

### Preliminary communication

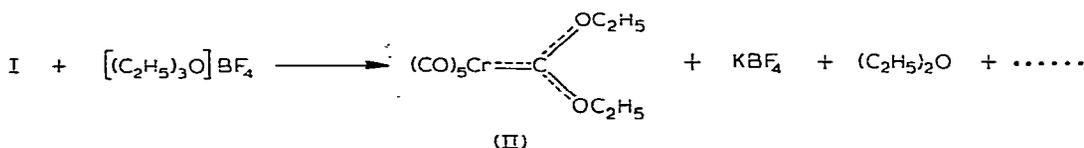
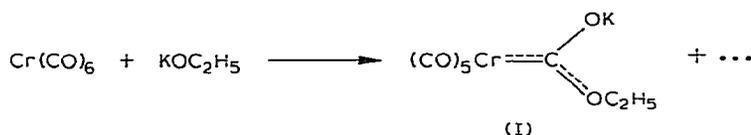
## ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

### XCVI\*. PENTACARBONYL-DIÄTHOXYCARBEN-CHROM(0)

ERNST OTTO FISCHER\*, KURT SCHERZER und FRIEDRICH ROLAND KREISSL  
*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München (Deutschland)*  
 (Eingegangen den 26. Juli 1976)

An Übergangsmetallcarbonylen stabilisierte, ringgeschlossene Carbenliganden mit zwei  $\alpha$ -ständigen Sauerstoffatomen wurden in Form von Mangan- [2] und Eisencarbonylen [3], an die ein 1,3-Dioxacyclopentyl-2-iden gebunden ist, bereits dargestellt. Mit der Synthese von Pentacarbonyl-diäthoxycarbenchrom(0) (II) gelang es uns zum ersten Mal, einen offenkettigen Dialkoxy-carbenliganden zu fixieren.

Bei der Umsetzung von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  mit  $\text{KOC}_2\text{H}_5$  und anschließender Alkylierung mit  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{BF}_4$  erhielten wir u.a. II in sehr geringen Ausbeuten. Der luftempfindliche Komplex, der bei tiefen Temperaturen in hellgelben, nadeligen Kristallen anfällt, ist in Lösung und in Substanz bei Raumtemperatur stabil und in organischen Solventien sehr gut löslich.



Das Vorliegen von II als Pentacarbonyl-diäthoxycarbenchrom(0)-Komplex wird bewiesen durch Totalanalyse und Spektren: IR (Hexan),  $\nu(\text{CO})$  2059m ( $A_1^2$ ), 1943s ( $A_1^1$ ), 1928ss ( $E$ )  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ),  $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$  4.73 (Q), (Int.2),  $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$  1.43 ppm (T), (Int.3) und  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $d_6$  206.55 ppm)  $\delta(\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}})$  266.4,  $\delta(\text{CO})_{\text{trans}}$  223.0,  $\delta(\text{CO})_{\text{cis}}$  218.2,  $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$  71.2,  $\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$  15.2 ppm.

\*XCIV. Mitteilung s. Ref. 1.

Im Massenspektrum ( $M^+$  (II):  $m/e$  294 bez. auf  $^{52}\text{Cr}$ , Ionenquelle TO4, 50eV, Ofenschiffchen) ist eine sukzessive Abspaltung der fünf CO-Gruppen ( $m/e$  154), einer Äthylgruppe ( $m/e$  125) und eine weitere CO-Elimination ( $m/e$  97) zu beobachten. In einer zweiten Reihe ist die Abspaltung einer Äthoxy- und einer Carbonyl-Gruppe gesichert ( $m/e$  249 und 221). Zu allen angeführten Fragmentierungen können die entsprechenden metastabilen Massenpeaks zugeordnet werden.

Der partielle Doppelbindungscharakter der C<sub>Carben</sub>-O-Bindung lässt das Auftreten von drei *Z*- und *E*-Isomeren erwarten (*E*, *E*-, *E*, *Z*- und *Z*, *Z*-Konfiguration). Temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen lassen auf das Überwiegen der *E*, *Z*-Anordnung bei tiefen Temperaturen schliessen; ein 1:1-Gemisch von *E*, *E* und *Z*, *Z* ist unwahrscheinlich: Im Temperaturbereich unter  $-60^\circ\text{C}$  werden für die Methylengruppen deutlich zwei Quartetts im Integralverhältnis 1:1 beobachtet, die 0.5 ppm (entsprechend 30 Hz) auseinander liegen. Die Koaleszenztemperatur ist bei  $-40 \pm 5^\circ\text{C}$ . Die Energiebarriere für die Rotation wurde daraus nach einer bekannten Näherungslösung [4] berechnet: Die freie Energie  $\Delta G_{233}^\ddagger$  beträgt  $11.6 \pm 0.4$  kcal/Mol.

### Experimentelle Vorschrift

Alle Arbeiten wurden in wasser- und sauerstoff-freien Lösungsmitteln in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt.

Zu einer Suspension von 6.6 g (30 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 200 ml THF werden unter Eiskühlung und Rühren portionsweise 2.52 g (30 mMol)  $\text{KOC}_2\text{H}_5$  gegeben. Die braunrote Lösung wird noch zwei Stdn. gerührt und auf ungefähr 10 ml eingengt. Das entstehende Rohprodukt I wird direkt zur weiteren Umsetzung verwendet.

I wird in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert; unter Rühren wird bei  $0^\circ\text{C}$  langsam eine Lösung von 5.13 g (27 mMol)  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{BF}_4$  in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zuge tropft. Anschliessend wird über etwas Kieselgel gefrittet und zur Trockne eingengt. Die chromatographische Reinigung des öligen, braunen Rückstandes erfolgt mit Pentan auf einer kühlbaren Säule ( $L$  25 cm,  $\phi$  2.5 cm) auf Kieselgel bei  $-30^\circ\text{C}$ . Umkristallisation aus Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$ . Hellgelbe Kristalle. Fp.  $6^\circ\text{C}$ . Ausbeute: Aus 15 Ansätzen zu je 30 mMol erhält man insgesamt ca. 100 mg, entspr.  $\sim 0.08\%$  bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (II). (Gef.: C, 41.12; H, 3.39; O, 37.50; Cr, 18.22; Mol.-Gew. massenspektroskopisch 294 bez. auf  $^{52}\text{Cr}$ .  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{Cr}$  ber.: C, 40.83; H, 3.43; O, 38.07; Cr, 17.67; Mol.-Gew. 294.18.)

### Literatur

- 1 E.O. Fischer, H.-J. Kalder, A. Frank, F.-H Köhler und G. Huttner, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 D.H. Bowen, M. Green, D.M. Grove, J.R. Moss und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1189.
- 3 J. Daub und J. Kappler, *J. Organometal. Chem.*, 80 (1974) C5.
- 4 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1973.