

PRELIMINARY COMMUNICATION

ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEXE

XIV★. ÜBER DIE BILDUNG VON *cis*- UND *trans*- α, α' -DIMETHOXYSTILBEN BEI DER THERMISCHEN ZERSETZUNG VON METHOXYPHENYLCARBEN-PENTACARBONYL-CHROM(0)

ERNST OTTO FISCHER, BURKARD HECKL, KARL HEINZ DÖTZ, JÖRN MÜLLER

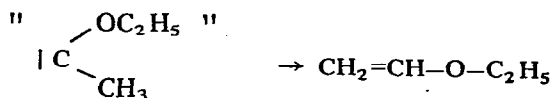
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

und HELMUT WERNER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)

(Eingegangen den 11. Dezember 1968).

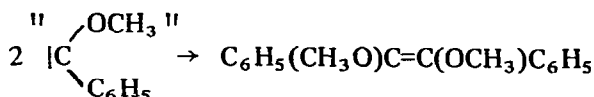
Vor einiger Zeit konnten wir bei der Umsetzung von Äthoxymethylcarben-pentacarbonyl-chrom(0) mit Pyridin in Gegenwart von Cyclohexen neben $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$ und etwas $\text{Cr}(\text{CO})_6$ statt eines durch Addition des Carbens an die Doppelbindung vermuteten Norcaranderivats Vinyläthyläther in guter Ausbeute fassen². Der Äther war offensichtlich aus dem Carbenrest nach



unter Wasserstoffverschiebung aus der C_{Carben} -Methylgruppe an das Carben-Kohlenstoffatom entstanden. Weitere Versuche mit Äthoxymethylcarben-pentacarbonyl-chrom(0), das z.B. auch bei thermischer Zersetzung Vinyläthyläther liefert, stellten seither ergänzend sicher, dass die Basenfunktion des Pyridins für die H-Verschiebung keineswegs erforderlich ist³.

Wir haben inzwischen, anfänglich wieder mit Zusatz von Pyridin, später in direkter thermischer Zersetzungsreaktion, die variierend auch in Anwesenheit von Tetramethyläthylen als Carbenfänger durchgeführt wurde, das Verhalten von Methoxyphenylcarben-pentacarbonylchrom(0)⁴ untersucht. Bei ihm erschien eine derartige intramolekulare Abreaktion des Carbenrestes unter Wasserstoffverschiebung ausgeschlossen.

Bei allen derartigen Ansätzen erhielten wir als Folgeprodukt des abgespaltenen Methoxyphenylcarbens nach chromatographischer Aufarbeitung nach



★ XIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

sein Dimeres als Gemisch von *cis*- und *trans*- α,α' -Dimethoxystilben in je nach Verfahren stark wechselnden Verhältnissen. Die Zuordnung der *trans*-Konfiguration für das eine bei 88° schmelzende, bisher unbekannt gewesene Produkt und der *cis*-Konfiguration für das bei 123° schmelzende andere, das mit dem bereits früher beschrieben^{5, 6} α,α' -Dimethoxystilben (Schmp.Lit. $126-127^\circ$) identisch ist, gelang durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Isomeren mit denen der *cis-trans*-Isomeren des unsubstituierten Stilbens⁷. Das Auftreten der C=C-Valenzschwingung bei 1635 cm^{-1} nur im IR-Spektrum des *cis*- α,α' -Dimethoxystilbens sichert unabhängig die Zuordnung. Ein Additionsprodukt des Methoxyphenylcarbens an das zugesetzte Olefin oder auch durch Umlagerung des Carbens unter Alkylwanderung vielleicht denkbare Acetophenon konnte nicht beobachtet werden. Die Synthese neuer Äthylenderivate auf Grund von Zersetzungsreaktionen von Carbenkomplexen zeichnet sich anhand der Befunde am Methoxyphenylcarben-pentacarbonyl-chrom(0) wie auch früherer, nochmals eindeutig zu bestätigender Beobachtungen bei der Behandlung von Äthoxymethylcarben-pentacarbonyl-chrom(0) mit CO unter Druck bei erhöhter Temperatur² bereits ab.

Die anhand unserer bisherigen Ergebnisse sich aufdrängende Frage, ob wir im Vinyläthyläther und den Isomeren des α,α' -Dimethoxystilbens die echten Folgeprodukte der primär bereits freigesetzten Carbenliganden Äthoxymethylcarben bzw. Methoxyphenylcarben isoliert haben, oder ob diese bisher gefassten Endprodukte etwa doch unter direkter Beteiligung von Metallcarbonyl-carben-komplex-molekülen entstanden sind, kann vorerst nicht entschieden werden. Die Isolierung sehr geringer Mengen von massenspektroskopisch und IR-spektroskopisch gesichertem α,α' -Dimethoxystilben-tricarbonyl-chrom(0) als Nebenprodukt der Thermolyse von Methoxyphenylcarben-pentacarbonyl-chrom(0) bei 135° verdient in diesem Zusammenhang besondere Beachtung. Kinetische Messungen zur Umsetzung des Methoxyphenylcarben-pentacarbonyl-chrom(0) mit Pyridin in *n*-Decan führten bisher zu keiner exakten Aussage über die Reaktionsordnung, da neben der Schwierigkeit einer genauen Konzentrationsbestimmung vor allem die langsame Zersetzung des Ausgangskomplexes zu $\text{Cr}(\text{CO})_6$ hinderlich ist⁸. Der Klärung der prinzipiellen Frage, ob wir anhand der Zersetzung oder Substitution unserer Komplexe Reaktionen effektiv freier Carbene untersuchen, sollen unsere weiteren Bemühungen gelten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle nachfolgenden Untersuchungen wurden, soweit Metallkomplexe vorlagen, unter N_2 -Schutz durchgeführt.

1. Verbesserte Darstellung von $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$

In einem l-Rundkolben mit seitlichem Hahnansatz zum Einleiten von Stickstoff werden 10.0 g (0.045 Mol) feingepulvertes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 500 ml absolutem Äther suspendiert. Unter Rühren mit einem Magnetrührer lässt man dann in dünnem Strahl aus einer Messpipette langsam 0.045 Mol LiC_6H_5 in ~ 75 ml Äther zufließen. Die Reaktionsmischung färbt sich intensiv rot, während $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Lösung geht. Anschliessend wird der Äther im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand in ~ 100 ml N_2 -gesättigtem H_2O gelöst. Zu dieser Lösung gibt man in kleinen Portionen insgesamt 6.7 g (0.045 Mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{O}]\text{BF}_4$. Der Carbenkomplex scheidet sich dabei augenblicklich als rotes Öl ab.

Die wässrige Lösung muss zu Ende der Reaktion sauer reagieren. Solange dies noch nicht der Fall ist, wird noch Oxoniumsalz zugesetzt. Der Komplex wird mit ~200 ml Pentan extrahiert, die Pentanlösung durch eine mit etwas frisch geblühtem Na_2SO_4 beschickte G4-Fritte filtriert und auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt. Beim Abkühlen auf -15° kristallisieren 12.6 g (91% d.Th.) des Komplexes in langen roten Nadeln vom Schmp. 47° aus. (gef.: C, 50.39; H, 2.53; Cr, 16.93; Mol.-Gew.massenspektrometrisch, 312. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{CrO}_6$ ber.: C, 50.01; H, 2.58; Cr, 16.66%; Mol.-Gew., 312.2).

2. Thermische Zersetzung von $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$

3.5 g (11 mMol) $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ werden 12 Stunden in einem geschlossenen 50 ml-Schlenkrohr unter N_2 auf 135° erhitzt. Während der Zersetzung sublimiert $\text{Cr}(\text{CO})_6$ an die kälteren Rohrteile, als Bodenrückstand verbleibt ein braunes, zähes Öl. Die gesammelten Pyrolyseprodukte werden mit Benzol/Hexan (1:3) extrahiert und anschliessend über Al_2O_3 "neutral" Akt.Stufe III (Fa.Merck) (Säule 80 cm/1.2 cm) chromatographiert. Als erste Fraktion wurden 540 mg *trans*- α, α' -Dimethoxystilben isoliert. Das darauf folgende Eluat des *cis*-Isomeren (230 mg) enthält noch gelbes α, α' -Dimethoxystilben-tricarbonyl-chrom(0) (20 mg). Nach Entfernung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ aus den beiden für sich zur Trockne gebrachten Eluaten durch Absublimation bei Raumtemperatur im Hochvakuum wird bei $40\text{--}45^\circ$ aus letzterem noch das leichter flüchtige *cis*-Isomere von dem gelben Aromaten-metall- π -komplex abgetrieben, schliesslich werden die beiden Isomeren durch Umkristallisieren aus Hexan für sich nochmals gereinigt. Gesamtausb. an *cis*- und *trans*- Isomeren 770 mg (60% bez. auf $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$). Der Aromaten-metall- π -komplex wurde vorerst nur anhand seines Massenspektrums sowie seines IR-Spektrums charakterisiert.

3. Thermische Zersetzung von $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ in Tetramethyläthylen

Eine Lösung von 2.63 g (8.4 mMol) $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ in 10.2 ml (84 mMol) Tetramethyläthylen wird in einem rotierenden 12 ml-Bombenrohr 16 Stunden auf 125° erhitzt. Man zieht anschliessend das Lösungsmittel unter Eiskühlung im Ölpumpenvakuum ab, wobei auch ein Teil des entstandenen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit übergeht, und extrahiert den Rückstand mit Benzol/Hexan (1:3). Nach Chromatographie über Al_2O_3 "neutral" (Fa.Merck) Akt.Stufe III erhält man 170 mg *cis*- und 30 mg *trans*-Isomeres des α, α' -Dimethoxystilbens. Gesamtausb. 200 mg (20% bez. auf $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

4. Analysen und Spektraldaten

(a) *cis*- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ [Schmp. 123° (Lit.^{5, 6} $126\text{--}127^\circ$)]. (Gef.: C, 80.11; H, 6.73; O, 13.20; Mol.-Gew. massenspektrometrisch, 240. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ber.: C, 79.97; H, 6.71; O, 13.32%; Mol.-Gew., 240.3).

IR-Spektrum(KBr): 2915 m, 1635 m, 1599 w, 1569 vw, 1494 w, 1447 m, 1315 vw, 1296 w, 1256 s, 1192 m, 1162 vw, 1155 vw, 1142 vw, 1122 s, 1067 s(sh), 1026 m, 1007 s, 928 w, 925 m, 867 m, 849 vw, 777 vs, 703 vs(sh), 687 m cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CD_3COCD_3 , τ -Werte bez. auf int. TMS): 2.98 (Singulett, Int. 10), 6.49 (Singulett, Int. 6).

Massenspektrum (Atlas CH 4, Ionenquelle ANA 4, 50 eV): $m/e = 240$, ferner typische Fragmente bei $m/e = 225, 197, 194, 165, 120, 105, 77, 51$.

(b) *trans*- $C_6H_5(CH_3O)C=C(OCH_3)C_6H_5$ (Schmp. 88°): (Gef.: C, 80.38; H, 6.68; O, 12.70; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 240. $C_{16}H_{16}O_2$ ber.: C, 79.97; H, 6.71; O, 13.32%; Mol.-Gew. 240.3).

IR-Spektrum(KBr): 2906 m, 1599 w, 1573 vw, 1494 s, 1446 s(sh), 1352 w, 1311 vw, 1282 vw, 1241 m(sh), 1191 m, 1127 s(sh), 1073 s, 1029 m, 995 vw, 955 s, 921 w, 838 w, 767 vs(sh), 696 vs(sh) cm^{-1} .

1H -NMR-Spektrum (in CD_3COCD_3 , τ -Werte bez. auf int. TMS): 2.55 (Multipllett, Int. 4), 2.78 (Multipllett, Int. 6), 6.77 (Singulett, Int. 6).

Massenspektrum (Aufnahmebedingungen wie bei *cis*- $C_{16}H_{16}O_2$). $m/e = 240$, ferner nur in den Intensitäten etwas unterschiedlich gegenüber *cis*- $C_{16}H_{16}O_2$ auftretende typische Fragmente bei $m/e = 225, 197, 194, 165, 120, 105, 77, 51$.

(c) α '-Dimethoxystilben-tricarboxyl-chrom(0) $C_6H_5(CH_3O)C=C(OCH_3)-C_6H_5Cr(CO_3)$ (Schmp. $\sim 93^\circ$).

IR-Spektrum(KBr): 2919 m, 1960 vs, 1902 vs, 1881 vs, 1856 s(sh), 1626 w, 1494 w, 1447 m, 1408 w, 1319 vw, 1305 vw, 1285 vw, 1264 w, 1245 m, 1197 m, 1160 w, 1149 m, 1131 s, 1075 m, 1068 m, 1058 w, 1027 vw, 1013 vw, 1004 w, 950 s, 883 vw, 821 w, 780 s, 732 m, 705 s, 692 vw, 669 w, 662 s cm^{-1} (ν (CO) in Hexan: 1976 vs, 1908 vs cm^{-1}).

Massenspektrum (Aufnahmebedingungen wie bei *cis*- $C_{16}H_{16}O_2$): Molekülpeak $m/e = 376$ ($M^+ C_{19}H_{16}O_5Cr$), ferner typische Fragmente bei $m/e = 320$ ($M^+ - 2 CO$), 292 ($M^+ - 3 CO$), 277 ($C_6H_5(CH_3O)C=C(O)C_6H_5 Cr^+$), 262 ($C_6H_5(CH_3O)C=C(H)C_6H_5 Cr^+$), 247 ($C_6H_5(O)C=C(H)C_6H_5 Cr^+$), 219 ($C_6H_5CHC_6H_5$), 178(?), 129 ($C_6H_5Cr^+$), 52 (Cr^+).

DANK

Der Badischen Anilin- und Sodafabrik sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für wertvolle Förderung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 275
- 2 E.O. Fischer und A. Maasböhl, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) P15
- 3 J. Müller und J.A. Connor, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 4 E.O. Fischer und A. Maasböhl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445
- 5 H. Staudinger und A. Binkert, *Helv. Chim. Acta*, 5 (1922) 709
- 6 H. Kunimoto, *J. Chem. Soc. Japan, Pure chemical Sect.*, 83 (1962) 1275
- 7 N.S. Bhacca, L.F. Johnson und J.W. Shootery, *NMR Spectra Catalog*, VARIAN Associates, Palo Alto, 1962, Nr. 305/306.
- 8 B. Heckl, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule München, 1967

J. Organometal. Chem., 16 (1969) P29–P32