

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBIN-KOMPLEXE

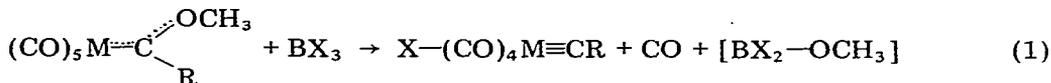
III*. UMSETZUNG VON LITHIUMBENZOYL-PENTACARBONYL-WOLFRAMAT MIT TRIPHENYLPHOSPHINDIHALOGENIDEN; EIN NEUER WEG ZU CARBIN-KOMPLEXEN

HELMUT FISCHER und ERNST OTTO FISCHER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 1. Februar 1974)

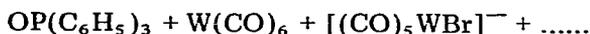
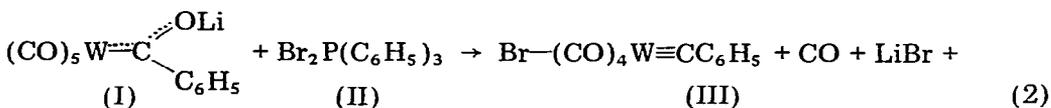
Bei der Reaktion von Pentacarbonyl-methoxy(organyl)carben-chrom(0), -molybdän(0) und -wolfram(0), $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$), mit Bortrihalogeniden, BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), bei tiefen Temperaturen erhält man *trans*-Halogeno-alkyl- (bzw. -aryl)-carbin-tetracarbonyl-Komplexe, $\text{X}-(\text{CO})_4\text{M}\equiv\text{CR}$, [2] (Gl. 1).



$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$.

Zu den gleichen Produkten gelangt man, wenn man anstelle der Borhalogenide Aluminiumtrichlorid, Aluminiumtribromid oder Galliumtrichlorid [3] und anstatt der Methoxy(organyl)carben-Komplexe die entsprechenden Hydroxy(organyl)carben-Verbindungen [4] einsetzt.

Wir fanden jetzt einen prinzipiell neuen Syntheseweg für Carbin-Komplexe, als wir Lithiumbenzoyl-pentacarbonyl-wolfram(0) (I) mit Triphenylphosphindibromid (II) in Äther bei tiefen Temperaturen im Sinne von Gl. 2 umsetzten, wobei sich *trans*-Bromo-tetracarbonyl-phenylcarbin-wolfram(III) isolieren liess.



Bei dieser Reaktion erfolgt zunächst sicherlich unter Abspaltung von Lithiumbromid die Knüpfung einer $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}-\text{P}$ -Bindung. Der daraus resultierende

*II. Mitteilung siehe Ref. [1].

Carben-Komplex, $(\text{CO})_5\text{W}\{\text{C}[\text{OPBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{C}_6\text{H}_5\}$, auf dessen Entstehung Infrarotspektren hindeuten, ist jedoch ausserordentlich labil und konnte aus diesem Grund auch noch nicht rein dargestellt werden. Dieses Intermediärprodukt stabilisiert sich durch Abspaltung von Kohlenmonoxid und Triphenylphosphinoxid als "leaving group" zum *trans*-Bromo-tetracarbonyl-phenylcarbin-wolfram. Daneben lässt sich noch die Bildung von Hexacarbonylwolfram(0) und Bromo-pentacarbonyl-wolframat anionen spektroskopisch nachweisen.

Von besonderem Interesse war nun die Frage, ob bei der Verwendung von Triphenylphosphinbromidcyanid an Stelle von (II) in Gl. 2 ein Gemisch aus (III) und *trans*-Cyano-tetracarbonyl-phenylcarbin-wolfram anfallen oder nur eine der beiden Komponenten entstehen würde. Wir setzten daher (I) mit Triphenylphosphinbromidcyanid analog Gl. 2 um, konnten jedoch ausser Nebenprodukten nur (III) isolieren. Auch infrarotspektroskopisch ergaben sich keinerlei Anhaltspunkte für die Bildung von *trans*-Cyano-tetracarbonyl-phenylcarbin-wolfram. Demnach sollte hier im primären Reaktionsschritt neben dem intermediär gebildeten Carben-Komplex nicht Lithiumbromid, sondern Lithiumcyanid entstehen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen [5], die für Triphenylphosphinbromidcyanid eine leichtere Abspaltbarkeit des Cyanids gegenüber dem Bromid ergaben.

Mit dieser neuen Methode, Umsetzung von Lithiumacyl-pentacarbonylmetallaten mit Triphenylphosphindihalogeniden, steht somit neben der Reaktion von Carben-carbonyl-metall-Verbindungen mit Halogeniden von Elementen der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ein zweiter, unabhängiger Syntheseweg für Carbin-Komplexe zur Verfügung.

Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 -Schutz ausgeführt.

1. Umsetzung von Lithiumbenzoyl-pentacarbonyl-wolframat (I) mit Triphenylphosphindibromid (II): Zu einer Lösung von 2.53 g (6.0 mmol) Triphenylphosphindibromid [6] in 50 ml Methylenchlorid tropft man bei -50°C im Verlauf von 2 h eine Lösung von 2.62 g (6.0 mmol) $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5]$ [7] in 100 ml Äther. Nach weiterem 1 stündigem Rühren bei -50°C wird das Solvens bei -25°C im Hochvakuum abgezogen und der gelblichbraune Rückstand so lange bei -5°C mit Pentan extrahiert, bis die Pentanphase farblos bleibt. Die dabei anfallende gelbliche, praktisch nur $\text{W}(\text{CO})_6$ und den Carbin-Komplex enthaltende Pentanphase wird nun bei -25°C über eine mit Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt) gefüllte Säule ($l = 20\text{ cm}$, $\phi = 2.5\text{ cm}$) so lange mit Pentan chromatographiert, bis alles Hexacarbonylwolfram eluiert ist. Anschliessend wird nach Entfernen der obersten Kieselgelschicht die gelbe, in Pentan nicht wandernde und den Carbin-Komplex enthaltende Zone mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ (1/1) bei -25°C eluiert und dieses Eluat im Hochvakuum bei -20°C auf ca. 2 ml eingeeengt. Nach Zugabe von 20 ml Pentan und Abkühlen auf -100°C fällt der Carbin-Komplex feinkristallin aus, der nach Dekantieren 5 h im Hochvakuum bei -20°C getrocknet wird. Schwach gelbe Kristalle, Ausb. ca. 850 mg (31%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5]$). (Gef.: C, 28.65; H, 1.11; Br, 17.30; O, 13.90; Mol.-Gew. massenspektrometr. 466 bez. auf ^{184}W und ^{81}Br . $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{WBrO}_5$ ber.: C, 28.42; H, 1.08; Br, 17.19; O, 13.77%; Mol.-Gew. 464.92). IR ($\nu(\text{CO})$ -Bereich, n-Hexan): 2124 w, 2038 vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -15°C , τ -Wert relat. i. TMS): 2.45 (M).

2. Umsetzung von Lithiumbenzoyl-pentacarbonyl-wolframat (I) mit Triphenylphosphinbromidcyanid: Wie bei 1. werden ca. 2.2 g (6.0 mmol) Triphenylphosphinbromidcyanid [5] mit 2.62 g (6.0 mmol) $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5]$ umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält ca. 800 mg $\text{Br}-(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (29%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{OLi})\text{C}_6\text{H}_5]$). Identifikation durch IR- und Massenspektren.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen, für die grosszügige Unterstützung unserer Untersuchungen, sowie Fräulein Dipl.-Chem. K. Weiss und Herrn Dipl.-Chem. U. Schubert für wertvolle Diskussionen.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfus und E. Winkler, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C53.
- 2 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564.
- 3 E.O. Fischer und S. Walz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 4 E.O. Fischer und G. Kreis, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5 W. Steinkopf und K. Buchheim, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 54 (1921) 1024.
- 6 L. Horner, H. Oediger und H. Hoffmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 626 (1959) 26.
- 7 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.