

Preliminary communication

Übergangsmetall–Carben-Komplexe

LXI*. Hydroxymethyl- und Hydroxyphenylcarben-pentacarbonyl-Komplexe von Chrom(0) und Wolfram(0)

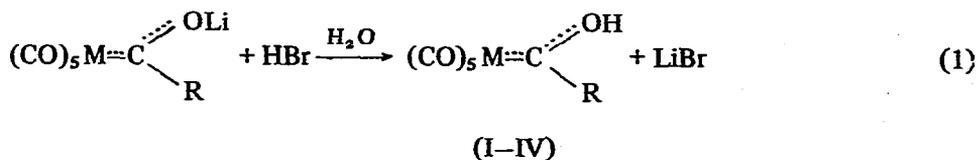
ERNST OTTO FISCHER, GERHARD KREIS UND FRITZ ROLAND KREISSL

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München (Deutschland)

(Eingegangen den 20. Juni 1973)

Die Protonierung der durch Addition von Lithiumorganyleen an Metallhexacarbonyle erhaltenen Lithiumacylpentacarbonylmetallate mit wässrigen Mineralsäuren hatte uns frühzeitig zu vorerst in Substanz nicht isolierbaren Hydroxycarbenkomplexen des Typs $(OC)_5MC(OH)R$ ($M = Cr, Mo, W$; $R = CH_3, C_6H_5$) geführt². Wir hatten sie daher damals in Äther mit Diazomethan sofort zu den weit beständigeren, entsprechenden Methoxyorganylcarben-pentacarbonylmetall-Komplexen $(OC)_5MC(OCH_3)R$ umgesetzt und damit den ersten gezielten Weg in die Chemie der Übergangsmetall–Carben-Komplexe aufgezeigt. Bald darauf konnten wir jedoch Cyclopentadienyl-rhenium-dicarbonyl–methylhydroxycarben $C_5H_5Re(CO)_2C(OH)CH_3$ als ersten Hydroxycarbenkomplex in Substanz fassen und untersuchen³. Vor kurzem wurden dann weitere Hydroxycarben-Komplexe des Typs *cis*- $[MnXC(OH)CH_3](CO)_4$ ($X = Br, J$) isoliert und eingehender charakterisiert⁴.

Für spezielle Umsetzungen gelang uns nun die Darstellung der Hydroxymethyl- und Hydroxyphenylcarben-pentacarbonyl-Komplexe des Chrom(0) und Wolfram(0) nach Gl. 1.



- I: $R = CH_3, M = Cr$
- II: $R = C_6H_5, M = Cr$
- III: $R = CH_3, M = W$
- IV: $R = C_6H_5, M = W$

*LX. Mitteilung siehe Ref. 1.

Die Komplexe I–IV stellen luftempfindliche, gut kristallisierende, gelbe ($R = CH_3$) bzw. rote ($R = C_6H_5$), diamagnetische Verbindungen dar. Bei Raumtemperatur lösen sie sich sehr gut in Äther, Benzol oder Methylenchlorid, wobei jedoch rasch Zersetzung eintritt. Die spektroskopischen Daten der Verbindungen I–IV sind in den Tabellen 1–3 angegeben.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN DER CARBENKOMPLEXE I–IV IM $\nu(CO)$ -BEREICH IN *n*-HEXAN (in cm^{-1})

	A_1^2	B_1	A_1^1	E
I	2070 m		1974 s	1951 vs
II	2066 m		1970 s	1956 vs
III	2076 m		1965 s	1943 vs
IV	2074 m	(2024 vw)	1964 s	1945 vs

TABELLE 2

1H -NMR-SPEKTREN DER CARBENKOMPLEXE I–IV IN METHYLENCHLORID- d_2 (τ -Werte (i. TMS) RELAT. INTENSITÄTEN UND MULTIPLIZITÄT IN (), s = Singulett; m = Multipllett, br = verbreitert.

	$\tau(CH_3)$	$\tau(C_6H_5)$	$\tau(OH)$
I	6.98 (3,s)	–	–2.35 (1,s (br))
II	–	2.15 (5,m)	–2.23 (1,s (br))
III	7.10 (3,s)	–	–1.68 (1,s)
IV	–	2.05 (5,m)	–1.77 (1,s)

TABELLE 3

^{13}C -NMR-SPEKTREN DER CARBENKOMPLEXE III UND IV IN METHYLENCHLORID- d_2 NACH TIEFEREN FELDERN (Relat. Intensitäten i. TMS)

	$\delta[C(\text{Carben})]$	$\delta[C(\text{CO-trans})]$	$\delta[C(\text{CO-cis})]$	$\delta[C(CH_3)]$	$\delta[C(C_6H_5)]$
III	334.44		197.21	51.02	
IV	314.59	203.5	197.43		149.74 C(1) 135.18 C(4) 130.65 C(2) 128.81 C(3)

Bei der Zuordnung der IR-Absorptionen wurde für die Komplexe quasioktaedrische Struktur und damit C_{4v} -Symmetrie für die $M(CO)_5$ -Gruppe angenommen⁵.

Im 1H -NMR-Spektrum (Tab. 2) in Methylenchlorid- d_2 beobachtet man für jeden Komplex Signale entsprechend zwei verschiedenen Protonensorten. Die Resonanzen der OH-Gruppe fallen hierbei in den Bereich von τ –1.68 bis –2.35, wobei die Signale der Wolfram-

carbenkomplexe scharf, die der Chromverbindungen dagegen verbreitert sind. Letztere werden mit sinkender Temperatur zunehmend schärfer. Durch Zugabe von Methanol-*d*₄ lässt sich ein rascher H–D-Austausch an der Hydroxygruppe herbeiführen, was den erwarteten, stark aciden Charakter der OH-Protonen beweist.

Das ¹³C-NMR-Spektrum (Tab. 3) der Verbindungen III und IV zeigt jeweils ein stark entschirmtes Signal für den positivierten Carbenkohlenstoff, ferner die Linien der *trans*- bzw. *cis*-ständigen CO-Liganden. Die Methylgruppe bei III kommt bei relat. tiefem Feld, die Absorptionen der Phenylgruppe in IV konnten zugeordnet werden. Bei der massenspektroskopischen Untersuchung zeigen alle vier Carben-Komplexe ähnliches Verhalten. Neben dem Molekülion finden sich die einer schrittweisen Abspaltung der CO-Liganden entsprechenden Bruchstücke. Die Peaks werden durch das Fragmentierungsmuster der bei der thermischen Zersetzung rekombinierenden Metallhexacarbonyle überlagert.

Unter den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten der Hydroxycarbenkomplexe sei die von uns kürzlich durchgeführte Umsetzung mit Bortribromid hervorgehoben⁶. Sie führt gemäss Gl. 2 zu Übergangsmetall-carbin-Komplexen⁷.



PRÄPARATIVE VORSCHRIFT

Alle Umsetzungen werden unter N₂-Schutz ausgeführt.

1. *Darstellung von (CO)₅CrC(OH)CH₃*. 2.2 g (10 mMol) Cr(CO)₆ werden in 200 ml trockenem Äther suspendiert und im Verlauf von 1 Stunde mit 10 mMol LiCH₃ in Äther versetzt. Man rührt noch 1 Stunde und entfernt anschliessend den Äther im Wasserstrahlvakuum. Das trockene Reaktionsprodukt wird in ca. 50 ml H₂O von +5°C gelöst und dann mit ca. 250 ml Pentan von +5°C überschichtet. Beim Einleiten von HBr-Gas in die wässrige Phase entsteht der Hydroxycarbenkomplex praktisch quantitativ und wird sofort in der Pentanphase gelöst. Man trocknet den Pentan-extrakt durch rasches Filtrieren über eine Schicht von wasserfreiem Na₂SO₄ und zieht das Lösungsmittel anschliessend i. Hochvakuum bei –20°C ab. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch Chromatographie in Pentan/Methylenchlorid auf Kieselgel. Hierbei wird Cr(CO)₆ im Vorlauf abgetrennt. Nach Entfernen der obersten Kieselgelgeschicht wird mit CH₂Cl₂ bei –30°C eluiert. Das Eluat wird i. Hochvakuum bei –20°C auf ca. 1.5 ml eingeengt. Bei Zugabe von ca. 10 ml Pentan und Kühlen auf –80°C fällt der Komplex feinkristallin aus. Man dekantiert die Mutterlauge und wäscht den Rückstand noch fünfmal mit jeweils 5 ml Pentan von –100°C. Nach erneuter Dekantation der Waschflüssigkeit wird i. Hochvakuum bei –30°C 2 Tage getrocknet. Ausbeute: 1.1 g [47% bez. auf Cr(CO)₆]. (Gef.: C, 35.76; H, 1.77; Cr, 22.3; Mol.-Gew. massenspektrometr. 236. C₇H₄CrO₆ ber.: C, 35.61; H, 1.71; Cr, 22.02%; Mol.-Gew. 236.1).

2. *Darstellung von (CO)₅CrC(OH)C₆H₅*. 2.2 g (10 mMol) Cr(CO)₆ werden wie bei 1 in 200 ml Äther suspendiert und mit 10 mMol LiC₆H₅ in Äther versetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei 1. Man erhält rote Kristalle. Ausbeute: 2.1 g [70% bez. auf

$\text{Cr}(\text{CO})_6$]. (Gef.: C, 48.28; H, 2.16; Cr, 17.43; O, 32.30; Mol.-Gew. massenspektrometr. 298. $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{CrO}_6$ ber.: C, 48.33; H, 2.03; Cr, 17.43; O, 32.19%. Mol.-Gew. 298.2).

3. *Darstellung von $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OH})\text{CH}_3$.* 3.52 g (10 mMol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden wie bei 1 in ca. 200 ml Äther suspendiert und mit 10 mMol LiCH_3 in Äther versetzt. Nach analoger Aufarbeitung wie bei 1 erhält man gelbe Kristalle. Ausbeute: 1.9 g [52% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$]. (Gef.: C, 22.87; H, 1.10; W, 50.25; O, 26.65; Mol.-Gew. massenspektrometr. 370 bez. auf ^{186}W . $\text{C}_7\text{H}_4\text{WO}_6$ ber.: C, 22.85; H, 1.10; W, 49.96; O, 26.09%; Mol.-Gew. 367.96).

4. *Darstellung von $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$.* 3.52 g (10 mMol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden wie bei 1 in 200 ml Äther suspendiert und mit 10 mMol LiC_6H_5 versetzt. Nach Aufarbeitung wie unter 1 erhält man rote Kristalle. Ausbeute: 2.8 g [65% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$]. (Gef.: C, 33.77; H, 1.62; W, 42.70; O, 22.60; Mol.-Gew. massenspektrometr. 432, bez. auf ^{186}W . $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{WO}_6$ ber.: C, 33.51; H, 1.40; W, 42.75; O, 22.32%; Mol.-Gew. 430.03).

DANK

Wir danken Herrn Priv. Doz. Dr. C.G. Kreiter für Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren, Herrn Wiss. Rat Dr. J. Müller, Herrn Dipl. Chem. W. Kalbfus für Aufnahme und Auswertung der Massenspektren und Herrn M. Barth für die Durchführung der schwierigen Analysen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 A. De Renzi und E.O. Fischer, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- 2 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 3 E.O. Fischer und A. Riedel, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 156.
- 4 J.R. Moss, M. Green und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 975.
- 5 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 6 G. Kreis, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 7 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, im Erscheinen.