

Preliminary communication

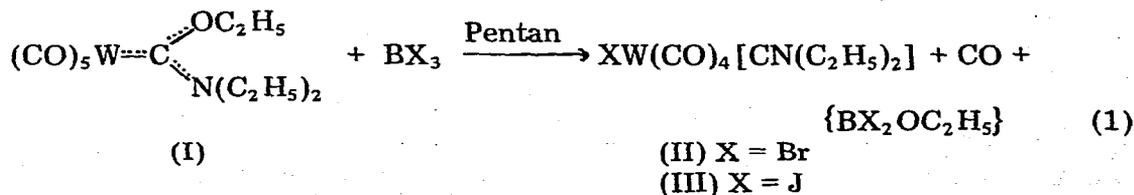
ÜBERGANGSMETALL-CARBIN-KOMPLEXE

II*. *trans*-HALOGENO-DIÄTHYLAMINOCARBIN-TETRACARBONYL-KOMPLEXE DES WOLFRAMS AUS ÄTHOXYDIÄTHYLAMINOCARBEN-PENTACARBONYL-WOLFRAM(0)

ERNST OTTO FISCHER, GERHARD KREIS, FRITZ ROLAND KREISSL, WOLFGANG KALBFUS und EBERHARD WINKLER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)
 (Eingegangen den 27. November 1973)

Methoxymethyl (bzw. -phenyl)carben-pentacarbonyl-metall(0)-Komplexe reagieren mit Bortrihalogeniden zu *trans*-Halogenomethyl- (bzw. -phenyl)carbin-tetracarbonyl-metall-Komplexen $\text{XM}(\text{CO})_4\text{CR}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) [1]. Es stellte sich die Frage, ob Alkoxyaminocarben-pentacarbonyl-Komplexe mit Bortrihalogeniden ebenfalls Carbin-Komplexe ergeben, bzw. ob hier die Alkoxy- oder die Aminogruppe eliminiert wird. Die Untersuchungen ergaben, dass Äthoxy-diäthylaminocarben-pentacarbonyl-wolfram(0) [2], das im folgenden kurz charakterisiert werden wird, mit Bortribromid (bzw. Bortriiodid) in praktisch quantitativer Reaktion *trans*-Bromo (bzw. -Jodo)-diäthylaminocarbin-tetracarbonyl-wolfram ergibt (Gl. 1).



Die Komplexe I, II und III stellen luftempfindliche, gut kristallisierende, hellgelbe (I), bzw. gelbe (II) und orangefarbene (III), diamagnetische Verbindungen dar. Sie lösen sich bei Raumtemperatur in Äther, Benzol und Methylenchlorid sehr gut, in Hexan nur mässig, wobei bei II und III langsam Zersetzung eintritt. Die spektroskopischen Daten und die Dipolmomente der Verbindungen I, II und III sind in den Tabellen 1-4 angegeben.

Bei der Zuordnung der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen wurde für den Komplex I quasioktaedrische und damit C_{4v} -Symmetrie für die $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe angenommen. Das $\nu(\text{CO})$ -Spektrum der Komplexe II und III beweist die *trans*-Stellung von Halogeno- und Diäthylaminocarbin-Liganden.

*I. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN DER KOMPLEXE I-III IM $\nu(\text{CO})$ -BEREICH IN *n*-HEXAN (in cm^{-1})

	A_1	E	A_1	B_1
I	2064m	1927vs	1927vs	—
II	2103w	1988vs	—	2012sh
III	2101w	1988vs	—	2010sh

TABELLE 2

 ^1H -NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE I-III IN CDCl_3 (I) UND METHYLENCHLORID- d_2 (II, III) τ -Werte, bez. auf int. TMS, Intensitäten und Multiplizität in (), t = Triplett, q = Quartett.

	$\tau(\text{OCH}_2)$	$\tau(\text{NCH}_2)_{\text{trans}}$	$\tau(\text{NCH}_2)_{\text{cis}}$	$\tau(\text{OCH}_2\text{CH}_2)$	$\tau(\text{NCH}_2\text{CH}_2)_{\text{trans}}$	$\tau(\text{NCH}_2\text{CH}_2)_{\text{cis}}$
I	5.48(2,q)	6.06(2,q)	6.56(2,q)	8.62(3,t)	8.74(3,t)	8.86(3,t)
II	—	6.60(2,q)	—	—	8.67(3,t)	—
III	—	6.45(2,q)	—	—	8.65(3,t)	—

TABELLE 3

 ^{13}C -NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE I-III IN ACETON- d_6 (I) BZW. METHYLENCHLORID- d_2 (II, III) NACH TIEFEREN FELDERN (in ppm, bez. auf int. TMS)

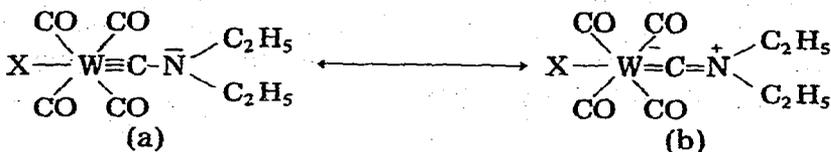
	$\delta(\text{C})_{\text{W}-\text{C}}$	$\delta(\text{CO})_{\text{trans}}$	$\delta(\text{CO})_{\text{cis}}$	$\delta(\text{C})_{\text{OCH}_2}$	$\delta(\text{C})_{\text{NCH}_2}$ <i>trans</i>	$\delta(\text{C})_{\text{NCH}_2}$ <i>cis</i>	$\delta(\text{C})_{\text{OCH}_2\text{CH}_2}$ $\delta(\text{C})_{\text{NCH}_2\text{CH}_2}$
I	226.77	201.31	198.40	73.25	52.76	43.48	15.54 14.67
II	235.62	—	194.41	—	45.31	—	13.92 14.24
III	234.64	—	192.25	—	44.98	—	14.13

TABELLE 4

DIPOLMOMENTE DER KOMPLEXE I-III IN BENZOL (20°C) (in Debye)

I	5.86 ± 0.1
II	7.24 ± 0.1
III	8.22 ± 0.1

Eine Schulter bei ca. 2010 cm^{-1} sollte der B_1 -Bande zuzuordnen sein. Auffallend ist die gegenüber den bisher beschriebenen Carbinkomplexen [1] starke, langwellige Verschiebung der A_1 - und der E -Bande um ca. 40 bzw. 50 cm^{-1} . Offensichtlich wird das freie Elektronenpaar am Stickstoff in hohem Masse zur Stabilisierung des Carbinkohlenstoffatoms herangezogen, wodurch der Elektronenschub der CO-Liganden auf das Metall und von dort auf den Carbinliganden im Gegensatz zu den Alkyl- (bzw. Aryl)carbinkomplexen geringer wird. Die Bindungsverhältnisse in den Komplexen II und III lassen sich am besten durch Überlagerung der beiden Grenzstrukturen (a) und (b) beschreiben.



Wir nehmen an, dass der allenartigen Struktur (b) das grössere Gewicht zukommt; hierfür sprechen neben den $\nu(\text{CO})$ -Spektren auch die vergleichsweise sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen der H- bzw. C-Atome in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe I-III. Der Carbenkomplex I weist einen sehr hohen Doppelbindungsanteil der $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung auf (Koaleszenztemperatur $+170^\circ\text{C}$), weswegen sowohl im ^1H -, als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum für die beiden N-Äthyl-Reste zwei getrennte Signalgruppen beobachtet werden. Die O-Äthylsignale zeigen beim Abkühlen eine deutliche Linienverbreiterung, eine Aufspaltung ist jedoch auch bis zu Temperaturen von -110°C nicht erreichbar. Im Gegensatz zu Alkyl- (bzw. Aryl-)carbinkomplexen erscheint bei den Komplexen II und III das ^{13}C -Signal des Carbin-C-Atoms bei niedrigerem Feld als das Signal des Carben-C-Atoms in dem entsprechenden Ausgangscarbenkomplex. Daneben sprechen für die Struktur (b) auch die intensiveren Farben und die wesentlich höheren Dipolmomente der Diäthylaminocarbinkomplexe gegenüber den Alkyl- (bzw. Aryl-)carbinkomplexen.

Die massenspektrometrische Untersuchung der beiden Aminocarbin-Komplexe (II, III)* zeigt im übrigen eine recht einheitliche Fragmentierung. Vom Molekülion $[M]^+$ $m/e = 507$ (III) und $m/e = 461$ (II) beobachtet man ausschliesslich die Abspaltung einer CO-Gruppe, während in beiden Fällen vom Fragmention $[M-\text{CO}]^+$ durch Abspaltung einer Äthyl- oder CO-Gruppe dann eine Verzweigung auftritt. Nachfolgend werden auf diesen beiden Wegen alle möglichen Kombinationen der Äthyl- und CO-Abspaltung durchlaufen. Weiterhin beobachtet man die Eliminierung des Halogens vom Fragmention $[M-2\text{CO}]^+$, der eine schrittweise Abspaltung von CO- bzw. Äthylgruppen folgt. Die am intensivsten in beiden Spektren auftretenden Peaks sind neben den Molekülionen die Fragmentionen $[\text{XW}(\text{CO})_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$ (II $m/e = 405$, III $m/e = 451$), $[\text{XW}(\text{CO})_2\text{CN}]^+$ (II $m/e = 347$, III $m/e = 393$) und $[\text{XWCNC}_2\text{H}_5]^+$ (II $m/e = 320$, III $m/e = 366$). Die Fragmentierung von I zeigt in erster Linie eine sukzessive Abspaltung der fünf CO-Gruppen [2].

Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 -Schutz ausgeführt.

1. $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\}$ [2]. 3.52g (10 mMol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden mit 0.79g (10 mMol) $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [3] in 100 ml Äther umgesetzt. Nach dem Äthylieren des 1/1-Addukts mit 1.90g (10 mMol) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{BF}_4$ in CH_2Cl_2 reinigt man den rohen Komplex durch Chromatographie auf Kieselgel in Äther/Pentan (6/1). Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Hochvakuum erhält man hellgelbe Kristalle. (Schmp. 41°C). Ausbeute: 1.85g (41% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). (Gef.: C, 31.94; H, 3.36; W, 40.70; O, 21.30; N, 2.94; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 455 bez. auf ^{136}W . $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{WO}_6\text{N}$ ber.: C, 31.81; H, 3.33; W, 40.58; O, 21.19; N, 3.09%; Mol.-Gew. 453.07.)

2. $\text{BrW}(\text{CO})_4[\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$. Zu einer Suspensionslösung von 1.1g (2.5 mMol) $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\}$ in 15 ml Pentan von -10°C werden ca. 0.65g (2.5 mMol) BBr_3 unter Rühren zugetropft. Unter Gelbfärbung bildet sich langsam der Carbinkomplex; nach ca. 30 Min. ist die Reaktion beendet. Man kühlt auf -80°C ; hierbei fällt der Carbinkomplex praktisch vollständig aus. Nach

*ATLAS CH4, Ionenquelle TO4, 50 eV, m/e Werte, bez. auf ^{81}Br , ^{164}W .

Dekantation der überstehenden Lösung wird das Rohprodukt rasch i. Hochvakuum getrocknet und anschliessend auf Kieselgel in Pentan/Äther (6/1) chromatographiert. Nachdem durch Zersetzung entstehendes $W(CO)_6$ im Vorlauf abgetrennt worden ist, wird mit Äther bei $-15^\circ C$ eluiert. Das Eluat wird i. Hochvakuum bis zur Trockene eingengt. Die hierbei erhaltenen gelben Kristalle werden bei $0^\circ C$ in wenig Äther gelöst und mit Pentan bei $-80^\circ C$ praktisch wieder vollständig ausgefällt. Nach Dekantation der Mutterlauge wird 2 Tage bei $-20^\circ C$ i. Hochvakuum getrocknet. Gelbe Kristalle, (Schmp. $47^\circ C$). Ausbeute: 0.9g (79% bez. auf $(CO)_5 W\{C(OC_2H_5)[N(C_2H_5)_2]\}$). (Gef.: C, 23.68; H, 2.25; Br, 17.50; N, 2.94; O, 14.00; W, 39.90; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 461, bez. auf ^{81}Br , ^{184}W . $C_9H_{10}BrNO_4W$ ber.: C, 23.50; H, 2.19; Br, 17.37; N, 3.05; O, 13.91; W, 39.97%; Mol.-Gew. 459.9.)

3. $JW(CO)_4[CN(C_2H_5)_2]$. Wie bei 2. werden ca. 1.2g (2.6 mMol) $(CO)_5 W\{C(OC_2H_5)[N(C_2H_5)_2]\}$ und ca. 1g (2.6 mMol) BJ_3 bei $0^\circ C$ umgesetzt. Man arbeitet wie dort auf. Es fallen orangefarbene Kristalle an (Schmp. $54^\circ C$). Ausbeute: 1.1g (84% bez. auf $(CO)_5 W\{C(OC_2H_5)[N(C_2H_5)_2]\}$). (Gef.: C, 21.51; H, 2.07; J, 24.90; N, 2.81; O, 12.90; W, 36.00; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 507, bez. auf ^{184}W . $C_9H_{10}JNO_4W$ ber.: C, 21.32; H, 1.99; J, 25.03; N, 2.76; O, 12.62; W, 36.27%; Mol.-Gew. 506.9.)

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn Dozent Dr. C.G. Kreiter und Herrn Dr. F.H. Köhler sind wir für 1H - und ^{13}C -NMR-Messungen besonders verbunden.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, Angew. Chem., 85 (1973) 618; Angew. Chem. Intern. Edit., 12 (1973) 564.
- 2 E. Winkler, Dissertation TU München, 1971.
- 3 G.D. Schmid, Dissertation Univ. München, 1963.