3), 4.97 (q, 3J 7.1 Hz, 2H, OCH_2), 7.3–7.5 (m, 5H, Ph). Analyse: Gef.: C, 34.36; H, 1.40. $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_{12}\text{Co}_2\text{W}$ ber.: C, 34.40; H, 1.31%; Mol.-Gew.: 768.06.

Röntgenstrukturanalyse von **3a** (vgl. Tab. 1 und 2)

Kristalldaten. $\text{C}_{21}\text{H}_8\text{Co}_2\text{CrO}_{12}$, $M_r = 622.1$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, a 8.989(3), b 14.552(4), c 18.124(3) Å, β 94.98(10)°, V 2361.0 Å³, $D_{\text{ber.}}$ 1.750 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000)$ 1232, T 0°C, Kristallgröße: 0.2 · 0.2 · 0.2 mm³. Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten mit einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å). Der Kristall wurde im Wyckoff-Scan-Typ vermessen [$\Delta\omega$ 0.9°, Scan-Geschwindigkeit variabel 2.0 bis 29.3°/min, 2θ -Scan-Bereich: 4.0–52.0°]. Es wurden 4617 unabhängige Reflexe gesammelt [2851 mit $F_o > 4.0\sigma(F_o)$]. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden unter Verwendung des Programmpaket SHELXTL PLUS gelöst und verfeinert. Die H-Atome wurden in idealisierter Geometrie berechnet. Die Verfeinerung von 325 Parametern führte zu $R = 0.051$ und $R_w = 0.051$ [11*].

Dank. Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur und Bemerkungen

- 1 Neue Übersichten: (a) K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 587; (b) W.D. Wulff, in L. Liebeskind (Hrsg.), *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 1, JAI Press, Greenwich, 1989; (c) H.-U. Reissig, in J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn und H.-U. Reissig (Hrsg.), *Organic Synthesis Highlights*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991, S. 186.
- 2 (a) K.H. Dötz und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3966; Neuere Ergebnisse: (b) A. Wienand und H.-U. Reissig, *Organometallics*, 9 (1990) 3133; H. Fischer und J. Hofmann, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 981 und in diesen Arbeiten zitierte Literatur.
- 3 L.S. Hegedus, R. Imwinkelried, M. Alarid-Sargent, D. Dvorak und Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 1109 und dort zitierte Literatur.
- 4 P.L. Pauson, *Tetrahedron*, 41 (1985) 5855.
- 5 E.O. Fischer und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 35 (1972) C47; K.H. Dötz und W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 223.
- 6 W.G. Sly, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 18.
- 7 G.G. Sumner, H.P. Klung und L.E. Alexander, *Acta Crystallogr.*, 17 (1964) 732.
- 8 G. Huttner und H. Lorenz, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1864.
- 9 A. Wienand und H.-U. Reissig, unveröffentlichte Versuche.
- 10 *Nach Einreichung des Manuskripts* informierte uns Dr. J.M. Moretó (Department für Organische Chemie, Universität Barcelona), daß in seiner Gruppe der zu **3a** analoge Komplex mit OEt statt OMe hergestellt und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurde.
- 11 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55741, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.