

## Preliminary communication

### Übergangsmetall-carben-Komplexe LII\*. Phenylphenoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)

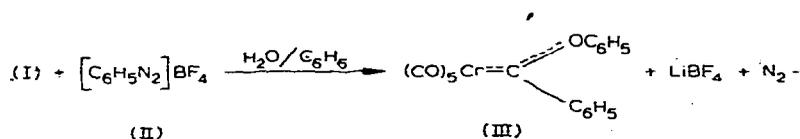
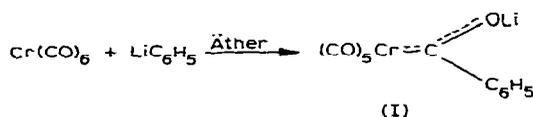
ERNST OTTO FISCHER und WOLFGANG KALBFUS

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

(Eingegangen den 5. Oktober 1972)

Zum Vergleich der Bindungsverhältnisse bemühten wir uns um die Synthese eines Übergangsmetallcarbonyl-phenylphenoxycarben-Komplexes. Den einzigen bisher bekannt gewordenen Übergangsmetall-carben-Komplex mit einer Sauerstoffarylgruppe stellt das kürzlich beschriebene Furyl(2)-phenoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)<sup>2</sup> dar.

Wir wählten als Beispiel Phenylphenoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0). Seine Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Synthese der Phenylalkoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe<sup>3</sup> durch sukzessive Carbanion/Carboniumion-Addition an eine Carbonylgruppe des Cr(CO)<sub>6</sub>.



Das in Pentan lösliche tiefrotbraune Reaktionsprodukt fiel ölig an. Die Identifizierung gelang massenspektrometrisch. Es zeigte sich, dass bei der Reaktion in Wasser/Benzol in erster Linie drei verschiedene Produkte gebildet werden. Der höchste im Spektrum auftretende Peak bei der Massenzahl  $m/e = 374$  ist eindeutig als Molekülpeak des Carben-Komplexes (III) charakterisiert. Daneben beobachtet man bei  $m/e = 154$  einen Peak

\*LI. Mitteilung siehe Ref. 1.

mit grosser Intensität und bei  $m/e = 230$  einen Peak mit geringerer Intensität. Es handelt sich hierbei um die Molekülpeaks von Diphenyl und Diphenylbenzol, die beide in einer vorerst nicht zu vermeidenden Nebenreaktion entstehen. In Tabelle 1 sind die typischen Fragmente des Komplexes (III) aufgeführt. Erwartungsgemäss werden bei der Fragmentierung zuerst die CO-Liganden eliminiert. Dieses Verhalten ist typisch für Übergangsmetallcarbonyl-carben-Komplexe.

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE MASSENPEAKS VON  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_5$   
(Atlas-CH4, Ionenquelle TO4, Ofenschiffchen, 50 eV)  $\text{L} = -\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_5$

<i>Ion</i>	<i>m/e</i>	<i>rel. Intensität (%)</i>	<i>Metastabile Peaks</i>
$(\text{CO})_5\text{CrL}^+$	374	14	
$(\text{CO})_4\text{CrL}^+$	346	4.5	320.1
$(\text{CO})_3\text{CrL}^+$	290	43	243.1
$(\text{CO})\text{CrL}^+$	262	13	236.7
$\text{CrL}^+$	234	100	209
$\text{Cr}^+$	52	105	

Im Gegensatz zu Phenylalkoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexen werden allerdings die CO-Gruppen nicht stufenweise abgespalten, das Ion  $[(\text{CO})_3\text{Cr}-\text{L}]^+$  wird nicht beobachtet. Stattdessen weist ein metastabiler Peak auf die kombinierte Abspaltung zweier CO-Liganden hin.



Man kennt diese kombinierte Abspaltung bisher u.a. bei den Thiophenyl-carben-Komplexen<sup>4</sup>. Eine weitere Fragmentierung des Carbenliganden kann nicht eindeutig angegeben werden. Möglicherweise wird dieser als intakte Einheit abgespalten. Das Auftreten der rein organischen Produkte Diphenyl und Diphenylbenzol führen wir auf eine ionische Reaktion des Phenylkations mit dem Lösungsmittel Benzol zurück.

Das IR-Spektrum des Carben-Komplexes (III) im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich bestätigt seine  $C_{4v}$ -Symmetrie<sup>5</sup>. Tabelle 2 gibt einen Vergleich der  $\nu(\text{CO})$ -Banden und der Kraftkonstanten von Komplex (III) mit Phenyläthoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) und Phenylthiophenyl-carben-pentacarbonyl-chrom(0).

Man beobachtet eine Erniedrigung der Schwingung der Rasse  $A_1^2$  und der Konstanten  $k_1$  beim Übergang von Alkoxy- über den Phenylthio- zum Phenoxycarben-Komplex. Die Herabsetzung der Bindungsordnung der *trans*-ständigen CO-Gruppe beweist die Vergrösserung des  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Akzeptorverhältnisses des Carbenliganden sowohl bei Einführung der Phenylgruppe am Sauerstoff anstelle der Alkylgruppe als auch, wenn auch weniger ausgeprägt, der Phenoxy- gegenüber der Phenylthiogruppe.

Erwähnt sei auch die Darstellung von Methylphenoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0),  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OC}_6\text{H}_5$ , analog zur Darstellung des Komplexes (III) durch Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{OLi}$  mit Diazoniumsalz(II). Die massenspektroskopische

TABELLE 2

IR-(CO)-ABSORPTIONSBANDEN IN n-HEXAN ( $\text{cm}^{-1}$ )  
(CO-Kraftkonstanten in  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ )

	$A_1^1$	$A_1^2$	$E$	$k_i$	$k_1$	$k_2$
$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2062	1964	1955	0.27	15.71	15.92
$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{SC}_6\text{H}_5 \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2063	1956	1968	0.23	15.59	16.11
$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2060	1949	1956	0.25	15.50	15.96

Untersuchung ergab hier den Molekülpeak bei  $m/e = 312$ , ferner die durch Eliminierung auftretenden Fragmente mit Ausnahme des Ions  $[(\text{CO})_3\text{Cr-L}]^+$ .

#### Präparative Vorschrift

Alle Umsetzungen wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren über Natrium getrocknet. Die IR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Perkin-Elmer, Modell 21, aufgenommen (Messgenauigkeit  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ).

*Phenylphenoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)*. 11 g (0.05 Mol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  werden in ca. 500 ml Äther aufgeschlämmt. Zu dieser Lösung werden im Laufe von drei Stunden 55 ml einer 0.92 molaren ätherischen Lösung von Lithiumphenyl, auf 100 ml aufgefüllt, zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung hellgelb und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  geht allmählich in Lösung. Nachdem alles Lithiumphenyl zugegeben ist, wird die ätherische Lösung auf etwa 100 ml am Wasserstrahlvakuum eingengt und in 200 ml Pentan gegossen, das auf  $-70^\circ$  gekühlt ist. Die Lösung wird abdekantiert und das ausgefallene hellgelbe Lithiumsalz ein zweites Mal aus 200 ml Pentan bei  $-70^\circ$  umkristallisiert. Anschliessend wird es am Hochvakuum bei  $20^\circ$  getrocknet. Das vom Äther befreite  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OLi}$  wird im Eisbad mit 60 ml  $\text{N}_2$ -gesättigtem Wasser versetzt und mit 200 ml Benzol überschichtet. Die anschliessende Zugabe von 10 g Diazonium-tetrafluoroborat erfolgt in Portionen zu je 1 g. Nach Beendigung der auftretenden  $\text{N}_2$ -Entwicklung wird die tiefrote Benzollösung über eine mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Silicagel (Fa. Merck, Korngrösse 0.05–0.2 mm) beschichtete  $\text{G}_3$ -Fritte gesaugt. Nachdem das Benzol am Hochvakuum entfernt ist, wird der tiefbraunrote Rückstand mehrere Male mit je 50 ml Pentan extrahiert. Nach Abziehen des Pentans fällt das Reaktionsprodukt als zerfliessliche rotbraune Kristallmasse an, die durch Sublimation am Hochvakuum bei  $30^\circ$  von Diphenyl und Diphenylbenzol weitgehend befreit wird. Eine C,H-Analyse ergab, dass der ölige tiefrotbraune Rückstand zu etwa 60% aus Phenylphenoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) bestand. Die Versuche zur Abtrennung des vorerst mit

gängigen Methoden nicht völlig entfernbaren Diphenyl und Diphenylbenzol werden fortgesetzt.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für eine wertvolle Sachbeihilfe.

#### LITERATUR

- 1 E.O. Fischer und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 2 J.A. Connor und E.M. Jones, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 3368.
- 3 R. Aumann und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 954.
- 4 J. Müller und J.A. Connor, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1148.
- 5 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.

*J. Organometal. Chem.*, 46 (1972)