

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

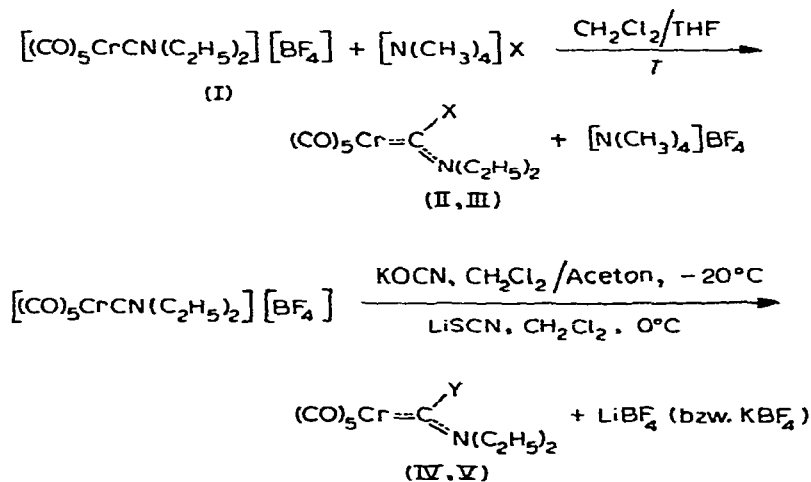
CVI*. BROM-, JOD-, ISOCYANAT- UND ISOTHIOCYANAT(DIÄTHYL-AMINO)CARBEN-PENTACARBONYL-CHROM

ERNST OTTO FISCHER, WILLI KLEINE, FRITZ ROLAND KREISSL, HELMUT FISCHER, PETER FRIEDRICH und GOTTFRIED HUTTNER

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Arcisstrasse 21, D-8000 München 2 (Deutschland)

(Eingegangen den 24. Januar 1977)

Vor kurzem berichteten wir über Pentacarbonyl-diäthylaminochlor-[2] und Pentacarbonyl-diäthylaminofluorcarben-chrom[3]. Die Erweiterung des beim Fluorcarbenkomplex angewendeten Synthesewegs führte uns nun auch zur Darstellung der homologen Brom- und Jodcarben- sowie entsprechender Isocyanat- und Isothiocyanatcarbenkomplexe.

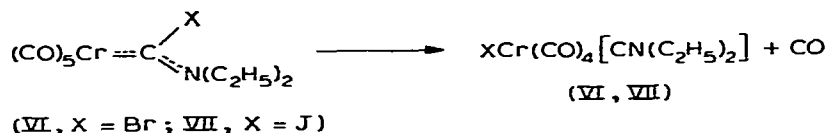


(II, X = Br, -40°C; III, X = J, -60°C; IV, Y = NCO; V, Y = NCS)

Die Komplexe II—V fallen als hellgelbe, diamagnetische Kristalle an. In polaren Solventien wie Äther oder Methylenchlorid sind sie gut, in Hexan hin-

*CV. Mitteilung siehe Ref. 1.

gegen schlecht löslich. Besonders hervorzuheben ist bei II und III eine ausgeprägte Thermolabilität, die in Substanz und Lösung, auch bei tiefen Temperaturen, unter CO-Abspaltung zu *trans*-Bromo-[4] bzw. *trans*-Jodo-tetracarbonyl-diäthylaminocarbino-chrom führt. Die thermische Stabilität nimmt also vom reversibel schmelzbaren Fluorcarbenkomplex zum extrem labilen Jodcarbenkomplex in der Reihenfolge $F > Cl > Br > J$ charakteristisch ab:



Diese Reaktion verläuft sehr schnell in CH_2Cl_2 , etwas langsamer in Äther. Für X = Cl ergab sich inzwischen in CH_2Cl_2 ein Reaktionsgesetz 1. Ordnung bezüglich des Carbenkomplexes.

Zusammensetzung und Struktur der neuen Komplexe wurden durch IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-Spektren und Elementaranalysen gesichert. Authentisches *trans*-Jodo-tetracarbonyl-diäthylaminocarbino-chrom wurde für Vergleichszwecke nach bekannten Methoden [4] durch Umsetzung von Pentacarbonyl-diäthylamino-äthoxycarbino-chrom [5] mit Bortrijodid dargestellt und spektroskopisch charakterisiert. Die Identität von VI und VII wurde durch spektroskopischen Vergleich mit den auf üblichem Weg dargestellten Carbinkomplexen bewiesen.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN DER KOMPLEXE II–VII IM $\nu(\text{CO})$ -BEREICH. IN cm^{-1}

	A_1	B_1	E, A_1	CN
II ^a	2067w		1949vs	
III ^b	2064w		1939vs	
IV ^c	2062w		1932vs	2020m
V ^c	2075w		1936vs	2030w
VI ^c	2101w	2024(sh)	1997vs	
VII ^c	2093w	2011(sh)	1990vs	

^aDiäthyläther. ^bDiäthyläther, -30°C . ^c CH_2Cl_2 .

Im $\nu(\text{CO})$ -Lösungsspektrum (Tabelle 1) zeigen die Komplexe II–V jeweils zwei Banden, die unter Annahme von pseudo- C_{4v} -Symmetrie der A_1 - bzw. der A_1 - und E-Bande zugeordnet werden. Die Banden der Carbinkomplexe VI und VII be-

TABELLE 2

 ^1H -NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE II–VII, δ -WERTE IN ppm

	NCH_2 (E)	NCH_2 (Z)	NCH_2CH_2 (E,Z)		T (°C)	Solvens
II	4.40(2,q)	4.20(2,q)	1.48(3,t)	1.33(3,t)	-60	Aceton- d_6
III	3.97(2,q)	3.56(2,q)	1.48(3,t)	1.29(3,t)	-70	Aceton- d_6
IV	4.16(2,q)	3.86(2,q)	1.33(3,t)	1.22(3,t)	RT	Aceton- d_6
V	4.27(2,q)	3.93(2,q)	1.52(3,t)	1.32(3,t)	RT	Aceton- d_6
VI		3.34(4,q)		1.35(6,t)	-20	CD_2Cl_2
VII		3.58(4,q)		1.38(6,t)	-20	Aceton- d_6

weisen, quasioktaedrische Struktur vorausgesetzt, die *trans*-Stellung von Halogeno- und Carbinligand.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 2) zeigt für die Carbenkomplexe II, III, IV und V jeweils vier Signale, die den *E*- bzw. *Z*- NCH_2 - und $\text{-NCH}_2\text{CH}_3$ -Protonen zugeordnet werden. Das Auftreten der *E*- und *Z*-Form ist auf p_π - p_π -Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff- und dem Carbenkohlenstoffatom zurückzuführen, wodurch bei Messbedingungen die Äthylgruppen in zwei verschiedenen Umgebungen festgehalten werden. Bei den Carbinkomplexen beobachtet man hingegen nur noch ein Signal für die NCH_2 - und die NCH_2CH_3 -Protonen [6].

TABELLE 3

$^{13}\text{C-NMR}$ -SPEKTREN DER KOMPLEXE II, IV, VI UND VII, VERSCHIEBUNGEN IN ppm. BEZ. AUF SOLVENS

	Cr—C	CO _{trans}	CO _{cis}	CN	NCH_2 (E)	NCH_2 (Z)	NCH_2CH_3 (E,Z)	T (°C)
II ^a	241.3	223.5	217.2		unter THF	56.9	14.5 13.5	-60
IV ^b	229.9	222.9	216.9	125.8	52.9	50.1	14.6 14.4	0
VI ^c	264.1		211.2		46.7		14.1	-20
VII ^b	268.4		211.2		46.3		13.7	-40

^aTHF-*d*₆ = 67.3 ppm. ^bAceton-*d*₆ = 206.5 ppm. ^cCD₂Cl₂ = 54.2 ppm.

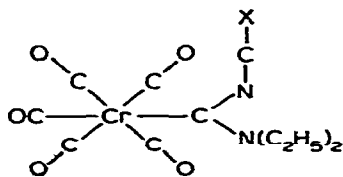
Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren stehen mit den angenommenen Strukturen für II, IV, VI und VII in Einklang.

Bei den Carbenkomplexen II und IV finden sich insgesamt 6 bzw. 8 Signale (vergleiche Tabelle 3). Die Carbenkohlenstoffatome erfahren im Vergleich zu Alkoxy-carbenkomplexem [7] eine beträchtliche diamagnetische Verschiebung, die auf den induktiven Effekt des Stickstoffs zurückzuführen ist. Die *cis*- und *trans*-CO-Liganden finden sich im üblichen Bereich. Wie bereits in den Protonenspektren erhält man auch in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren verschiedene Signale für die *Z*- und *E*-Äthylgruppen.

Bei den beiden Carbinkomplexen VI und VII treten jeweils 4 Signale auf. Im Bereich von 265 ppm findet man das Carbinkohlenstoffatom, bei 211 ppm die 4 CO-Liganden. Die Äthylgruppen zeigen, entsprechend einer linearen Cr—C—N-Anordnung, keine *Z-E*-Aufspaltung mehr.

Die Strukturen von IV und V wurden zusätzlich röntgenographisch bestimmt: IV, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 799.6(8)$, $b = 856.2(8)$, $c = 1185(1)$ pm, $\alpha = 90.78(8)^\circ$, $\beta = 111.67(9)^\circ$, $\gamma = 70.66(9)^\circ$; $V = 706(2) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$; 1213 unabhängige Beugungsintensitäten, $R_1 = 0.069$.

V, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 877.4(8)$, $b = 901.8(8)$, $c = 1024(1)$ pm, $\alpha = 95.93(8)^\circ$, $\beta = 99.99(7)^\circ$, $\gamma = 71.77(8)^\circ$, $V = 757(2) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$; 1237 unabhängige



(IV, X = O)

(V, X = S)

Beugungsintensitäten; $R_1 = 0.076$. Beide Verbindungen sind quasi-oktaedrisch gebaut.

In beiden Molekülen ist die NCX-Gruppierung eindeutig über das Stickstoffatom gebunden. Die NCX-Gruppen sind in sich annähernd linear; gegenüber der C(Carben)—N-Achse sind sie jedoch deutlich abgewinkelt (IV: 137° , V: 150°). Die Cr—C(Carben)-Abstände liegen mit 212(1) pm für IV und 211(1) pm für V am langen Ende der bisher für Chrom—Carben-Bindungen beobachteten Abstandsskala (200—215 pm) [8].

Experimentelles

Alle Arbeiten sind unter N_2 mit getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. Zur Kristallstrukturanalyse wurden die Daten auf einem Vierkreisdiffraktometer (SYNTEX-P2₁) gesammelt und nach konventionellen Verfahren mit einem Strukturlösungs-System (SYNTEX-XTL) verarbeitet.

(1) *Pentacarbonyl-diäthylaminobromcarben-chrom*

Zu 1.82 g (5 mmol) $[(CO)_5CrCN(C_2H_5)_2][BF_4]$, gelöst in 50 ml CH_2Cl_2 und 50 ml THF, gibt man bei $-78^\circ C$ 1.54 g (10 mmol) $[NMe_4]Br$. Beim Erwärmen auf $-40^\circ C$ färbt sich die anfangs rote Lösung gelb. Nach 5 Stunden wird das Lösungsmittelgemisch am Hochvak. abgezogen und der Carbenkomplex aus dem Rückstand mit 100 ml Äther extrahiert. Nach Abziehen des Äthers wird der Vorgang mit 30 ml Lösungsmittel wiederholt, man zieht ab und kristallisiert aus Äther/Pentan um. Hellgelbe Kristalle. (Gef.: C, 33.44; H, 2.91; N, 4.00; O, 22.70; Cr, 15.11. $C_{10}H_{10}BrNO_5Cr$ ber.: C, 33.73; H, 2.83; N, 3.93; O, 22.46; Cr, 14.60%; Mol.-Gew. 356.09).

(2) *Pentacarbonyl-diäthylaminojodcarben-chrom*

Darstellung analog 1 mit 1.82 g (5 mmol) $[(CO)_5CrCN(C_2H_5)_2][BF_4]$ und 2.01 g (10 mmol) $[NMe_4]J$. Temperatur $-60^\circ C$, Reaktionszeit 50 Stunden. (Gef.: C, 30.05; H, 3.21. $C_{10}H_{10}JNO_5Cr$ ber.: C, 29.80; H, 2.50%; Mol.-Gew. 403.09).

(3) *trans-Jodo-tetracarbonyl-diäthylaminocarbin-chrom*

1.6 g (5 mmol) $(CO)_5CrC(OC_2H_5)N(C_2H_5)_2$ in 40 ml CH_2Cl_2 werden bei $0^\circ C$ unter Rühren mit 1.96 g (5 mmol) BJ_3 versetzt. Nach 30 min. wird bei $-20^\circ C$ zur Trockene abgezogen und der braune Rückstand zur Entfernung von unumgesetztem BJ_3 mehrmals mit Pentan gewaschen. Zur Feinreinigung wird mit CH_2Cl_2 /Pentan (1/3) bei $-20^\circ C$ an Kieselgel chromatographiert. Der Komplex wird mit Äther eluiert, zur Trockne gebracht und anschliessend aus Äther/Pentan umkristallisiert. Orange Kristalle. Fp. $55^\circ C$. Ausbeute: 1.12 g entspr. ca 80% bez. auf $(CO)_5CrC(OC_2H_5)N(C_2H_5)_2$. (Gef.: C, 28.93; H, 2.68; J, 33.65; N, 3.51; O, 17.20; Cr, 13.86. $C_9H_{10}JNO_4Cr$ ber.: C, 28.82; H, 2.68; J, 33.83; N, 3.73; O, 17.06; Cr, 13.86%; Mol.-Gew. 375.08).

(4) *Pentacarbonyl-diäthylaminoisocyanatcarben-chrom*

Zu 1.47 g (4.10 mmol) I, gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 und 30 ml Aceton, gibt man 1.62 g (20 mmol) $KOCN$. Beim Erwärmen auf $-20^\circ C$ färbt sich die anfangs tiefrote Lösung orange-rot. Nach 4 h wird das Lösungsmittelgemisch am Hochvak.

abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit CH_2Cl_2 an Kieselgel bei -20°C chromatographiert. Man eluiert eine orange-gelbe Zone, die den gesuchten Komplex enthält. Nach dem Einengen wird die Verbindung aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle. Fp. -70°C . Ausbeute: 500 mg entspr. ca 35% bez. auf I. (Gef.: C, 41.85; H, 3.27; N, 8.69; O, 29.90; Cr, 16.36; $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cr}$ ber.: C, 41.52; H, 3.17; N, 8.80; O, 30.17; Cr, 16.34; Mol.-Gew. 318.21).

(5) Pentacarbonyl-diäthylaminoisothiocyanatcarben-chrom

1 g (2.8 mmol) I, gelöst in 35 ml CH_2Cl_2 , wird mit 0.2 g (3 mmol) LiSCN versetzt und bei 0°C eine Stunde gerührt. Danach wird die Lösung am Hochvak. eingengt und bei 0°C an Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Pentan (1/5) chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 eluiert man eine intensiv gelb gefärbte Zone. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Gelbe Kristalle. Fp. 86°C , Ausbeute: 775 mg entspr. ca. 83% bez. auf I. (Gef.: C, 39.56; H, 3.02; N, 8.48; O, 23.70; S, 9.80; Cr, 15.54. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{SCr}$ ber.: C, 39.53; H, 3.02; N, 8.38; O, 23.93; S, 9.59; Cr, 15.56%; Mol.-Gew. 332.27).

Literatur

- 1 E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, Chem. Ber., im Erscheinen.
- 2 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, J. Organometal. Chem., 107 (1976) C23.
- 3 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, Angew. Chem., 88 (1976) 646; Angew. Chem. Int. Ed., 15 (1976) 616.
- 4 E.O. Fischer, G. Huttner, W. Kleine und A. Frank, Angew. Chem., 87 (1975) 781; Angew. Chem. Int. Ed., 14 (1975) 760.
- 5 E.O. Fischer und H.J. Kollmeier, Angew. Chem., 82 (1970) 325; Angew. Chem. Int. Ed., 9 (1970) 309.
- 6 E. Moser und E.O. Fischer, J. Organometal. Chem., 13 (1968) 387; E.O. Fischer, F.R. Kreissl, E. Winkler und C.G. Kreiter, Chem. Ber., 105 (1972) 588.
- 7 C.G. Kreiter und V. Formáček, Angew. Chem., 94 (1972) 155; Angew. Chem. Int. Ed., 11 (1972) 141.
- 8 G. Huttner und H. Lorenz, Chem. Ber., 108 (1975) 1864 und die dort zitierte Literatur.
- 9 S. Sekino und T. Nishikawa, J. Phys. Soc. (Japan), 12 (1957) 43.
- 10 T. Ukaji, Bull. Chem. Soc. (Japan), 30 (1957) 737.