

Preliminary communication

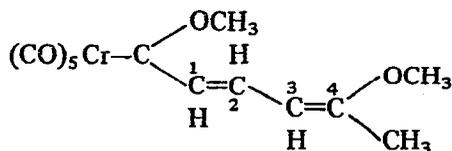
Übergangsmetall–Carben-Komplexe
XXXIV*. [(4-Methoxy-4-methylbutadienyl-1,3)methoxycarben] penta-
carbonylchrom(0)

L. KNAUSS und E.O. FISCHER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 20. Juli 1971)

Im Rahmen von Untersuchungen über das Verhalten von Übergangsmetall-carbonyl–Carben-Komplexen gegenüber starken Reduktionsmitteln setzten wir (Methoxymethylcarben)pentacarbonylchrom(0)^{2,3} bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran mit Lithiumaluminium-tri-tert-butylxyhydrid um. Bei der chromatographischen Aufarbeitung des in Pentan löslichen Teils der Reaktionsprodukte erhielten wir u.a. in äusserst geringer Ausbeute eine tiefrote, kristalline, metallisch glänzende Substanz, der wir aufgrund von IR-, ¹H-NMR- und massenspektroskopischen Untersuchungen die Struktur eines [(4-Methoxy-4-methylbutadienyl-1,3)methoxycarben] pentacarbonylchrom(0) zuschreiben.



Die Verbindung ist verhältnismässig wenig luftempfindlich, gut löslich in organischen Solventien, unlöslich in Wasser und schmilzt unzersetzt bei 60°C.

Aus dem IR-Spektrum im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (in n-Hexan)** ist eindeutig auf das Vorliegen einer $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -Gruppierung zu schliessen. Man beobachtet entsprechend der C_{4v} -Symmetrie des $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Restes drei Banden bei 2054 m cm^{-1} (A_1^2), 1949 s cm^{-1} (A_1^1) und 1939 vs cm^{-1} (E). Zwei weitere Banden bei 1592 m cm^{-1} und 1552 m cm^{-1} ordnen wir den C–C-Valenzschwingungen der C(1)=C(2)-Bindung und der C(3)=C(4)-Bindung zu. Insgesamt können in KBr*** folgende Banden beobachtet werden (in cm^{-1}):

2941 vw, 2054 m, 1949 s, 1939 vs, 1592 m, 1552 m, 1458 w, 1451 w, 1388 vw, 1371 w, 1302 (sh), 1288 m, 1236 vw, 1210 (sh), 1190 s, 1173 s, 1091 w, 1054 m, 975 s, 969 (sh), 869 m, 840 w, 823 vw, 701 m (vs = sehr stark, s = stark; m = mittel; w = schwach; vw = sehr schwach; (sh) = Schulter).

*XXXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

**Perkin–Elmer 21, LiF-Optik.

***Perkin–Elmer 21, NaCl-Optik.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum* beobachtet man in Benzol- d_6 , bezogen auf int. TMS, drei scharfe Singulets bei τ 6.05, τ 7.08 und τ 8.30 mit dem Intensitätsverhältnis 3/3/3 sowie ein verbreitertes Dublett bei τ 5.04 mit der relativen Intensität 1 ($J(\text{HH}) = 9,5$ Hz), dessen Peaks selbst wieder eine sehr geringe Aufspaltung zeigen (ca. 1 Hz). Die Signale bei τ 7.08 und τ 8.30 entsprechen der OCH_3 - bzw. CH_3 -Gruppe an C(4), während die Lage des Signals bei τ 6.05 charakteristisch für eine $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-OCH}_3$ -Gruppierung ist². Das Dublett bei τ 5.04 ordnen wir dem Wasserstoffatom an C(3) zu. Die Aufspaltung erfolgt durch Kopplung mit dem Proton an C(2). Für die Stellung der OCH_3 - und CH_3 -Gruppe an C(4) nehmen wir aufgrund der sehr geringen zusätzlichen Aufspaltung der Dublettsignale bei τ 5.04 an, dass sich die CH_3 -Gruppe in *cis*-Stellung zum Proton an C(3) befindet.

Die Signale der Protonen an C(1) und C(2) werden von Benzol überlagert, so dass zu ihrer Identifizierung ein Spektrum in Aceton- d_6 herangezogen werden muss. Die Kopplungskonstante für das bereits erwähnte Dublett bei τ 5.04 beträgt in Aceton- d_6 11 Hz. Ein weiteres Dublett mit $J(\text{HH}) = 14$ Hz befindet sich bei τ 2.79 bezogen auf Aceton, umgerechnet auf TMS. Es entspricht dem Proton an C(1), dessen Signal durch Kopplung mit dem Proton an C(2) aufgespalten wird. Aus der Grösse der Kopplungskonstanten lässt sich weiterhin der Schluss ziehen, dass sich die Protonen an C(1) und C(2) in *trans*-Stellung zueinander befinden. Das Proton an C(2) schliesslich ergibt ein Doppel-Dublett infolge der Kopplung mit den Protonen an C(1) und C(3). Es erscheint bei τ 2.42 bezogen auf das Acetonsignal, umgerechnet auf TMS ($J(\text{HH}) = 11$ und 14 Hz).

Der im Massenspektrum gefundene Molekülpeak von $m/e = 332$ entspricht der berechneten Summenformel, das Zerfallsmuster ist dem anderer Übergangsmetallcarbonyl-carben-Komplexe analog.

Unsere Untersuchungen über den überraschenden Reaktionsgang, der die Bildung der Verbindung ermöglicht, werden fortgesetzt.

PRÄPARATIVE VORSCHRIFT

Alle nachfolgenden Arbeiten wurden unter Luftausschluss und unter Verwendung gut getrockneter Lösungsmittel durchgeführt. Das verwendete Tetrahydrofuran wurde 6 Tage mit 2 g CaH_2 /Liter und 1 g LiAlH_4 /Liter und anschliessend 2 Tage über Natrium am Rückfluss gekocht. Als Schutzgas diente sorgfältig von Sauerstoff befreiter und getrockneter Stickstoff. Das zum Chromatographieren verwendete Kieselgel wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Überdruckventil und zusätzlichem Hahnansatz für Inertgas werden 2.5 g (10 mMol) (Methoxymethylcarben)pentacarbonylchrom(0) in ca. 100 ml Tetrahydrofuran gelöst und anschliessend unter starkem Rühren 2.3 g (9 mMol) $\text{LiAlH}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$ zugegeben. Man lässt bei Raumtemp. zehn Stdn. weiterrühren und zieht dann bei 40° das Tetrahydrofuran am Wasserstrahlvak. ab. Der ölige Rückstand wird mehrmals mit Pentan extrahiert, die Pentanlösung auf 20 ml eingengt und an einer 25×2 cm Kieselgelsäule bei -3° chromatographiert. Man eluiert zunächst mit Pentan unumgesetztes (Methoxymethylcarben)pentacarbonylchrom(0) als gelbe Zone und anschliessend mit Pentan/Benzol 3/1 eine schmale tiefrote Zone und zieht das Lösungsmittelgemisch aus dieser ab, wobei [(4-Methoxy-4-methylbutadienyl-1,3)methoxycarben]penta-

*Varian A-60, ca. 20% Lösung.

carbonylchrom(0) zurückbleibt. Man wiederholt das gesamte Verfahren vierzehnmal und vereinigt die jeweils erhaltenen roten Reaktionsprodukte. Schliesslich wird bei 45° an einen mittels eines Kryostaten auf -5° gekühlten Kühlfinger sublimiert. Man erhält so 23 mg analysenreinen Komplex von Schmp. 60°. (Ausbeute < 0.1%). (Gef.: C, 47.40; H, 3.70; Cr, 15.40; O, 33.70. Mol.-Gew. massenspektrometr. 332. CrC₁₃H₁₂O₇ ber.: C, 47.00; H, 3.64; Cr, 15.65; O, 33.71% Mol.-Gew. 332.2.)

DANK

Wir danken Herrn Dr. C.G. Kreiter für wertvolle Diskussionen sowie Herrn Dozent Dr. J. Müller für die Aufnahme des Massenspektrums.

LITERATUR

- 1 L. Knauss und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) C68.
- 2 E.O. Fischer und A. Maasbol, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 3 R. Aumann und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 954.

J. Organometal. Chem., 31 (1971) C71-C73.