

Journal of Organometallic Chemistry, 81 (1974) C23–C27
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL–CARBIN-KOMPLEXE

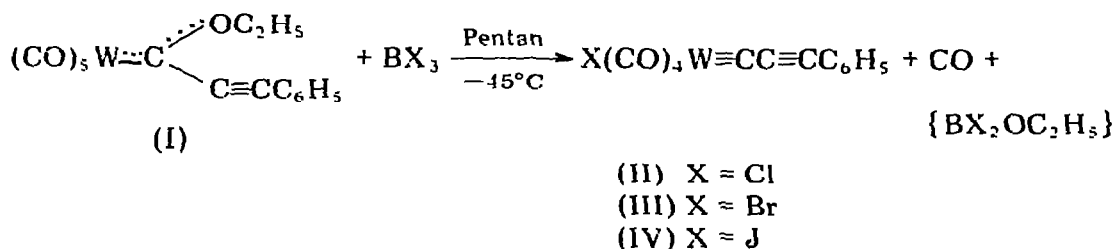
V*. *trans*-HALOGENO-PHENYLACETYLENYLCARBIN-TETRACARBONYL-WOLFRAM-KOMPLEXE UND IHRE REAKTION MIT DIMETHYLAMIN

ERNST OTTO FISCHER, HANS JÜRGEN KALDER und FRANK HERWIG KÖHLER

Anorganisch Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

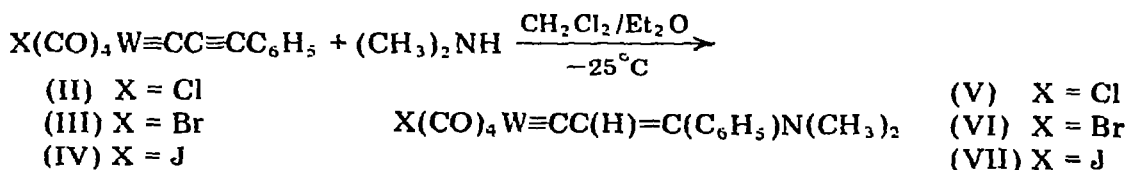
(Eingegangen den 27. September 1974)

Wie die bereits bekannten *trans*-Bromo-phenylacetylenylcarbin-tetra-carbonyl-chrom- und -wolfram-Komplexe [2] lassen sich *trans*-Chloro- und *trans*-Jodo-phenylacetylenylcarbin-tetracarbonyl-wolfram bei -45°C in Pentan durch Umsetzung von Phenylacetylenyl(äthoxy)carben-pentacarbonyl-wolfram(0) [3] mit den entsprechenden Bortrihalogeniden in guter Ausbeute (30-60%) gewinnen.



Bei den Komplexen II-IV, die durch Säulenchromatographie analysenrein erhalten werden können, handelt es sich um luft- und temperaturempfindliche, gut kristallisierende, gelbe, diamagnetische Verbindungen, die in unpolaren Solventien mässig, in Äther und Methylenchlorid dagegen gut löslich sind. Bei Raumtemperatur tritt in Substanz langsam, in Lösung schnell Zersetzung ein.

Wie auch der analoge Carbenkomplex I [3, 4] addieren die Phenylacetylenyl-carbin-Komplexe bereits bei Temperaturen unter -25°C Dimethylamin an die organische Dreifachbindung. Es werden *trans*-Halogeno-2-phenyl-2-dimethyl-aminoäthylenylcarbin-tetracarbonyl-wolfram-Komplexe erhalten.



*IV. Mitteilung s. Ref. 1.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN DER KOMPLEXE II-VII IM $\nu(\text{CO})$ -BEREICH IN (a) HEXAN UND (b) METHYLEN-CHLORID (m cm^{-1})

		A_1	B_1	E	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
II	a	2109 w		2047 vs	2130 vw
	b	2092 m		2033 vs	2119 vw
III	a	2101 w		2045 vs	2128 vw
	b	2096 w		2039 vs	2130 vw
IV	a	2101 w		2041 vs	2125 vw
	b	2086 m		2028 vs	2112 vw
V	b	2105 m	(2008)	1990 vs	
VI	b	2101 m	(2008)	1988 vs	
VII	b	2101 m	(2008)	1984 vs	

TABELLE 2

 $^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN DER KOMPLEXE II-VII IN CDCl_3 (δ -WERTE)^{a,b}

	T ($^\circ\text{C}$)	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$
II	30	7.52 m		
III	30	7.49 m		
IV	30	7.49 m		
V	30	7.46 m(5)	4.94 s(1)	2.34 s(6)
	0	7.48 m(5)	4.92 s(1)	3.04 s(3); 2.88 s(3)
VI	30	7.44 m(5)	4.70 s(1)	2.80 s(6) ^c
	0	7.44 m(5)	4.70 s(1)	2.93 s(3); 2.76 s(3)
VII	30	7.45 m(5)	4.54 s(1)	2.98 s(6)
	0	7.46 m(5)	4.53 s(1)	3.06 s(3); 2.90 s(3)

^a Gemessen rel. CHCl_3 ($\delta = 7.29$), umgerechnet rel. TMS. ^b m, Multiplett; s, Singulett (rel. Intensität).^c Breites Signal.

TABELLE 3

 $^{13}\text{C-NMR}$ -SPEKTREN DER KOMPLEXE III UND VI IN CDCl_3 (δ -WERTE)^a

	T ($^\circ\text{C}$)	$\delta(\text{CO})$	$\delta(\text{C-Carbin})$	$\delta(\text{C-}\alpha)$	$\delta(\text{C-}\beta)$	$\delta(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$
III	-10	191.0	230.5	105.6	72.1		132.9
							130.6
							128.5
							118.1
VI	-20	194.3	283.7	109.0	167.4	41.6 39.4	133.6
							129.4
							128.6
							128.4

^a Gemessen rel. CDCl_3 ($\delta = 76.9$), umgerechnet rel. TMS

Die Komplexe V-VII ähneln bezüglich Farbe, Luft- und Temperaturempfindlichkeit den Phenylacetylenylcarbin-Komplexen II-IV, weisen jedoch wesentlich höhere Dipolmomente auf (VI 9.48 ± 0.1 D, III 5.72 ± 0.1 D, in Benzol), so dass sie in Pentan und Hexan praktisch nicht mehr löslich sind.

Die Zusammensetzung der neuen Carbin-Komplexe ist durch Elementaranalysen und ausser im Falle der beiden *trans*-Chloro-carbin-Komplexe II und V durch Massenspektren gesichert. Zur Strukturbestimmung sollen die in Tabelle 1 bis 3 dargestellten IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren herangezogen werden.

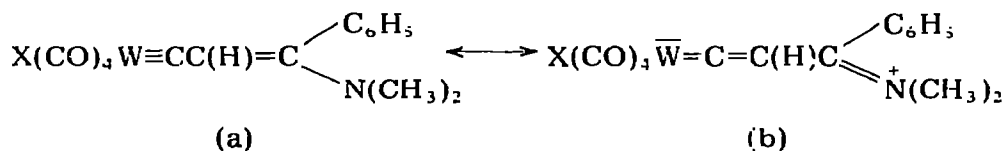
Das Erscheinungsbild der IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich beweist, quasioktaedrische Struktur vorausgesetzt, die *trans*-Stellung von Halogeno- und Carbinliganden. Eine im Falle der 2-Phenyl-2-dimethylaminoäthylencarbin-Komplexe

V-VII auftretende Schulter der *E*-Bande bei 2008 cm^{-1} sollte der B_1 -Bande zuzuordnen sein.

Bei der Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren wurde die $^{183}\text{W}-^{13}\text{C}$ -Kopplung bisher jeweils nur für die zum Carbinkohlenstoffatom α -, nicht aber für die β -ständigen Kohlenstoffatome der Acetylen- beziehungsweise Äthylengruppe gefunden [5]. Somit können die diesen Gruppen zukommenden Resonanzen exakt zugeordnet werden. In Verbindung mit der Beobachtung einer $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -Kopplung zwischen C_α und dem addierten Proton im Spektrum des Komplexes VI können dann auch die Positionen dieses Protons und der Dimethylaminogruppe festgelegt werden.

Der nucleophile Angriff auf die Dreifachbindung erfolgt also wie bei den analogen Carbenkomplexen [3, 4] und auch den organischen Diacetylenen [6] am Ende der Kette.

Die addierte Dimethylaminogruppe überträgt, vermutlich aus der heteroallenartigen Resonanzform (b) heraus, in erheblichem Masse Elektronendichte auf das Zentralmetall, woraus die starke langwellige Verschiebung ($43\text{-}51\text{ cm}^{-1}$) der stärksten Absorption (*E*) in den IR-Spektren der Komplexe V-VII gegenüber denen der Phenylacetylen-carbin-Komplexe II-IV resultiert;



Für einen stärkeren Anteil der Resonanzform (b) gegenüber (a) spricht neben der im ^{13}C -NMR-Spektrum gefundenen extremen Entschirmung des Carbinkohlenstoffatoms in VI vor allem auch das Auftreten zweier Signale der $\text{N}-\text{CH}_3$ Gruppen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei Temperaturen unter 0°C , wodurch eine partielle Doppelbindung zwischen $\text{C}-\beta$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ bewiesen wird.

Eine ähnliche Mesomerie wurde schon früher für *trans*-Halogeno-dialkylaminocarbin-Komplexe, deren Vinyloge ja hier vorliegen, diskutiert [7].

Experimentelles

Alle Lösungsmittel wurden absolutiert und mit N_2 gesättigt, sämtliche Umsetzungen unter Schutzgas (N_2) ausgeführt und das zur Säulenchromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt) am Hochvakuum von Sauerstoff befreit und unter N_2 aufbewahrt.

Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren im Ölbad bestimmt.

1. $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$. 4.44 g (9.2 mMol) $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ werden unter kräftigem Rühren bei -45°C in 100 ml Pentan vorgelegt. Sodann leitet man aus einer Gasflasche so lange BCl_3 ein, bis ca. 30 ml auskondensiert sind, und rührt noch 10 min bei -45°C . Unter Gelbfärbung der roten Lösung bildet sich der sofort ausfallende Carbin-Komplex. Lösungsmittel und flüchtige Reaktionsprodukte werden bei -30°C mit der Ölpumpe abgezogen, das verbleibende rötliche Rohprodukt bei -50°C aus CH_2Cl_2 /Pentan umgefällt und anschließend mit CH_2Cl_2 bei -25°C über Kieselgel chromatographiert. Ein hell-

gelber Vorlauf wird verworfen, die dann folgende orangefarbene Zone auffangen, das Lösungsmittel bei -30°C mit der Ölpumpe abgezogen, der Rückstand bei -50°C aus CH_2Cl_2 /Pentan umgefällt, sodann bei -100°C dreimal mit je 20 ml Pentan gewaschen und 8 Stunden am Hochvakuum bei -30°C getrocknet.

Gelbe Kristalle (Zers. bei $\sim 65^{\circ}\text{C}$ unter Schwarzfärbung). Ausbeute: 2.0 g [49.5% bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$]. (Gef.: C, 34.87; H, 1.17; Cl, 8.76; O, 14.60; W, 41.40. $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{ClO}_4\text{W}$ ber.: C, 35.13; H, 1.13; Cl, 7.98; O, 14.40; W 41.36; Mol.-Gew. 444.49).

2. $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$. Siehe Ref. 2.

3. $\text{J}(\text{CO})_4\text{WCC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$. Darstellung analog 1., jedoch: portionsweise Zusatz des festen BJ_3 . Ansatz: 3.11 g (6.45 mMol) $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$, 4.0 g (10.2 mMol) BJ_3 . Gelbe Kristalle (Zers. bei $\sim 70^{\circ}\text{C}$ unter Schwarzfärbung). Ausbeute: 1.05 g [30% bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$]. (Gef.: C, 28.51; H, 1.01; J, 23.80; O, 13.50; W, 36.10; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 536, bez. auf ^{183}W . $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{JO}_4\text{W}$ ber.: C, 29.14; H, 0.94; J, 23.67; O, 11.94; W, 34.30; Mol.-Gew. 535.93).

4. $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCC}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$. 1.63 g (3.68 mMol) $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ werden bei -70°C in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter kräftigem Rühren mit 2 ml (30 mMol) Dimethylamin versetzt. Man rührt noch eine Stunde unter langsamen Erwärmen auf -25°C , zieht dann Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylamin mit der Ölpumpe ab und reinigt den verbleibenden Rückstand durch Säulenchromatographie mit CH_2Cl_2 über Kieselgel bei -25°C . Ein grüner Vorlauf wird verworfen, die folgende orangefarbene Zone aufgefangen und sodann wie unter 1. aufgearbeitet. Gelbe Kristalle (Zers. bei $\sim 70^{\circ}\text{C}$ unter Schwarzfärbung, dann Schmp. 196°C unter Gasentwicklung). Ausbeute: 310 mg [18% bez. auf $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$]. (Gef.: C, 36.51; H, 2.52; Cl, 8.50; N, 2.71; O, 13.05; W, 37.40. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClNO}_4\text{W}$ ber.: C, 36.80; H, 2.47; Cl, 7.24; N, 2.86; O 13.07; W, 37.55; Mol.-Gew. 489.57).

5. $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCC}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$. 1.97 g (4.0 mMol) $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ werden bei -45°C in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 2.5 ml (37.5 mMol) Dimethylamin versetzt. Man rührt 15 min bei -40°C und dann 5 min ohne Kühlung. Anschliessend arbeitet man wie unter 4. auf.

Gelbe Kristalle (Zers. bei $\sim 70^{\circ}\text{C}$ unter Schwarzfärbung, dann Schmp. 143°C unter Gasentwicklung). Ausbeute: 1.15 g [53% bez. auf $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$]. (Gef.: C, 33.62; H, 2.30; Br, 14.60; N, 2.43; O, 12.0; W, 34.00; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 534, bez. auf ^{184}W und ^{81}Br . $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BrNO}_4\text{W}$ ber.: C, 33.74; H, 2.27; Br, 14.96; N, 2.62; O, 11.98; W, 34.43; Mol.-Gew. 534.03).

6. $\text{J}(\text{CO})_4\text{WCC}(\text{H})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2$. 600 mg (1.12 mMol) $\text{J}(\text{CO})_4\text{WCC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ werden bei -70°C in 30 ml Äther unter kräftigem Rühren suspendiert und mit 1 ml (15 mMol) Dimethylamin versetzt. Es wird 6 Stunden bei -25°C gerührt und dann wie unter 4., jedoch unter Verwendung von Äther statt CH_2Cl_2 aufgearbeitet. Nach einsündigem Trocknen am Hochvakuum wird noch einmal aus CH_2Cl_2 /Pentan umgefällt und dann die restlichen 8 Stunden getrocknet.

Orangefarbene Kristalle (Zers. bei $\sim 105^{\circ}\text{C}$ unter Schwarzfärbung, dann Schmp. 113°C). Ausbeute: 170 mg [26% bez. auf $\text{J}(\text{CO})_4\text{WCC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$]. (Gef.: C 30.91; H, 2.13; N, 2.36; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 581, bez. auf ^{183}W . $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{JNO}_4\text{W}$ ber.: C, 31.01; H, 2.08; N, 2.41; Mol.-Gew. 581.02).

Literatur

- 1 E.O. Fischer, K. Weiss und C.G. Kreiter, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 2 G. Kreis, Dissertation, TU-München 1974
- 3 E.O. Fischer und F.R. Kreissl, J. Organometal. Chem., 35 (1972) C47
- 4 E.O. Fischer und H.J. Kalder, unveröffentlichte Arbeiten
- 5 Veröffentlichung in Vorbereitung
- 6 I.A. Chekulava und L.V. Kondrateva, Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.) 34 (1965) 669
- 7 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfus und E. Winkler, J. Organometal. Chem., 65 (1974) C53