

Preliminary communication

Übergangsmetall–Carben-Komplexe

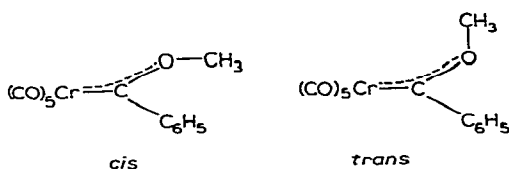
XXVI★. Gehinderte Rotation um die Metall–Carbenkohlenstoff-Bindung in π -Benzol-phenylmethoxycarben-dicarbonyl-chrom(0) und verwandten Verbindungen

H.-J. BECK, E.O. FISCHER und C.G. KREITER

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

(Eingegangen den 13. November 1970)

Röntgenstrukturanalysen an Alkoxy-carben-² und Aminocarben-Komplexen³ haben den ebenen Bau der komplex gebundenen Carbenliganden bewiesen. Als Folge der Planarität kann der Carbenligand z.B. von Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) (I) in zwei sterisch verschiedenen Konfigurationen vorliegen, die sich ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen liessen⁴. Diese *cis*–*trans*-Isomeren sollten auch unterschiedliche IR-Spektren zeigen, doch konnte im $\nu(\text{CO})$ -Bereich bislang noch kein Hinweis für das Vorliegen



der beiden Isomeren gefunden werden. Offenbar wird die Chrom–Carbenkohlenstoff-Bindung nur sehr geringfügig von der Anordnung der OCH₃-Gruppe beeinflusst, so dass die isomeren Komplexe praktisch identische $\nu(\text{CO})$ -Banden haben.

Entgegen den Voraussagen und dem Befund von D.J. Darensbourg und M.Y. Darensbourg⁵ über die fehlende Reaktivität von π -Benzoltricarbonyl-chrom(0) gegenüber der Addition von Lithiumorganen haben wir auf herkömmliche Art⁶ die Komplexe π -Ar(CO)₂Cr–C(OCH₃)C₆H₅ (Ar = C₆H₆ (II), CH₃C₆H₅ (III), 1,4-(CH₃)₂C₆H₄ (IV), 1,3,5-(CH₃)₃C₆H₃ (V)) bereits früher synthetisiert⁷. Diese Komplexe sollten erwartungsgemäss in Lösung zwei IR-aktive $\nu(\text{CO})$ -Banden haben, doch werden ausnahmslos 3 bzw. 4 $\nu(\text{CO})$ -Banden als etwa gleichintensive Paare beobachtet. Im ¹H-NMR-Spektrum treten dagegen bei Raumtemperatur nur soviel Signale auf, wie sie der Summenformel der Komplexe nach entsprechen. Die Elementaranalysen von (II)–(V) stellen die Reinheit der

★XXV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Komplexe ausser Frage. Der IR-Befund an (II)–(V) weist somit auf eine Isomerie dieser Carbenkomplexe hin. Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die $\nu(\text{CO})$ -Spektren der *cis*–*trans*-Isomeren von Alkoxy-carben-Komplexen praktisch nicht. Weiterhin ist von Bedeutung, dass sowohl in n-Hexan als auch in polaren Lösungsmitteln wie THF oder Äther für (II)–(V) die relativen Intensitäten der $\nu(\text{CO})$ -Banden unverändert bleiben. Im Gegensatz dazu ist das Molverhältnis der *cis*–*trans*-Isomeren von Carbenkomplexen sehr stark lösungsmittelabhängig⁸. Bei (II)–(V) muss also eine andere Art von Isomerie möglich sein, die bei (I) und ähnlichen Carbenkomplexen nicht auftreten kann.

Die Vermutung, dass der π -gebundene Ring für diese Isomerie von Bedeutung ist, wurde durch das $\nu(\text{CO})$ -Spektrum von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn-C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (VI)⁹ bestätigt. Auch hier erscheinen nicht nur zwei Banden, sondern ebenfalls zwei Bandenpaare, deren Komponenten unterschiedliche Intensitäten haben.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN IN cm^{-1} VON $\pi\text{-C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr-C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (II), $\pi\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Cr-C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (III), $\pi\text{-1,4-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Cr-C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (IV), $\pi\text{-1,3,5-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{Cr-C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (V), $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn-C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (VI) und $\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn-C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (VII) IM $\nu(\text{CO})$ -BEREICH; n-HEXAN ALS SOLVENS

(s = stark, w = schwach, sh = Schulter)

II	1924 sh	1919 s	1886 s	1865 s
III	1926 s	1919 s	1883 s	1959 s
IV	1919 sh	1914 s	1877 s	1856 s
V	1917 sh	1908 s	1874 s	1853 s
VI	1976 w	1962 s	1915 w	1899 s
VII		1954 s		1890 s

Eine Deutung, welcher Art die Isomerie bei (II)–(VI) ist, gelingt, wenn die sterischen Gegebenheiten der Komplexe analysiert werden. Die Röntgenstrukturanalysen von oktaedrischen Carbenkomplexen^{2,3} zeigen ausnahmslos, dass die Carbenligandenebenen mit den vier benachbarten Metall–Ligand-Bindungen Winkel von ca. 45° bilden. Ähnliche Verhältnisse müssen wir auch für (II)–(V) annehmen, da in π -Benzoltricarboxyl-chrom(0) die drei CO-Liganden nahezu senkrecht zueinander stehen¹⁰, also wie in einem oktaedrischen Komplex angeordnet sind. Ein planarer Carbenligand hat vier bevorzugte Einstellungsmöglichkeiten relativ zu den vier benachbarten Metall–Ligand-Bindungen (siehe Fig.1).

Für I sind alle vier Einstellungsmöglichkeiten identisch ($a = b = c = d$). Bei (II) bzw. (III)–(VI) sind dagegen nur a und c spiegelbildlich gleich, aber verschieden von b und d. Es sind also drei Isomere $a = c$, b und d möglich, die unterschiedliche $\nu(\text{CO})$ -Fundamentalschwingungen haben könnten. Da sich im $\nu(\text{CO})$ -Spektrum nur zwei Isomere manifestieren, dürfte wohl das dritte aus sterischen Gründen benachteiligt sein, z.B. d, bzw. ähnliche $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen wie eines der beiden anderen Isomeren besitzen. Wir nehmen an, dass das $\nu(\text{CO})$ -Spektrum von (II)–(VI) plausibel durch die unterschiedlichen Einstellungen $a = c$, b und d erklärt werden kann. Allerdings ist eine Entscheidung, zu welchem Isomeren welche Absorptionen zuzuordnen sind, bisher nicht möglich. Mithin dürfte erstmals ein spektroskopischer Hinweis auf eine gehinderte Rotation um die Metall–Carbenkohlenstoff-Bindung

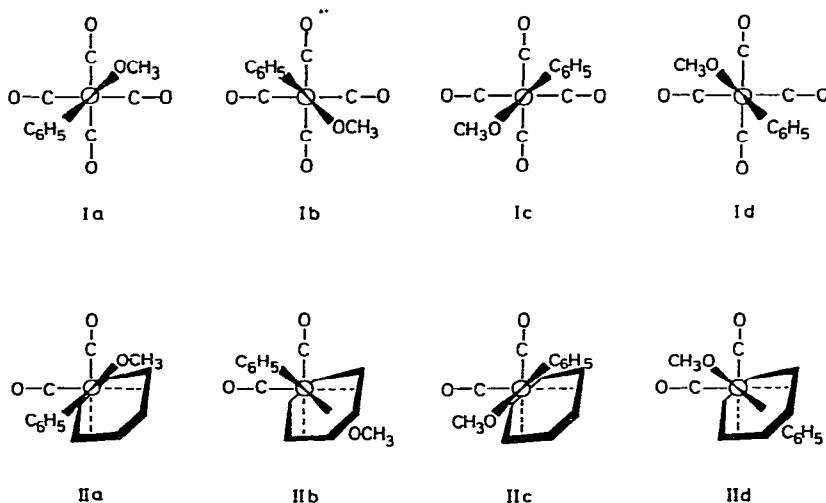


Fig.1.

gefunden worden sein. Die im Kristall nachgewiesene Vorzugsstellung der Carbenligandenebene wird von den Molekülen (II)–(VI) also auch in Lösung eingenommen.

Die Symmetrie des π -gebundenen Sechsrings spielt für die Ausbildung dieser Isomerie nur eine untergeordnete Rolle. Zumindest ändern Methylgruppen am Ring (III)–(V) die Isomerenverteilung nicht wesentlich. Quantitativ verschieden wirkt sich dagegen in VI der π -gebundene Fünfring aus. Hier wird deutlich ein Isomeres bevorzugt.

Von Bedeutung scheint ferner die Grösse der Substituenten des Carbenliganden zu sein. So findet man im $\nu(\text{CO})$ -Bereich von $\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn-C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ nur zwei Banden. Offenbar ist der Grössenunterschied zwischen der OCH_3 - und der CH_3 -Gruppe zu gering, um bei verschiedener Einstellung des Carbenliganden die CO -Valenzschwingungen stärker zu beeinflussen.

Im Zusammenhang mit der gehinderten Rotation von Carbenliganden muss erwähnt werden, dass an strukturell verwandten Komplexen ebenfalls doppelt soviel $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen beobachtet wurden, als aufgrund der Komplexsymmetrie zu erwarten gewesen wären. So weisen Phosphin- oder Phosphit-Komplexe vom Typ $\pi\text{-C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{CrL}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{NO})\text{MoL}$ und $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnL}$ vier $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen, Komplexe wie $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})\text{LX}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) sowie $\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})\text{FeLX}$ und $\pi\text{-C}_7\text{H}_9(\text{CO})\text{FeLX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) meist zwei $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen auf. Zur Erklärung wird entweder eine gehinderte Rotation um die Metall–Phosphor-Bindung angenommen, wobei sich ekliptische oder gestaffelt angeordnete Isomere bilden können, oder eine gehinderte Rotation um die P-O-C -Bindungen¹¹. Hingegen wird im Falle von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo-N}=\text{C}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ der Wechsel zwischen freier Rotation um die Molybdän–Stickstoff-Bindung und Einnahme einer bevorzugten Einstellung für das Auftreten von vier $\nu(\text{CO})$ -Banden verantwortlich gemacht¹².

LITERATUR

- 1 L. Knauss und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
 - 2 O.S. Mills und A.D. Redhouse, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1142, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 4 (1965) 1082; *J. Chem. Soc., A*, (1968) 642; *Chem. Commun.*, (1966) 814.
 - 3 J.A. Connor und O.S. Mills, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 334; P.E. Baikie, E.O. Fischer und O.S. Mills, *Chem. Commun.*, (1967) 1199.
 - 4 E.O. Fischer, H.J. Kollmeier, C.G. Kreiter, J. Müller und R.D. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C39.
 - 5 D.J. Darensbourg und M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1691.
 - 6 R. Aumann und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 954.
 - 7 H.-J. Beck, *Diplomarbeit*, T.H. München 1968; E.O. Fischer, *Plenary Lecture, XIIth I.C.C.C.*, Sydney, Aug. 1969.
 - 8 C.G. Kreiter und E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 780; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 8 (1969) 761.
 - 9 A. Maasböl, *Dissertation*, Technische Hochschule, München 1965.
 - 10 P. Corradini und G. Allegra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2271; M.F. Mailey und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1314.
 - 11 D.A. Brown, H.J. Lyons, A.R. Manning und J.M. Rowley, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 346; D.A. Brown, H.J. Lyons und A.R. Manning, *ibid.*, 4 (1970) 428.
 - 12 M. Kilner und C. Midcalf, *Chem. Commun.*, (1970) 552.
- J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C41–C44