

Preliminary communication

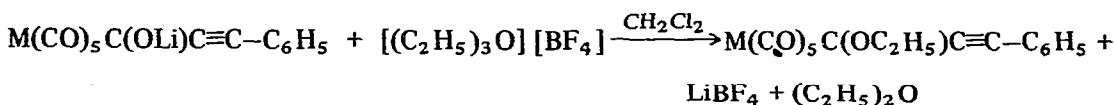
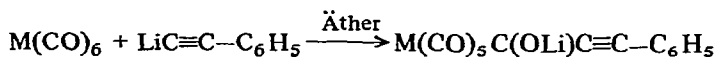
Übergangsmetall-Carben-Komplexe  
XXXXIII\*. Phenylacetylenyläthoxycarben als Ligand am Chrom(0)- und  
Wolfram(0)-pentacarbonyl-Gerüst

ERNST OTTO FISCHER und FRITZ ROLAND KREISSL

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

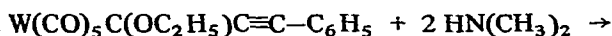
(Eingegangen den 23. Dezember 1971)

Chrom- und Wolframhexacarbonyl reagieren mit Lithiumphenylacetylid bei tiefen Temperaturen zu den entsprechenden Lithiumacyl-metallaten. Deren anschliessende Äthylierung mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat ergab grünvioletttes Phenylacetylenyl-äthoxycarben-pentacarbonylchrom(0) I und schwarzvioletttes Phenylacetylenyl-äthoxycarben-pentacarbonylwolfram(0) II



(M = Cr, W)

Phenylacetylenyläthoxycarben-pentacarbonylwolfram(0) II setzt sich bereits bei  $-100^\circ$  in Äther mit einem Überschuss von Dimethylamin zu gelbem  $\text{WC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$  um, für das nachfolgend die Struktur eines Dimethylamino(2-phenyl-2-dimethylaminoäthylenyl)-carben-pentacarbonylwolfram(0) III bewiesen wird.



\*XXXXXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Die neuen Carbenkomplexe I–III sind durch IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrum, sowie durch Elementaranalysen gesichert. Ihre spektroskopischen Daten sind in der Tabelle 1

TABELLE 1

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

	$A_1$	$B_1$	$A_1$	$E$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
I	2060 m		1949 s	1964 vs	2153 m	
II	2070 m	(1988w)	1941 s	1957 vs	2154 m	
III	2058 m		1919 vs	1919 vs		1548 w
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$					2114	

und Tabelle 2 angegeben. Bei der Zuordnung der IR-Absorptionen wurde für die Komplexe quasi-oktaedrische Struktur und damit annähernd eine lokale  $C_{4v}$ -Symmetrie<sup>2</sup> für die  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe angenommen. Bei den neuen Phenylacetylenylcarbenkomplexen ist die  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Dreifachschwingung (in *n*-Hexan) im Vergleich zu Phenylacetylen selbst nach höheren Wellenzahlen verschoben\*.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 2) erhält man für die Phenylacetylenylkomplexe I wie II jeweils ein Multipllett mit der relat. Intensität 5 für die aromatischen Protonen, für die  $\text{OCH}_2$ -Gruppe ein Quartett mit der relat. Intensität 2 und für die  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ -Protonen ein Tripllett der relat. Intensität 3. Eine Tieftemperaturmessung an Phenylacetylenyläthoxycarben-pentacarbonylchrom(0) II in Aceton- $d_6$  ergab, dass für die  $\text{OCH}_2$ -Signale eine Verbreiterung erst unterhalb  $\sim -90^\circ$  auftritt. Hieraus folgt für die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation um die  $\text{C}(\text{Carbenkohlenstoff})-\text{O}(\text{Äthyl})$ -Bindung ein Wert  $< 8$  kcal/Mol. Dies bedeutet einen schwächeren Doppelbindungsanteil dieser Bindung als in Phenyl- oder Alkylalkoxycarbencarbonyl-Komplexen<sup>3</sup>.

Phenylacetylenyläthoxycarben-pentacarbonylchrom(0) I weist im übrigen in Cyclohexan bei  $20^\circ$  ein überraschend hohes Dipolmoment von  $\mu = 5.80 \pm 0.1$  D auf.

Im Reaktionsprodukt III von Phenylacetylenyläthoxycarben-pentacarbonylwolfram mit überschüssigem Dimethylamin, liegt nach Gesamtanalyse, wie Molekulargewichtsbestimmung, ein Komplex der Zusammensetzung  $\text{WC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$  vor, d.h. an das  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gerüst ist ein  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2$ -Ligand gebunden. Unter Verwendung der chemischen Verschiebungen der Signale als Zuordnungskriterien lässt sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung, das Signal bei  $\tau 2.82$  eindeutig einem  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Rest zuordnen, die drei Signale zwischen  $\tau 7.10$  und  $8.03$  entsprechend vier  $\text{CH}_3$ -Gruppen stimmen mit den chemischen Verschiebungen von normalen  $\text{NCH}_3$ -Gruppen und solchen an Dimethylaminocarben-Komplexen<sup>4</sup> überein. Das letzte Signal bei  $\tau 4.02$  dürfte einem olefinischen Proton zuzuordnen sein.

\*Ein ähnlicher Befund betreffend die  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung wurde für bisher allerdings nicht in Substanz gefasstes  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  von J.A. Connor und E.M. Jones, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3370 angegeben.

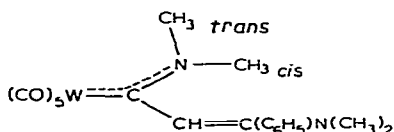
TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN DER CARBENKOMPLEXE I-III IN (a) ACETON-*d*<sub>6</sub> UND (b) BENZOL-*d*<sub>6</sub>,  
 $\tau$ -WERTE (i.TMS), RELAT. INTENSITÄTEN IN ( ).  
 Multiplizitäten (hochgestellte Zahl vor dem  $\tau$ -Wert, m = Multiplett, br = verbreitert.)

	$\tau(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\tau(\text{OCH}_2)$	$\tau(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$	$\tau(\text{NCH}_3\text{trans})$	$\tau(\text{NCH}_3\text{cis})$	$\tau(\text{CH})$	$\tau(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$	
I	m2.30(5)	<sup>4</sup> 5.02(2)	<sup>3</sup> 8.39(3)					a
	m2.83(5)	4.90(2)	39.01(3)					b
II	m2.33(5)	<sup>4</sup> 5.13(2)	<sup>3</sup> 8.40(3)					a
	m2.77(5)	4.95(2)	39.02(3)					b
III	<sup>1</sup> 2.56(5)			<sup>1</sup> 6.54(3)	<sup>1</sup> 7.26(3)	br3.96(1)	<sup>1</sup> 7.26(6)	a
	m2.82(5)			<sup>1</sup> 7.10(3)	<sup>1</sup> 8.03(3)	br4.02(1)	<sup>1</sup> 7.68(6)	b

Der neue  $C_{13}H_{18}N_2$ -Ligand muss durch Addition zweier  $HN(CH_3)_2$ -Moleküle bei gleichzeitiger Abspaltung von Äthanol entstanden sein. Bei beiden  $NCH_3$ -Signale bei  $\tau 7.10$  und  $8.03$  stehen mit dem Erhalt des Carbencharakters im Einklang. Dafür sprechen auch ihre unterschiedlichen Kopplungen mit dem olefinischen Proton, wodurch gleichzeitig dessen Position in  $\alpha$ -Stellung zum Carbenkohlenstoff gesichert ist. Wie bei anderen Dimethylaminocarben-Komplexen ist die *trans*-Kopplung mit  $0.8$  Hz grösser als die *cis*-Kopplung mit  $0.4$  Hz. Diese Kopplung über 5 Bindungen mit den  $NCH_3$ -Gruppen ist mit einer Homoallylkopplung vergleichbar.

Es muss also neben der zu erwartenden Aminolyse<sup>5</sup> der  $OC_2H_5$ -Gruppe im  $C(OC_2H_5)C\equiv C-C_6H_5$ -Liganden auch ein Molekül  $HN(CH_3)_2$  an die  $C\equiv C$ -Dreifachbindung addiert werden. Nachdem die Position des addierten Protons festgelegt ist,



verbleibt für die  $N(CH_3)_2$ -Gruppe (Signal bei  $\tau 7.68$ ) nur noch die Bindung an das C-Atom, welches auch die Phenylgruppe trägt.

#### EXPERIMENTELLES

Alle Arbeiten wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren über Natrium bzw. Phosphorpentoxid getrocknet und  $N_2$ -gesättigt. Das zur Säulenchromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt) wurde am Hochvakuum von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.

##### (a) Phenylacetylenyläthoxycarben-pentacarbonylchrom(0)

In einem 100 ml Rundkolben mit seitlichem Stickstoffansatz und Magnet-rührer wird zu 3.06 g (30 mMol) Phenylacetylen in 30 ml Äther bei  $-50^\circ$  eine Lösung von 1.92 g (30 mMol) Butyllithium in 15 ml Hexan getropft. Anschliessend rührt man noch 1 Stunde ohne Kühlung weiter, wobei sich unter Butanentwicklung Lithiumphenylacetylid ausscheidet. Diese Suspension wird dann bei  $-50^\circ$  mit einem Tropftrichter langsam in einen 500 ml Rundkolben mit Magnet-rührer und  $N_2$ -Ansatz zu 6.6 g (30 mMol) Chromhexacarbonyl in 200 ml Äther gegeben. Dann fügt man 20 ml THF hinzu und rührt noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur. Hierbei färbt sich die Reaktionslösung rotorange. Man zieht das Lösungsmittel am Wasserstrahlvakuum ab, nimmt den orangen Rückstand bei  $-50^\circ$  in 50 ml Methylenchlorid auf und tropft innerhalb 15 Min. eine Lösung von 5.7 g Triäthylxoniumtetrafluoroborat in 25 ml  $CH_2Cl_2$  zu. Dabei tritt rasch eine tiefrote Farbe auf. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel am Wasserstrahlvakuum ab. Es bleibt der "rohe" Carbenkomplex als Rückstand. Zur Reinigung wird dieser auf einer kühlbaren, mit Kieselgel gefüllten

Säule bei +10° (l; 50 cm, Ø, 2.5 cm) mit Pentan/Benzol (2/1) chromatographiert. Die tief dunkelviolette Zone wird aufgefangen, am Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit und am Hochvakuum 6 Stdn. getrocknet. Grünviolette Kristalle, Schmp. 62°. Ausbeute 6.21 g (59%) bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . (Gef.: C, 55.09; H, 2.89; Cr, 14.59; O, 27.20; Mol.Gew. massenspektrometrisch, 350.  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{CrO}_6$  ber.: C, 54.87; H, 2.88; Cr, 14.85; O, 27.41%; Mol.-Gew., 350.25).

(b) *Phenylacetylenyläthoxycarben-pentacarbonylwolfram(0)*

Darstellung wie bei (a): Ansatz 10.5 g (30 mMol)  $\text{W}(\text{CO})_6$ . Schwarze Kristalle, Schmp. 69°. Ausbeute 5.2 g (54%) bez. auf  $\text{W}(\text{CO})_6$ . (Gef.: C, 40.01; H, 2.18; O, 19.60; W, 38.00; Mol.-Gew., massenspektrometrisch, 482 bez. auf  $^{184}\text{W}$ .  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{W}$  ber.: C, 39.86; H, 2.09; O, 19.91; W, 38.14%; Mol.-Gew. 482.1).

(c) *Umsetzung von  $\text{W}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  mit  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$*

In einem 100 ml Rundkolben mit  $\text{N}_2$ -Ansatz und Magnetrührer werden bei -100° 5 ml wasserfreies  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  zu einer Lösung von 1.5 g (3,1 mMol)  $\text{W}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  in 40 ml Äther gegeben. Es fällt augenblicklich ein gelber Niederschlag aus. Unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur rührt man noch 2 Stdn. und zieht dann das Lösungsmittel am Hochvakuum ab. Der verbleibende gelbe, feste Rückstand wird auf einer kühlbaren Säule (l, 40 cm, Ø, 1.8 cm) über Kieselgel mit Hexan/Benzol (2/1) bei Raumtemperatur von 10–15° chromatographiert. Die gelbe Zone wird aufgefangen, das Lösungsmittel abgezogen und der Komplex am Hochvakuum 6 Stdn. getrocknet. Gelbes Pulver, Schmp. (u.Zers.) 110°. Ausbeute: 0.6 g (37%) bez. auf  $\text{W}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ . (Gef.: C, 41.00; H, 3.48; N, 5.14; O, 15.10; W, 35.20; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 564.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$  ber.: C, 41.09; H, 3.45; N, 5.32; O, 15.20; W, 34.94%; Mol.-Gew. 526.2).

DANK

Wir danken Herrn Dozent Dr. C.G. Kreiter für wertvolle Diskussionen über die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.

LITERATUR

- 1 K.H. Dötz und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 2 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 3 C.G. Kreiter, *Habilitationsschrift TU München* 1971.
- 4 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 387.
- 5 U. Klabunde und E.O. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7141.

*J. Organometal. Chem.*, 35 (1972)