

Preliminary communication

Übergangsmetall–Carben-Komplexe

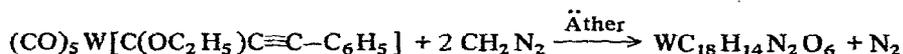
LXII*. Über die Umsetzung von Phenylacetylenyläthoxycarben-pentacarbonyl- wolfram(0) mit Diazomethan

FRITZ ROLAND KREISSL, ERNST OTTO FISCHER und CORNELIUS GERHARD KREITER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 22. Juni 1973)

Phenylacetylenyläthoxycarben-pentacarbonylwolfram(0)² reagiert mit einem Überschuss an Diazomethan bei tiefen Temperaturen in Äther unter Stickstoffentwicklung zu einem gelben Produkt der Zusammensetzung $WC_{18}H_{14}N_2O_6$ (Gl. 1). Der neue, durch



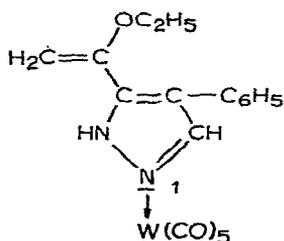
Totalanalyse gesicherte Komplex ist diamagnetisch und in Benzol oder Äther gut, in Hexan mässig löslich. Die Auswertung der IR-, Massen-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren erlaubt Rückschlüsse auf die Struktur. Im $\nu(CO)$ -Bereich des IR-Spektrums (Benzollösung, komp.) werden insgesamt 4 Banden bei 2070 m, 1974 w, 1926 vs und 1897 s cm^{-1} beobachtet. Sie weisen auf eine $W(CO)_5$ -Gruppe eines quasioktaedrischen Komplexes hin und sind den Schwingungsrassen A_1 , B_1 , E und A_1 zuzuordnen³. Im KBr-Spektrum fallen Banden bei 3420 und 2980 cm^{-1} auf, welche NH- und CH-Valenzschwingungen zukommen.

Das protonen-rauschenkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum des Komplexes zeigt insgesamt 12 Signale, die mit Hilfe des hochaufgelösten ¹³C-NMR-Spektrums charakterisiert werden konnten. Besonders auffällig ist das Fehlen einer ¹³C-Resonanz unterhalb der beiden CO-Ligandensignale bei 202.39 und 198.61 ppm, letzteres ist von den ¹⁸³W–¹³C-Satelliten begleitet. Dies beweist, dass kein Carbenkomplex mehr vorliegt. Die restlichen zehn Signale sind einem Liganden " $C_{13}H_{14}N_2O$ " zuzuordnen. Die Resonanzen bei 129.24 (d, 161.13) und 127.73 (d, 158.69) ppm entsprechen den *o*-, *m*- und *p*-ständigen Kohlenstoffatomen, letztere fallen zusammen, eines Phenylringes, die bei 64.08 (t, 145) und 14.46 (q, 110) ppm einer *O*-Äthylgruppe. Die übrigen Signale bei 153.41 (s), 151.47 (s), 131.62 (s), 130.86 (d, 185.55), 122.88 (s) und 92.35 (t, 159.91) ppm liegen im Bereich olefinischer bzw. aromatischer Kohlenstoffatome. Die Absorption bei 92.35 ppm zeigt die Gegenwart einer olefinischen Methylengruppe an, die bei 130.86 ppm beweist eine Methin-

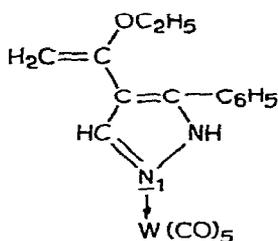
*LXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

gruppe, deren $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplung mit 185.50 Hz auffällig gross ist.

Die Darstellung des Komplexes, bei welchem der Ligand $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ zwei Moleküle Diazomethan unter Abspaltung eines Stickstoffmoleküls addiert, lässt, wenn unwahrscheinliche Umlagerungen ausgeschlossen werden, in Übereinstimmung mit den ^{13}C -NMR- und IR-Spektren folgende zwei Strukturvorschläge zu, zwischen denen jedoch spektroskopisch nicht unterschieden werden kann:



(I)



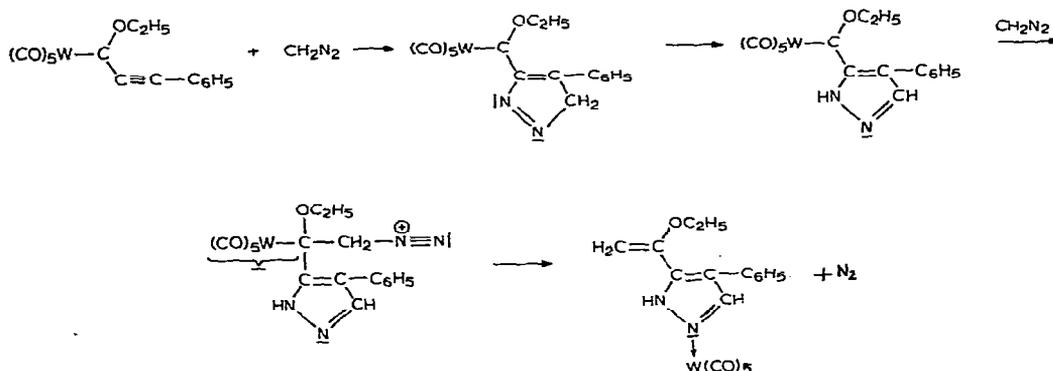
(II)

Die Koordination des Wolframpentacarbonylrestes an das Stickstoffatom (1) dürfte aus Gründen der Basizität anzunehmen sein.

Durch Vergleich mit ^{13}C -NMR-Daten von Pyrazol und Äthylvinyläther können die Signale bei 131.62, 130.86 und 122.88 ppm den drei C-Atomen des Pyrazolringes, das bei 153.41 ppm dem ehemaligen Carbenkohlenstoff und das bei 151.47 ppm dem substituierten C-Atom des Phenylringes zugeordnet werden⁴.

Das ^1H -NMR-Spektrum ist mit den angenommenen Strukturen im Einklang. Es finden sich in Aceton- d_6 Signale bei τ 2.52 (m, 5) entsprechend einer Phenylgruppe, bei 1.75 (s, 1) und 2.63 (s, 1) für die Protonen des Pyrazolringes. Ein AB-System bei τ 5.21 (d, 1) und 5.60 (d, 1), J 2.3 Hz wird für die olefinische Methylengruppe beobachtet. Schliesslich erscheinen bei τ 5.95 (q, 2) und 8.64 (t, 3) die Signale der *O*-Äthylgruppe.

Die Entstehung des Komplexes verläuft vermutlich über einen 1,3-dipolaren Angriff von Diazomethan an der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des Carbenliganden, gefolgt von einer Wasserstoffverschiebung. An welchem C-Atom Diazomethan nucleophil angreift, kann mit einiger Vorsicht aus dem Verhalten des Phenylacetylenyläthoxycarben-pentacarbonylwolfram-Komplexes gegenüber Dimethylamin postuliert werden. Hier wird die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe am phenylsubstituierten C-Atom addiert, das Proton am anderen. Nimmt man dieselbe Polarisierung der Dreifachbindung auch für die Reaktion mit Diazomethan an, so sollte der Angriff der CH_2 -Gruppe des Diazomethans an dem phenylsubstituierten C-Atom der Acetylengruppierung erfolgen entsprechend dem Strukturvorschlag I. In einem weiteren, möglicherweise auch vorgeschalteten Reaktionsschritt kommt es zur Addition des zweiten Diazomethanmoleküls mit der negativ polarisierten CH_2 -Gruppe an den Carbenkohlenstoff unter Bildung eines 'ylid-artigen' Addukts^{5,6}, gefolgt von einer Spaltung der Bindung zwischen dem Wolframatom und dem ursprünglichen Carbenkohlenstoff. Ob die von einer N_2 -Abspaltung begleitete Umlagerung zum Amin-Komplex über einen inter- oder intramolekularen Mechanismus erfolgt, muss durch weitere Untersuchungen geklärt werden.



Präparative Vorschrift

In einem 100 ml Rundkolben mit Stickstoffansatz und Magnetrührer werden zu einer Lösung von 2.47 g (5.1 mMol) Phenylacetylenyläthoxycarbon-pentacarbonylwolfram² in 30 ml Äther bei -78°C langsam 20 mMol Diazomethan in 40 ml Äther unter Kühlung zugetropft. Man rührt dann noch eine Stunde bei -50°C , wobei die Farbe rasch nach rotbraun umschlägt. Das Lösungsmittel wird anschliessend bei -10°C am Hochvakuum abgezogen. Zur Reinigung wird das zurückbleibende Produkt 5x mit 10 ml Methylenchlorid aufgenommen und durch Pentanzusatz (30 ml) ausgefällt. Gelbes Pulver. Ausbeute: 1.26 g (46% bez. auf Phenylacetylenyläthoxycarbon-pentacarbonylwolfram). (Gef.: C, 40.27; H, 2.79; N, 5.24; O, 18.5; W, 35.05; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 540 bez. auf ¹⁸⁴W. C₁₈H₁₄N₂O₆W ber.: C, 40.17; H, 2.62; N, 5.21; O, 17.84; W, 34.16%; Mol.-Gew. 538.17).

DANK

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. Wolfgang Kalbfus für die Auswertung der Massenspektren und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 E.O. Fischer, G. Kreis und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, im Erscheinen
- 2 E.O. Fischer und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) C47.
- 3 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1964) 4432.
- 4 J.B. Stothers, *Carbon-13-NMR-Spectroscopy*, Academic Press, New York und London, 1972, S. 184 und S. 254.
- 5 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1262.
- 6 Vgl. auch Ch.P. Casey, St.H. Bertz und T.J. Burkhardt, *Tetrahedron Lett.*, 16 (1973) 1421.