

ÜBERGANGSMETALL—FULVEN-KOMPLEXE

VII *. TRICARBONYL(FULVEN)—METALL-KOMPLEXE DER SECHSTEN NEBENGRUPPE

FRANK EDELMANN und ULRICH BEHRENS

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D 2000 Hamburg 13 (BRD)

(Eingegangen den 12. Januar 1977)

Summary

A universal method for synthesizing tricarbonyl(fulvene)metal complexes of Group VIa is described. The compounds are formed by reaction of the fulvenes with the tris(acetonitril) complexes, $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), and they have been characterized spectroscopically. The tricarbonyl(fulvene)-chromium compounds react with alkyllithium to form anions of substituted cyclopentadienyl complexes.

Zusammenfassung

Eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Tricarbonyl(fulven)—Metall-Komplexen der VI. Nebengruppe wird beschrieben. Die Verbindungen entstehen durch Reaktion der Fulvene mit den Tris(acetonitril)-Komplexen, $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Sie wurden spektroskopisch charakterisiert. Die Tricarbonyl(fulven)—Chrom-Verbindungen reagieren mit Alkyllithium, wobei Anionen von substituierten Cyclopentadienyl-Komplexen gebildet werden.

Einleitung

Bei der direkten Umsetzung der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram mit 6-alkyl- und 6-aryl-substituierten Pentafulvenen entstehen in den meisten Fällen substituierte, dimere Cyclopentadienylkomplexe [2,3]. Nur bei Verwendung von Fulvenen mit der elektronenliefernden Dimethylaminogruppe können die gewünschten monomeren Tricarbonyl(fulven)-Komplexe isoliert werden [4,5]. Als einzig weitere monomere Verbindung wurde bisher nur Tri-

* VI. Mitteilung s. Lit. 1.

carbonyl(diphenylfulven)chrom beschrieben [6,7]. Die Struktur dieses Komplexes wurde röntgenographisch ermittelt [8].

In der Umsetzung der Tris(acetonitril)tricarbonyl-Komplexe mit Fulvenen fanden wir nun ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung der Tricarbonyl(fulven)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram. Im einzelnen wurden Reaktionen mit Dimethylfulven (I), Diethylfulven (II), Dicyclopropylfulven (III), Diphenylfulven (IV) und Tetraphenylfulven (V) durchgeführt. Auch vom Diphenylazafulven liessen sich analoge Verbindungen erhalten [9].

Ergebnisse und Diskussion

Bis auf V reagieren alle untersuchten Fulvene schon bei Raumtemperatur in THF mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$. Eine Umsetzung mit Tetraphenylfulven konnte nur durch längeres Kochen in Acetonitril erreicht werden. Die Verwendung von $(\text{DMF})_3\text{W}(\text{CO})_3$ als Carbonylkomponente ergab vergleichbare Ausbeuten, dagegen erwiesen sich die Komplexe $(\text{Pyridin})_3\text{M}(\text{CO})_3$ als weniger geeignet, da sie erst bei höheren Temperaturen langsam reagieren. Massenspektren und kryoskopische Messungen zeigen, dass alle dargestellten Komplexe monomer vorliegen.

Die gut kristallisierenden Chromkomplexe sind mit Ausnahme des hellroten (V) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ schwarzbraun gefärbt. Dagegen zeigen die Molybdänverbindungen eine dunkelviolette Färbung, während die Wolframkomplexe deutlich heller violett sind. Die aus Dialkylfulvenen erhaltenen Komplexe sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die phenylsubstituierten Verbindungen lösen sich in unpolaren Lösungsmitteln nur wenig. Die Dialkylfulvenkomplexe sind besonders in Lösung stark luftempfindlich. Das flüssige (II) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ist auch unter Luftausschluss nur wenige Tage haltbar. Auch bei tieferen Temperaturen entsteht als Zersetzungsprodukt eine extrem luftempfindliche dunkelgrüne Substanz, bei der es sich vermutlich um ein Derivat des dimeren Tricarbonylcyclopentadienyl-chrom handelt. Allgemein kann man feststellen, dass die Stabilität der Komplexe mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms abnimmt. So liess sich als einziger monomerer Wolframkomplex nur das (IV) $\text{W}(\text{CO})_3$ isolieren, das sich in Lösung schnell zersetzt. Ein (I) $\text{W}(\text{CO})_3$ liess sich beispielsweise nicht erhalten. Stattdessen wurde bei der Umsetzung ein Gemisch zweier säulenchromatographisch nicht trennbarer Substanzen isoliert, bei denen es sich nach NMR-Untersuchungen um dimere Cyclopentadienyl-wolfram-Komplexe handelt.

(a) Spektroskopische Untersuchungen

Einzelheiten der NMR-Spektren sind in Tabelle 1 aufgeführt. Alle Spektren (bis auf das von (V) $\text{Cr}(\text{CO})_3$) zeigen zwei scheinbare Triplets gleicher Intensität, die auf das $AA'XX'$ -System der vier Protonen des Fulvenrings zurückzuführen sind. Die deutliche Hochfeldverschiebung gegenüber dem nicht komplexierten Fulven beweist die Koordination des Metalls über den Fünfring, auch im Falle der phenylsubstituierten Fulvene (Fig. 1).

Die übrigen auftretenden Resonanzen rühren von den jeweiligen Substituenten des Fulvens her. Hierbei zeigen z.B. (I) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ und (I) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ für die Methylgruppen jeweils nur ein Singulett, was die Annahme einer Spiegelebene

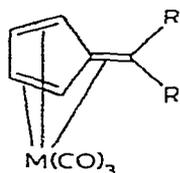


Fig. 1. Schematische Darstellung der (Fulven) $M(CO)_3$ -Komplexe ($M = Cr, Mo, W$).

im Molekül nahelegt. Denkbar ist auch, dass durch einen schnellen Positionenwechsel der $M(CO)_3$ -Gruppe in zeitlichen Mittel eine Spiegelebene vorgetäuscht wird. Analoge Verhältnisse lassen sich im Spektrum von $(V)Cr(CO)_3$ beobachten, das für die beiden Methylenprotonen ebenfalls nur ein Singulett zeigt. Auch bei dieser Verbindungen ist somit eine Koordination der $Cr(CO)_3$ -Gruppe über einen der Phenylringe ausgeschlossen, da dann zwei Resonanzen für die Methylenprotonen im Spektrum erscheinen müssten.

In den IR-Spektren (Tab. 3) beobachtet man für die CO-Streckschwingung meist drei Banden (in KBr), so dass man annehmen muss, dass keine C_{3v} -Symmetrie mehr vorhanden ist. Dieser Befund wird durch die röntgenographische Untersuchung des $(IV)Cr(CO)_3$ [8] bestätigt. Bei diesem Molekül liessen sich starke Abweichungen von der C_{3v} -Symmetrie der $Cr(CO)_3$ -Gruppe feststellen.

Die Massenspektren der erhaltenen Verbindungen zeigen jeweils den Molekülpeak des monomeren Komplexes und Fragmente, die durch sukzessive Abspaltung von drei CO-Gruppen entstehen. Auch tritt in allen Spektren ein starker Peak auf, der dem freien Liganden zuzuordnen ist.

(b) Umsetzung mit Alkyllithium

Tricarbonyl(diphenylfulven)-chrom lässt sich, wie Fischer et al. [7] fanden, mit $NaBH_4$ zum Anion $[(C_5H_4CHPh_2)Cr(CO)_3]^-$ reduzieren, das als schwerlösliches Thalliumsalz isoliert wurde. Die Protonierung mit Ameisensäure

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE (FULVEN) $M(CO)_3$

90 MHz, chem. Verschiebung δ in ppm, t = Triplett, s = Singulett, q = Quartett, m = Multiplett; Beim Lsgm. C_6D_6 diente TMS als Standard, bei $CDCl_3$ HMDS

| Verbindung | Ringprotonen | Substituenten | Lsgm. |
|-------------------|----------------|--|----------|
| (I) $Cr(CO)_3$ | 4.67 t; 3.98 t | 1.47 s (CH_3) | C_6D_6 |
| (II) $Cr(CO)_3^a$ | 4.68 t; 3.98 t | 1.03 t (CH_3) 2.16 q (CH_2) | C_6D_6 |
| (III) $Cr(CO)_3$ | 4.79 t; 4.44 t | 1.24–0.93 m (CH) 0.74–0.25 m (CH_2) | C_6D_6 |
| (IV) $Cr(CO)_3$ | 4.60 t; 4.18 t | 7.40–6.91 m (C_6H_5) | C_6D_6 |
| (V) $Cr(CO)_3$ | | 7.23–6.99 m (C_6H_5) 4.41 s ($=CH_2$) | $CDCl_3$ |
| (I) $Mo(CO)_3^a$ | 4.88 t; 4.41 t | 1.44 s (CH_3) | C_6D_6 |
| (III) $Mo(CO)_3$ | 5.74 t; 5.23 t | 1.21–0.97 m (CH) 0.56–0.20 m (CH_2) | $CDCl_3$ |
| (IV) $Mo(CO)_3$ | 4.77 t; 4.53 t | 7.39–6.93 m (C_6H_5) | C_6D_6 |
| (IV) $W(CO)_3$ | 5.60 t; 5.05 t | 7.54–7.13 m (C_6H_5) | $CDCl_3$ |

^a Verunreinigt.

TABELLE 2

CO-STRECKSCHWINGUNGEN DER KOMPLEXE (FULVEN)M(CO)₃ (KBr, Frequenzen in cm⁻¹)

| Verbindung | $\nu(\text{CO})$ | | |
|--------------------------------------|------------------|------|------|
| (I)Cr(CO) ₃ | 1975 | 1908 | 1880 |
| (II)Cr(CO) ₃ ^a | 1989 | | 1898 |
| (III)Cr(CO) ₃ | 1954 | 1894 | 1863 |
| (IV)Cr(CO) ₃ | 1971 | 1907 | 1886 |
| (V)Cr(CO) ₃ | 1984 | 1919 | 1890 |
| (I)Mo(CO) ₃ ^a | 1981 | 1909 | 1875 |
| (III)Mo(CO) ₃ | 1950 | | 1895 |
| (IV)Mo(CO) ₃ | 1974 | 1901 | 1885 |
| (IV)W(CO) ₃ | 1969 | 1882 | 1874 |

^a Verunreinigt.

führte zum nicht isolierbaren Hydrid, aus dem durch thermischen Zersetzung grünes, dimeres [(C₅H₄CHPh₂)Cr(CO)₃]₂ erhalten wurde.

Analoge Verhältnisse fanden wir bei der Umsetzung der Chromverbindungen mit Alkylolithium. Bei Zugabe der Lithiumverbindung zu einer ätherischen Lösung der Fulvenkomplexe entstehen gelbe bis gelbbraune Lösungen der Lithiumsalze. Die Lösungen sind extrem luftempfindlich und färben sich durch Sauerstoffspuren dunkelrot. Abdampfen des Ethers hinterlässt ölige Produkte, die sich leicht in Wasser lösen. Aus den filtrierten Lösungen lassen sich die komplexen Anionen quantitativ als Tetraalkylammoniumsalze ausfällen, die aus Methylenchlorid/Ether umkristallisierbar sind.

Im IR-Spektrum (in KBr) der Salze beobachtet man für die CO-Streckschwingung zwei Banden bei etwa 1890 (A₁) und 1770 (E) cm⁻¹. Im gleichen Bereich wurden auch beim [(C₅H₄CHPh₂)Cr(CO)₃]⁻ die entsprechenden $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachtet [7]. Es erfolgt also eine Addition des Alkylanions am exocyclischen C-Atom des Fulvens, so dass Derivate des C₅H₅Cr(CO)₃⁻-Anions entstehen.

Wie schon beim Reduktionsprodukt des Tricarbonyl(diphenylfulven)-chroms beobachtet wurde [7], gelang es auch in diesen Fällen nicht, die entsprechenden Hydride zu isolieren. Bei der Protonierung mit Essigsäure entstanden zwar gelbbraune Niederschläge, die sich mit Ether extrahieren liessen. Beim Versuch, die Verbindungen zu sublimieren, können jedoch nur die Kristalle der dimeren Cyclopentadienyl-Komplexe erhalten werden.

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (N₂) in getrockneten und N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Fulvene erfolgte nach bekannten Literaturvorschriften (Dimethylfulven [10], Diethylfulven [11], Dicyclopropylfulven [12,13], Diphenylfulven [10], Tetraphenylfulven [14]), ebenso die Darstellung von (CH₃CN)₃Cr(CO)₃, (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ und (CH₃CN)₃W(CO)₃ [15].

(a) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Fulvenkomplexe (ohne (V)Cr(CO)₃)

10 mmol (CH₃CN)₃M(CO)₃ werden in 100 ml THF suspendiert und unter

Rühren mit einem ca. dreifachen Überschuss des Fulvens versetzt. Diphenylfulven wurde in äquimolarer Menge umgesetzt, da es nur schwer von den Reaktionsprodukten abgetrennt werden kann. Nach kurzer Zeit tritt eine schwarzbraune Färbung auf. Man rührt bei Raumtemperatur über Nacht. Im Falle des Diphenylfulvens wird anschliessend noch eine Stunde auf 50°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und überschüssiges Dialkylfulven im Hochvakuum möglichst vollständig entfernt. Die erhaltenen rohen Komplexe werden mit den nachfolgend angegebenen Lösungsmitteln extrahiert und umkristallisiert.

(b) (I)Cr(CO)₃

Man extrahiert mit Hexan und kristallisiert aus 10 ml Ether um. Dicke schwarze Kristalle. Fp. 92°C (Zers.). Gef.: C, 54.12; H, 4.33; Cr, 21.41; Mol.-Gew. (massenspektr.): 242. C₁₁H₁₀CrO₃ ber.: C, 54.55; H, 4.16; Cr, 21.47%. Mol.-Gew.: 242.20.

(c) (II)Cr(CO)₃

Es wird in 50 ml Hexan aufgenommen, über eine mit Kieselgel beschichtete G4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel vorsichtig im Hochvakuum abgezogen. Schwarzbraunes Öl. Zersetzt sich auch unter Schutzgas und beim Aufbewahren in der Tiefkühltruhe. Elementaranalyse und Massenspektrum liessen sich wegen der grossen Empfindlichkeit der Substanz nicht erhalten. Gef.: Cr, 19.92. C₁₃H₁₄CrO₃ ber.: Cr, 19.24%; Mol.-Gew.: 270.25.

(d) (III)Cr(CO)₃

Das Rohprodukt wird zweimal aus 70 ml warmem Hexan umkristallisiert. Grosse, glänzende, schwarze Kristalle. Fp. 97°C. Gef.: C, 60.33; H, 4.94; Cr, 17.78; Mol.-Gew. (massenspektr.): 294; (kryoskopisch in Benzol): 315. C₁₅H₁₄CrO₃ ber.: C, 61.22; H, 4.80; Cr, 17.67%; Mol.-Gew.: 294.27.

(e) (IV)Cr(CO)₃

Durch Umkristallisieren aus THF wird die Substanz in glänzenden, braunen Nadeln erhalten. Fp. 209°C. Gef.: C, 68.71; H, 3.93; Cr, 13.70; Mol.-Gew.: (massenspektr.): 366. C₂₁H₁₄CrO₃ ber.: C, 68.85; H, 3.85; Cr, 14.19%; Mol.-Gew.: 366.34.

(f) (I)Mo(CO)₃

Der nach Abdampfen des THF erhaltene ölige Rückstand erstarrt nach kurzer Zeit zu langen, dunkelroten Kristallen, die aus wenig Hexan umkristallisiert werden. Fast schwarze, haufenförmig verwachsene Kristalle. Zers.-Pkt. um 130°C. (Nach dem NMR-Spektrum ist die Substanz mit dimeren Verbindungen verunreinigt.) Gef.: C, 45.81; H, 3.90; Mo, 32.97; Mol.-Gew. (massenspektr., bez. auf ⁹⁶Mo): 286. C₁₁H₁₀MoO₃ ber.: C, 46.17; H, 3.52; Mo, 33.53%; Mol.-Gew.: 286.14.

(g) (III)Mo(CO)₃

Das erhaltene braune Öl wird mit 60 ml Hexan versetzt, wobei der gesuchte Komplex als voluminöser Niederschlag ausfällt. Feine verfilzte Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 180°C ohne zu schmelzen. Gef.: C, 53.03; H, 4.31. C₁₅H₁₄MoO₃ ber.: C, 53.27; H, 4.17%; Mol.-Gew.: 338.21.

(h) (IV)Mo(CO)₃

Das Rohprodukt wird in möglichst wenig THF gelöst, mit dem gleichen Volumen Hexan versetzt, und die Substanz in der Tiefkühltruhe auskristallisiert. Feine, glänzende, tiefviolette Nadeln. Zers.-Pkt. um 180°C. Gef.: C, 61.80; H, 3.50; Mo, 22.86. Mol.-Gew. (Massenspektr.) 410. C₂₁H₁₄MoO₃ ber.: C, 61.48; H, 3.44; Mo, 23.38%; Mol.-Gew.: 410.28.

(i) (IV)W(CO)₃

Die Substanz kristallisiert direkt beim Abkühlen des eingeeengten Reaktionsansatzes aus. Violette Nadeln. Zers.-Pkt. um 215°C. Gef.: C, 50.40; H, 2.83. Mol.-Gew. (massenspektr.): 498. C₂₁H₁₄WO₃ ber.: C, 50.63; H, 2.83; W, 36.90; O, 9.63%; Mol.-Gew.: 498.19.

(j) Darstellung von Tricarbonyl(tetraphenylfulven)-chrom, (V)Cr(CO)₃

1.5 g (V) (3.9 mmol) werden in 350 ml heissem Acetonitril gelöst und zu einer Lösung von 1.0 g (3.9 mmol) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ in 100 ml Acetonitril gegeben. Das Gemisch wird 20 Stunden am Rückfluss gekocht, wobei sich der Ansatz langsam bräunlichrot verfärbt. In der Tiefkühltruhe kristallisiert der orangefarbene Tetraphenylfulven-Komplex aus. Er wird mit Ether und Pentan gewaschen. Orangerotes, feinkristallines Pulver. Fp. 228°C (Zers.). Gef.: C, 76.35; H, 4.36; Cr, 9.80; Mol.-Gew. (massenspektr.): 518. C₃₃H₂₂CrO₃ ber.: C, 76.44; H, 4.28; Cr, 10.03%; Mol.-Gew.: 518.54.

Die Ausbeuten (nicht optimiert) liegen im Bereich von 50–60%.

Literatur

- 1 F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organometal. Chem.*, 131 (1977) 65.
- 2 E.W. Abel, A. Singh und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1321.
- 3 G.R. Knox, J.D. Munro, P.L. Pauson, G.H. Smith und W.E. Watts, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4619.
- 4 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 801.
- 5 R.B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837.
- 6 E.O. Fischer und W. Semmlinger, *Naturwiss.*, 48 (1961) 525.
- 7 R.L. Cooper, E.O. Fischer und W. Semmlinger, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 333.
- 8 V.G. Andrianov, Y.T. Struchkov, V.N. Setkina, V.I. Zdanovich, S.Zh. Zhakaeva und D.N. Kursanov, *Chem. Commun.*, (1975) 117.
- 9 U. Eehrens, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 10 J. Thiele, *Chem. Ber.*, 33 (1900) 666.
- 11 J. Thiele und H. Balhorn, *Ann.*, 348 (1906) 1.
- 12 M. Hanack und H. Eggensperger, *Ann.*, 663 (1963) 31.
- 13 R.C. Kerber und H.G. Linde, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 4321.
- 14 W. Diltthey und P. Huchtemann, *J. Prakt. Chem.*, 154 (1940) 238.
- 15 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433.