

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

CXV*. SYNTHESE VON ZWEIKERNIGEN, GEMISCHTEN HYDROXY-CARBENANHYDRID-KOMPLEXEN DES CHROMS UND WOLFRAMS

ERNST OTTO FISCHER* und WILLI KLEINE

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

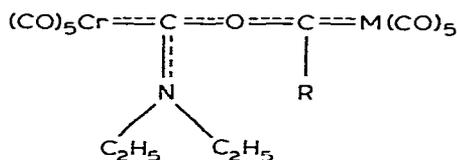
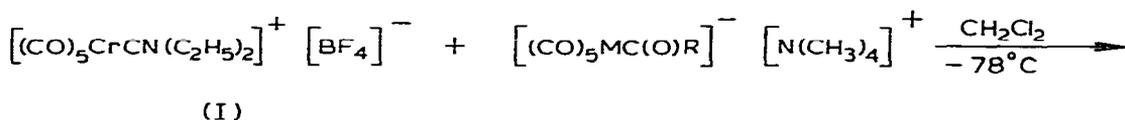
(Eingegangen den 17. Dezember 1980)

Bereits 1971 gelang durch Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{O})(2\text{-furyl})][\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ mit Acetylchlorid die Darstellung von Pentacarbonylacetoxy(2-furyl)carbenchrom [2], einem Carbenkomplex, der als gemischtes Anhydrid von Pentacarbonyl(2-furyl)hydroxycarbenchrom und Essigsäure betrachtet werden kann. Später konnten auch die wesentlich instabileren Pentacarbonyl-acetoxy-phenylcarbenchrom- und -wolfram-Komplexe synthetisiert werden [3]. Zweikernige [Pentacarbonyl-arylhydroxycarbenchrom]-anhydrid-Komplexe liessen sich durch Reaktion von Arylhydroxycarben-Komplexen mit Dicyclohexylcarbodiimid darstellen [4]. Alle diese Verbindungen zeigen vielfältige Reaktionen [2, 4]. Unser Ziel war es diesmal erstmals zweikernige Carbenanhydrid-Komplexe mit verschiedenen Substituenten an den Carbenkohlenstoffatomen und unterschiedlichen Zentralmetallen in den beiden Pentacarbonylresten zu synthetisieren.

Zur Darstellung der neuen Verbindungen wurde eine Lösung von Pentacarbonyl-diethylaminocarbinchrom-tetrafluoroborat [5] bei -78°C langsam mit dem Tetramethylammoniumsalz von $[(\text{CO})_5\text{MC}(\text{O})\text{R}]^-$ -Anion [6, 7], ebenfalls gelöst in CH_2Cl_2 versetzt. Dabei färbte sich die Lösung bei II rot-violett, bei III orange. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgte die Reinigung durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ether/Pentan. Die analysenreinen, feinkristallinen Verbindungen sind diamagnetisch, leicht löslich in polaren Solventien und tiefviolett (II) bzw. orange (III) gefärbt. Die Temperaturempfindlichkeit ist sowohl in Lösung als auch in Substanz sehr ausgeprägt.

Die Komplexe wurden spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert. Die IR-Spektren der Komplexe II und III im $\nu(\text{CO})$ -Bereich in Methylchlorid zeigen 4 bzw. 3 Banden: II (2067w, 2057w, 1973vs, 1930vs cm^{-1}) und III (2079w, 2057w, 1947vs(br) cm^{-1}).

*CXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.



(II, M = Cr, R = *p*-C₆H₄CH₃)

(III, M = W, R = CH₃)

Die ¹H-NMR-Spektren der beiden Carbenanhydrid-Komplexe wurden bei -40°C aufgenommen, wodurch eine Zersetzung weitestgehend vermieden werden konnte. Die Signale befinden sich im erwarteten Bereich und können eindeutig nach ihren Multiplizitäten und relativen Intensitäten zugeordnet werden. Die NCH₂*E*- und die NCH₂*Z*-Gruppen lassen sich bei II, im Gegensatz zu III, nicht unterscheiden. Auch bei Variation der Messbedingungen (Temperatur, Solvens) erscheinen beide NCH₂-Signale stets als breites Multiplett.

Ein ¹³C-NMR-Spektrum konnte nur von Verbindung II aufgenommen werden, da III wegen zu geringer Löslichkeit kein auswertbares Spektrum lieferte. Der Komplex II zeigt im ¹³C-NMR-Spektrum 13 Signale, die in Tabelle 2 zugeordnet sind. Im Gegensatz zum symmetrischen Anhydridkomplex [(CO)₅CrCC₆H₅]₂O liegt bei II eine unterschiedliche Verschiebung für die C_{Carben}-Atome und die Kohlenstoffatome der CO-Liganden vor. Das Signal des mit der Diethylamino-gruppe substituierten Carbenkohlenstoffatoms in II wird gegenüber (CO)₅CrC(OC₂H₅)N(C₂H₅)₂ [8] stark zu tieferem Feld verschoben. Der (CO)₅CrC(O)C₆H₄CH₃-Rest muss demnach einen kräftigen elektronenziehenden Effekt ausüben. Das andere C_{Carben}-Signal liegt dagegen, wie alle übrigen Signale, im üblichen Bereich.

Mit der Darstellung der Verbindungen II und III wird ein Syntheseprinzip für bisher noch nicht bekannte zweikernige, gemischte Carbenanhydridkomplexe gezeigt. Weitere Untersuchungen, wie etwa an den symmetrischen Carbenanhydrid-Komplexen [4], wurden bisher noch nicht vorgenommen.

TABELLE 1

¹H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE II UND III IN CD₂Cl₂ BEI -40°C; δ-WERTE IN ppm; INTENSITÄTEN UND MULTIPLIZITÄTEN IN ()

	Ar-H	NCH ₂ <i>E,Z</i>	Ar-CH ₃	NCH ₂ CH ₃ <i>E,Z</i>
II	7.37 (4,s)	3.97 (4,m)	2.43 (3,s)	1.49 (3,t) 1.37 (3,t)
	NCH ₂ <i>E</i>	NCH ₂ <i>Z</i>	C-CH ₃	NCH ₂ CH ₃ <i>E,Z</i>
III	4.23 (2,q)	3.37 (2,q)	2.94 (3,s)	1.45 (3,t) 1.33 (3,t)

TABELLE 2

^{13}C -NMR-SPEKTRUM DES KOMPLEXES II IN CD_2Cl_2 BEI -40°C ; VERSCHIEBUNGEN IN ppm
RELATIV $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$ ppm

C_{Carben}	CO_{trans}	CO_{cis}	NCH_2E	NCH_2Z	$\text{NCH}_2\text{CH}_3\text{E,Z}$	
$^a 251.1$	221.5	215.7	<i>c</i>	48.3	13.7	
C_{Carben}	CO_{trans}	CO_{cis}	C-1	C-4	C-2,3 C-5,6	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
$^b 341.6$	225.9	216.4	149.7	144.7	129.1 126.4	21.6

a $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. b $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. c Signal liegt unter dem Methylenchloridpentett.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und stickstoffgesättigt.

[Pentacarbonyl-diethylaminohydroxycarben-chrom-pentacarbonyltolyhydroxycarben-chrom] anhydrid (II)

480 mg (1.32 mmol) $[(\text{CO})_5\text{CrCN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+ [\text{BF}_4]^-$ (I), gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 , werden bei -78°C unter Rühren langsam mit einer Lösung von 508 mg (1.2 mmol) $[(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^- [\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ in 40 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach der vollständigen Zugabe wird auf -50°C erwärmt; dabei färbt sich das Reaktionsgemisch tiefviolett. Nach 2 Stunden wird das Methylenchlorid bei -50°C im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen und von unlöslichem $[\text{N}(\text{CH}_3)_4] [\text{BF}_4]$ abgefrittet. Das Filtrat engt man auf ca. 5 ml ein und frittet nochmals ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird die Verbindung noch mehrmals aus Ether/Pentan umkristallisiert. Die verbleibenden tiefvioletten Kristalle wäscht man anschliessend zehnmal mit Pentan von -78°C und trocknet sie dann im Hochvakuum. Ausbeute 706 mg (91% bez. auf I). (Gef.: C, 46.86; H, 3.33; Cr, 17.11; N, 2.71; O, 29.80. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_{11}\text{Cr}_2$ ber.: C, 47.03; H, 2.92; Cr, 17.70; N, 2.38; O, 29.96%. Mol.-Gew. 587.38).

[Pentacarbonyl-diethylaminohydroxycarben-chrom-pentacarbonylmethylhydroxycarben-wolfram] anhydrid (III)

726 mg (2.0 mmol) $[(\text{CO})_5\text{CrCN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+ [\text{BF}_4]^-$ (I), gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 , werden bei -78°C langsam mit einer Lösung von 900 mg (2.0 mmol) $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{O})\text{CH}_3]^- [\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ in 70 ml CH_2Cl_2 versetzt. Beim Erwärmen auf -50°C färbt sich das Reaktionsgemisch orange. Die Aufarbeitung erfolgt analog II. Orange Kristalle. Ausbeute 1.13 g (88% bez. auf I). (Gef.: C, 31.75; H, 2.23; Cr, 7.82; N, 2.21; O, 26.80; W, 29.19. $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_{11}\text{CrW}$ ber.: C, 31.75; H, 2.04; Cr, 8.08; N, 2.18; O, 27.36; W, 28.59%. Mol.-Gew. 643.14).

Literatur

- 1 E.C. Fischer, R.B.A. Pardy und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 181 (1979) 37.
- 2 J.A. Connor und E.M. Jones, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3368.
- 3 E.O. Fischer, T. Selmayr und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2947.
- 4 E.O. Fischer, K. Weiss und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3554.
- 5 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 616.
- 6 T. Selmayr, Dissertation TU München 1976.
- 7 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580.
- 8 E.O. Fischer und H.J. Kollmeier, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 309.