

Kohlenwasserstoffverbrückte Metallkomplexe XXXVIII. ¹

Verbrückte Bis(carben)-Komplexe

$(OC)_5M=C(OMe)-C(H)=\overset{\text{CH}_2}{\text{C}-\text{C}(OMe)-C}H-CH_2-C(OMe)=M(CO)_5$ (M = Cr, W) aus anionischen Carbenkomplexen vom Fischer-Typ und Fumarsäuredichlorid

Andreas Geisbauer, Kurt Polborn, Wolfgang Beck *

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Meiserstr. 1, D-80333 München, Germany

Eingegangen 20 September 1996

Abstract

The title complexes which contain a tetrahydrofuran-2-one ring were obtained by reaction of $[(OC)_5M=C(OMe)CH_2]^-Li^+$ (M = Cr, W) with fumaroyl dichloride. Presumably but-3-enolides are formed as intermediates which undergo a 1,3 H shift. The chromium complex was characterized by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

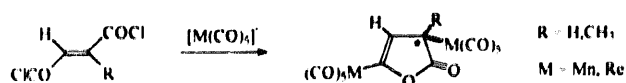
Die Titel-Verbindungen, die einen Tetrahydrofuran-2-on-Ring enthalten, wurden durch Umsetzung von $[(OC)_5M=C(OMe)CH_2]^-Li^+$ (M = Cr, W) mit Fumarsäuredichlorid erhalten. Vermutlich entstehen But-3-enolide als Zwischenstufen, die durch 1,3-H-Verschiebung die Biscarben-Komplexe ergeben. Der Chrom-Komplex wurde durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Biscarbene complexes; Chromium; Tungsten

1. Einleitung

Die Fischer-Carben-Anionen z.B. $[(OC)_5M=C(OMe)CH_2]^-$ haben sich als sehr nützliche Synthesebausteine zum gezielten Aufbau von kohlenwasserstoffverbrückten Komplexen erwiesen [2–5]. Die Umsetzung von organischen Dihalogenverbindungen mit Carbonylmetallaten führte zu zahlreichen Bis(metall)-Verbindungen mit Kohlenwasserstoffbrücken [1,5]. So ergibt die Reaktion von Difluorfumarsäurechlorid mit $Co(CO)_4^-$ einen Difluorethendiid-verbrückten Komplex

[6]. Gompper und Kottmair [7] erhielten einen Bis(acyl)-Komplex aus Fumarsäuredichlorid und $[Fe(CO)_2Cp]^-$. Überraschenderweise entstehen bei der Reaktion von Fumarsäuredichlorid mit $[M(CO)_5]^-$ (M = Mn, Re) jedoch 2,4-Dimetallbut-3-enolide [8].

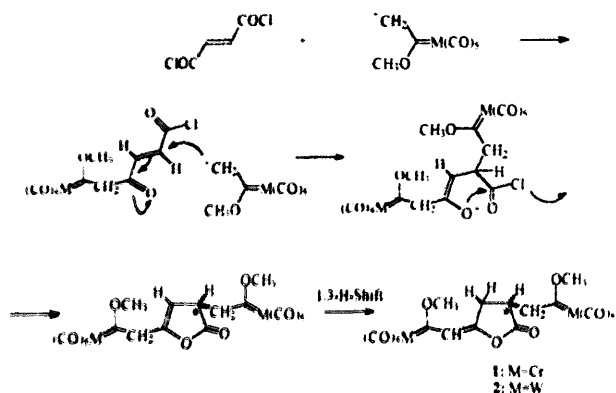


* Corresponding author.

¹ Teil 37 siehe Ref. [1].

In ähnlicher Weise vollzieht sich auch die Reaktion von Fumarsäuredichlorid mit den Fischer-Carben-

Anionen $[(OC)_5M=C(OMe)CH_2]^-$ ($M = Cr, W$). Dabei konnten die roten Komplexe **1** und **2** isoliert werden:



Man kann annehmen, daß zunächst But-3-enolide entstehen, die durch 1,3-Wasserstoff-Verschiebung die Komplexe **1** und **2** ergeben. Bei der raschen Reaktion sind keine Zwischenstufen zu beobachten. Die Isomerisierung um die $C=C$ -Doppelbindung des Fumarsäurederivats kann durch eine Michael-Addition an die $C=C$ -Bindung erklärt werden.

Die 1H -NMR-Spektren (vgl. experimenteller Teil) von **1** und **2** stimmen mit einem simulierten Spektrum (Suspect-NMR-Simulation) sehr gut überein [9]. Ebenso liegen die ^{13}C -NMR-Daten von **1** und **2** im erwarteten Bereich. Im IR-Spektrum von **1** und **2** sind neben der $(M)=CO$ Absorption die Lacton-Carbonylbande bei 1817 cm^{-1} sowie die auffällig intensive $C=C$ -Bande bei 1600 cm^{-1} charakteristisch.

Die Komplexe **1** und **2** enthalten eine Vinylcarben-pentacarbonyl-metall-Gruppierung, die nach den Arbeiten von Aumann [2,10], Casey [11] und Macomber [3] durch Kondensation der Fischer-Carben-Komplexe mit organischen Carbonylverbindungen zugänglich sind.

2. Kristallstrukturanalyse von **1** (Tabelle 1 und 2, Abb. 1)

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Überschichten einer roten Lösung von **1** in CH_2Cl_2 mit Pentan erhalten.

Die beiden Carbenkohlenstoff-Atome C6 und C14 zeigen, wie auch andere Carben-Komplexe [12], eine starke Verzerrung von der trigonal-planaren Idealgeometrie. Während die Bindungswinkel $Cr(1)-C(6)-O(6)$ und $Cr(2)-C(14)-O(9)$ auf 132° aufgeweitet sind, betragen die Winkel $C(8)-C(6)-O(6)$ bzw. $C(13)-C(14)-O(9)$ nur 106° bzw. 108° .

Die äquatorialen CO-Liganden sind gegenüber dem axialen leicht abgewinkelt, was für Alkoxy-alkyl- bzw.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel $[\circ]$ von **1**

$Cr(1)-C(6)$	202.1(3)	$C(10)-O(7)$	138.1(3)
$C(6)-C(8)$	150.8(4)	$O(7)-C(11)$	138.3(3)
$C(6)-O(6)$	131.1(3)	$C(11)-C(13)$	133.9(4)
$C(8)-C(9)$	151.7(4)	$C(13)-C(14)$	145.0(4)
$C(10)-O(8)$	118.8(3)	$C(14)-O(9)$	132.2(4)
		$C(14)-Cr(2)$	204.6(3)
$C(5)-Cr(1)-C(6)$	178.1(1)	$C(13)-C(14)-O(9)$	107.7(2)
$Cr(1)-C(6)-O(6)$	132.0(2)	$O(9)-C(14)-Cr(2)$	131.3(2)
$O(6)-C(6)-C(8)$	106.1(2)	$C(14)-Cr(2)-C(20)$	177.1(2)

Alkoxy-vinyl-Metall-Carbene ebenfalls typisch ist [12]. Die Bindungslängen C6–C8 bzw. C8–C9 mit 151 pm entsprechen typischen Einfach-Bindungen, dagegen ist die Bindungslänge C13–C14 mit 145 pm deutlich verkürzt. Dies läßt auf eine beträchtliche Delokalisierung der π -Elektronen in der $Cr-C14-C13$ -Bindung schließen. Die Bindungslänge C11–C13 mit 134 pm entspricht einer typischen Doppelbindung. Die beiden Ebenen der Vinyl- und der Carbeneinheit sind um 23° gegeneinander verdreht.

Während die meisten strukturell untersuchten Vinyl-carbeneinheiten wie hier in annähernd koplanaarer Anordnung gefunden werden, sind auch Ausnahmen bekannt. In Pentacarbonyl-*trans*-phenyl-vinylcarben-chrom wird ein Diederwinkel von 81° gefunden, was sich auch deutlich in alternierenden Bindungslängen widerspiegelt [13].

Im Rahmen unserer Arbeiten über den gezielten Aufbau von kohlenwasserstoffverbrückten Komplexen durch $C=C$ -Kupplung [5] haben wir auch die Umsetzung des kationischen Carbin-Komplexes $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Re\equiv CPh]^+$ [14] mit dem Fischer-Metall-Carben-Anion untersucht. An die Carbin Komplexe $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2M\equiv CR]^+$ ($M = Mn, Re$) lassen sich verschiedene Nucleophile [15], auch Carbonylmetallate [16] addieren.

Die Reaktion von $[Cp(OC)_2Re\equiv CPh]BBr_4$ mit dem Fischer-Wolfram-Carben-Anion lieferte jedoch nicht den gewünschten CH_2 -verbrückten Komplex **A** (eine isolobale Brücke wurde in $Cp(OC)_2Mn=C(Ph)-O-$

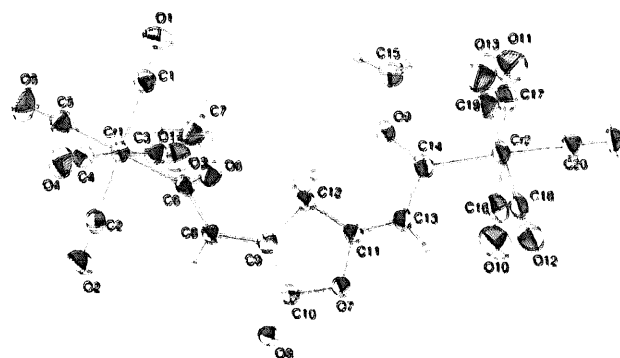
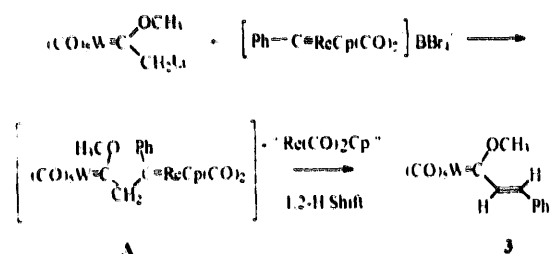


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall.

Tabelle 2
Kristallographische Daten von 1

Summenformel	C ₂₀ H ₁₂ Cr ₂ O ₁₄
Molare Masse [g mol ⁻¹]	580.3
Kristallgröße [mm ³]	0.53 × 0.43 × 0.23
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a [Å]	8.056(2)
b [Å]	12.342(2)
c [Å]	12.650(4)
α [°]	84.60(2)
β [°]	77.35(2)
γ [°]	86.13(2)
V [Å ³]	1220.4(5)
Z	2
d _{ber.} [g cm ⁻³]	1.58
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.959
Diffraktometer	Enraf–Nonius CAD4
Meßtemp. [K]	293(2)
2θ Bereich [°]	4.19–45.95
Gemessene Reflexe	3557
Symmetrieunabhängige Reflexe	3375 (R _{int.} = 0.0121)
Beobachtete Reflexe	2981 [I > 2σ(I)]
hkl Bereich	-8 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 13
Programme	SHELXL (1993), SHELXS-86 (1990)
H-Atome berechnet Gewichtung	w ⁻¹ = s ² F _o ² + (0.1713P) ² + 9.4463P mit P = (F _o ² + 2F _c ²)/3
R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0966
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0399, wR2 = 0.1040
Goodness-of-Fit	0.357
Extrema der letzten	0.35 / -0.26
Differenz-Fourier synthese [e Å ⁻³] min./max. Transmission	0.8488/0.9974

C(Ph)Mn(CO)₂Cp verifiziert [17]); als Produkt wurde der *trans*-Phenyl-vinylcarben-Komplex 3 isoliert und anhand der spektroskopischen Daten durch Vergleich mit dem analogen Chromkomplex [11,13] charakterisiert. Komplex 3 kann durch 1,2-H-Verschiebung aus der anzunehmenden Zwischenstufe entstehen. Eine solche 1,2-H-Verschiebung wurde von Fischer [18] für den Carben-Komplex (OC)₅W=C(Ph)CH₃ beobachtet.



3. Experimenteller Teil

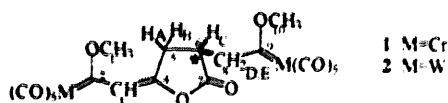
1, 2: 300 mg (1.2 mmol) (CO)₅Cr=C(OCH₃)CH₃ [19] bzw. 458 mg (1.2 mmol) (CO)₅W=C(OCH₃)CH₃ [19] in 30 ml THF werden bei -78 °C mit 0.75 ml (1.2 mmol) n-Butyllithium (1.6 molare Lösung in Hexan) versetzt.

Nach 30 min Rühren bei -78 °C werden mit einer Eppendorfpipette 65.5 μl (0.6 mmol) Fumarsäuredichlorid zugetropft, wobei die Lösung sofort tiefrot wird. Nach 1 h wird auf Raumtemperatur erwärmt und das THF im Hochvak entfernt. Der Rückstand wird in Pentan und wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und auf eine Säule mit Kieselgel/Pentan aufgetragen. Mit Pentan werden zuerst eine gelbe und eine scharfe, violette Bande abgetrennt, bevor durch sukzessive Erhöhung der Laufmittelpolarität mit CH₂Cl₂ das Produkt als breite, rote Bande eluiert wird. Nach Abziehen des Laufmittels wird ein rotes Pulver erhalten.

1: Ausb. 120 mg (35%). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 270 MHz): δ = 2.74 (ddd, ²J = 19.6 Hz, ³J = 6.4 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, H_A), 3.35 (dc'd, ²J = 19.6 Hz, ³J = 10.5 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H_B), 3.08 (m, H_C), 3.75 (dd, ²J = 18.5 Hz, ³J = 6.1 Hz, H_DH_E), 4.12 (dd, ²J = 18.5 Hz, ³J = 4.9 Hz, H_DH_E), 4.75, 4.81 (s, OMe), 7.53 (ψt, ⁴J = 1.95 Hz, CH=). ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 270 MHz): δ = 355.8, 331.9 (Carben-C), 224.9 (Cr(CO)₅-axial), 216.9, 216.1 (Cr(CO)₅-äquatorial), 174.9 (Lacton-C=O), 153.7 (CH=C), 122.6 (CH=C), 68.3, 66.6 (OMe), 61.3 (CH₂-C=Cr), 35.6, 34.6 (=C-CH₂-CH). IR (Nujol cm⁻¹): 2065w, 2060s, 1936vs (CO), 1817m (Lacton-CO), 1600s (C=C). IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2064w, 2060s, 1946vs (CO), 1819n (Lacton-CO), 1601 (C=C).

2: Ausb. 210 mg (41%). ¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz):

$\delta = 2.68$ (ddd, $^2J = 19.5$ Hz, $^3J = 6.4$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, H_A), 3.27 (ddd, $^2J = 19.5$ Hz, $^3J = 10.5$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, H_B), 3.06 (m, H_C), 3.48 (dd, $^2J = 18.1$ Hz, $^3J = 5.8$ Hz, $H_D H_E$), 3.9 (dd, $^2J = 18.1$ Hz, $^3J = 4.9$ Hz, $H_D H_E$), 4.58 , 4.62 (s, OMe), 7.49 (ψ t, $^4J = 1.95$ Hz, CH=). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 327.7$, 305.5 (Cr(CO)-C), 203.4, 200.4 (Cr(CO) $_5$ -axial), 197.3, 196.5 (Cr(CO) $_5$ -äquatorial), 174.3 (Lacton-CO), 155.7 (CH=C), 126.3 (HC=C), 70.3, 68.9 (OMe), 63.4 (CH $_2$ -C=Cr), 35.7, 34.5 (=C-CH $_2$ -CH). IR (THF, cm^{-1}): 2072w, 2067s, 1948vs (CO), 1593m (C=C). Anal. Gef.: C, 29.96; H, 1.70. $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_{14}\text{W}_2$ ber.: C, 28.46; H, 1.43%. Molmasse: 843.9.



Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur-Untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405853, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herrn Professor Rudolf Aumann, Münster, danken wir für wertvolle Literaturhinweise.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Schweiger, Th. Ederer, K. Sünkel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] R. Aumann und H. Heinen, *Chem. Ber.*, **120** (1987) 537; R. Aumann, B. Jasper, R. Fröhlich und S. Kotila, *J. Organomet. Chem.*, **502** (1995) 137 und dort zit. Lit.
- [3] D.W. Macomber, M.-H. Hung, P. Madhukar und M. Liang, *Organometallics*, **10** (1991) 737; D.W. Macomber, P. Madhukar und R.D. Rogers, *Organometallics*, **10** (1991) 2121.
- [4] T. Weidmann, K. Sünkel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, **459** (1993) 219; J. Breimair, T. Weidmann, B. Wagner und W. Beck, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 2431; C. Kelley, M.R. Terry, A.W. Kaplan, G.L. Geoffroy, N. Lugan, R. Mathieu, B.S. Haggerty und A.L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta*, **198–200** (1992) 601; A. Rabier, N. Lugan, R. Mathieu und G.L. Geoffroy, *Organometallics*, **13** (1994) 4676; A. Geisbauer, S. Mihan und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, **507** (1995) 61.
- [5] W. Beck, B. Niemer und M. Wieser, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 969; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 923.
- [6] D. Lentz und D. Preugschat, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 308; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 315.
- [7] R. Gompper und E. Kottmair, *Z. Naturforsch.*, **45b** (1990) 833.
- [8] V. Weinrich, C. Robl und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, **484** (1994) 233.
- [9] A. Geisbauer, Dissertation, Universität München, 1996.
- [10] R. Aumann und P. Hinterding, *Chem. Ber.*, **122** (1989) 365; R. Aumann, B. Jasper, M. Läge und B. Krebs, *Organometallics*, **13** (1994) 3510; R. Aumann und B. Jasper, *Organometallics*, **14** (1995) 1461 und dort zit. Lit.
- [11] C.P. Casey und W.R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.*, **77** (1974) 345.
- [12] K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hoffmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- [13] K.H. Dötz, W. Kuhn und K. Ackermann, *Z. Naturforsch.*, **38b** (1983) 1351.
- [14] E.O. Fischer, J.-B. Chen und K.J. Scherzer, *J. Organomet. Chem.*, **253** (1983) 231.
- [15] H. Fischer, P. Hoffmann, F.R. Kreißl, R.R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, 1988.
- [16] E.O. Fischer, J.K.R. Wanner, G. Müller und J. Riede, *Chem. Ber.*, **118** (1985) 3311; J. Chen, Y. Yu, K. Liu, G. Wu und P. Zheng, *Organometallics*, **12** (1993) 1213.
- [17] E.O. Fischer, J. Chen und U. Schubert, *Z. Naturforsch.*, **37b** (1982) 1284.
- [18] E.O. Fischer und W. Held, *J. Organomet. Chem.*, **112** (1976) C59.
- [19] E.O. Fischer und A. Maasböhl, *Chem. Ber.*, **100** (1967) 2445; W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Band 3, Enke, Stuttgart, 1981, S. 1923.