

ÜBERGANGSMETALL-CARBIN-KOMPLEXE

LXXV *. SYNTHESE NEUER HALOGENVERBRÜCKTER ZWEIKERNIGER CARBINKOMPLEXE VON CHROM UND WOLFRAM

ERNST OTTO FISCHER* und JÜRGEN KARL ROMAN WANNER

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

(Eingegangen den 10. Februar 1983)

Summary

Irradiation of hexacarbonyl chromium in dichloromethane at low temperature yields an intensely yellow solution, in which the presence of " $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ " is supposed. After addition of carbyne complexes of chromium or tungsten to these solutions the new halogen-bridged dinuclear carbyne complexes (I–V) can be isolated. They are readily cleaved, even by weak donors, to form the corresponding carbyne complex and the pentacarbonyl derivative of the donor.

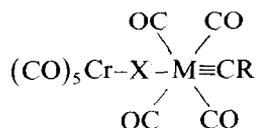
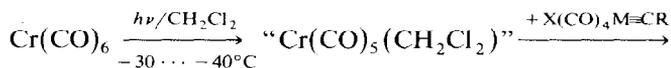
Zusammenfassung

Bei der Bestrahlung von Hexacarbonylchrom in Dichlormethan bei tiefer Temperatur erhält man eine intensiv gelbe Lösung, in der das Vorliegen von " $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ " vermutet wird. Nach Zugabe von Carbinkomplexen des Chroms und Wolframs lassen sich aus diesen Lösungen die neuen halogenverbrückten zweikernigen Carbinkomplexe (I–V) isolieren. Sie werden selbst von schwachen Donoren gespalten, wobei sich der entsprechende Carbinkomplex und das Pentacarbonylderivat des Donors bilden.

Bei der Darstellung von *trans*-Bromotetracarbonyl(cyclopropylcarbin)chrom nach dem üblichen Verfahren durch Umsetzung von Bortribromid mit dem entsprechenden Cyclopropylcarben-Komplex war neben dem gewünschten Produkt noch die Bildung eines halogenverbrückten Komplexes beobachtet und dessen Struktur als *trans*-(μ -Bromopentacarbonylchrom)-tetracarbonyl(cyclopropylcarbin)chrom aufge-

* LXXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

klärt worden [2]. Wir fanden inzwischen in der Umsetzung einer bestrahlten Lösung von Hexacarbonylchrom mit neutralen Carbinkomplexen des Typs $X(\text{CO})_4\text{MCR}$ einen einfacheren Weg zu weiteren neuen *trans*-(μ -Halogenopentacarbonylchrom)-tetracarbonyl(alkyl,arylcarbin)chrom bzw. -wolfram-Komplexen (I–V).



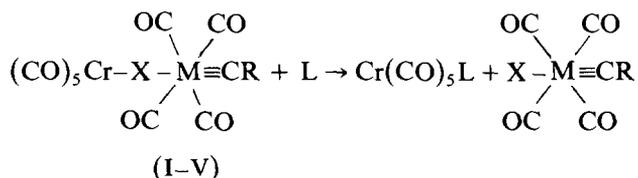
	X	M	R
(I)	Cl	Cr	C_6H_5
(II)	Br	Cr	C_6H_5
(III)	I	Cr	C_6H_5
(IV)	Br	Cr	CH_3
(V)	Br	W	C_6H_5

Präparative Ergebnisse

Bestrahlt man eine Lösung von Hexacarbonylchrom in Dichlormethan bei -30 bis -40°C unter Durchleiten von Stickstoff, so färbt sich die Lösung innerhalb kurzer Zeit tief gelb [3–5]. Nach längerer Bestrahlung fällt aus dieser Lösung ein gelber, sehr thermolabiler Feststoff aus, der in CH_2Cl_2 unlöslich ist, sich in Aceton zersetzt und mit Donoren die entsprechenden Pentacarbonylderivate bildet. Eine Reinigung und analytische Bestimmung desselben gelang aufgrund der grossen Instabilität bislang noch nicht. Da sich jedoch selbst mit sehr schwachen Donoren wie THF oder Ether daraus die entsprechenden Pentacarbonyl-Komplexe bilden, vermuten wir, dass es sich bei der thermolabilen Substanz um den Methylenechlorid-Komplex $\text{“Cr}(\text{CO})_5(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\text{”}$ handelt [6,7].

Versetzt man dessen gelbe Lösung mit einem Carbinkomplex des Typs $X(\text{CO})_4\text{MCR}$, so tritt ein momentaner Farbumschlag von gelb nach rot ein und nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man die neuen Verbindungen I–V in Form roter Kristalle. An Kieselgel wird das Pentacarbonyl-Fragment aus ihnen bereits abgespalten, daher erfolgt die Reinigung am besten durch mehrmalige Kristallisation aus Dichlormethan.

Die thermolabilen und luftempfindlichen Verbindungen I–V lösen sich relativ gut in Dichlormethan, sind hingegen in unpolaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich. In Donorlösungsmitteln wie Ether oder THF erfolgt rascher Farbumschlag von rot nach gelb, was auf die Abspaltung des Pentacarbonylchrom-Fragments unter Rückbildung des Carbinkomplexes zurückzuführen ist. Ebenso erfolgt Spaltung der Komplexe I–V bei Zugabe von neutralen oder anionischen σ -Donoren, wie z.B. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ oder $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+ \text{Br}^-$.



(L = Et₂O, THF, P(C₆H₅)₃, Br⁻)

Die Abspaltung des Pentacarbonylchrom-Restes ist stets erkenntlich an dem Farbumschlag von rot nach gelb, sie lässt sich leicht IR-spektroskopisch beobachten.

Spektroskopische Untersuchungen

Bei den IR-Messungen im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen werden für die Komplexe (CO)₅CrX(CO)₄MCR (I-V) fünf Banden (2 E und 3 A₁) beobachtet [8]. Die A₁⁽²⁾-Bande des Pentacarbonylchrom-Fragments wird von der intensiven E-Bande der M(CO)₄-Gruppierung nahezu verdeckt, ist jedoch als Schulter noch deutlich zu erkennen. Die A₁⁽¹⁾-Bande des Pentacarbonylchrom-Teils wird beim Übergang von III zu I nach höheren Wellenzahlen verschoben. Grund hierfür ist die bei zunehmender Elektronegativität des Brückenhalogenatoms abnehmende Elektronendichte am Cr-Atom des Pentacarbonyl-Fragments, die zu einer geringeren Rückbindung vom Zentralmetall zu den CO-Liganden führt. Sie wirkt sich besonders auf den, zum Halogenatom *trans*-ständigen CO-Liganden aus. Das führt bei I zu einem Zusammenfallen der A₁⁽¹⁾-Bande mit der E-Bande der M(CO)₅-Einheit.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN VON I-V IM $\nu(\text{CO})$ -BEREICH; LÖSUNGSMITTEL CH₂Cl₂

Komplex	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)			
I	2115w	2050m(sh)	1980vs(sh)	-
II	2117w	2050m(sh)	1980vs	1942m
III	2110w	2046m(sh)	1983vs	1938m
IV	2120w	2050m(sh)	1980vs	1940m
V	2126w	2040m(sh)	1982vs	1942m

TABELLE 2

¹H-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON I-V; LÖSUNGSMITTEL CD₂Cl₂; δ -WERTE IN PPM REL. TMS

Komplex	C ₆ H ₅	CH ₃	Temperatur (°C)
I	7.50(s)		-40
II	7.52(m)		-30
III	7.56(m)		-30
IV		2.56(s)	-40
V	7.43(s)		-30

Nach Zusatz von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zu Lösungen der Verbindungen I–V resultieren die beiden Banden des jeweiligen einkernigen Carbinkomplexes, sowie die drei Banden von $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$ bei 2064m; 1980w und 1940vs cm^{-1} . (vgl. Lit. [9]: 2066m; 1988w und 1942vs cm^{-1}).

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe I–V finden sich die erwarteten Signale, die keine signifikanten Abweichungen von denen der einkernigen Carbinkomplexe aufweisen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und mit getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Für die Bestrahlungen wurde ein Tauschschacht-Reaktor aus Quarzglas und eine 150 W Quecksilber-Hochdruck-Lampe der Firma Original Hanau verwendet.

IR-Spektren: Perkin–Elmer Modell 283 B; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol C 60 HL Gerät.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen I–V

Man löst 880 mg (4 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 350 ml CH_2Cl_2 und bestrahlt die Lösung bei -30 bis -40°C 45 min unter ständigem Durchleiten von Stickstoff. Die so entstandene gelbe Lösung wird mit 4 mmol des entsprechenden Carbinkomplexes versetzt, wobei die Farbe momentan nach rot umschlägt. Man engt bei -30°C auf 50 ml ein und filtriert über eine G3-Fritte. Nach Zusatz von 200 ml Pentan fällt das Produkt nahezu vollständig aus. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der rote Niederschlag getrocknet und anschliessend durch mehrmalige Kristallisation gereinigt. Man erhält die Verbindungen I, II, III und V in Form rubinroter Kristalle und den Komplex IV als orangefarbenen Nadelfilz.

trans-(μ -Chloropentacarbonylchrom)-tetracarbonyl(phenylcarbin)chrom (I).
Ausbeute: 520 mg (27% bez. auf $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$), Zers. 53°C . Gef.: C, 39.81; H, 1.15; Cl, 8.22; Cr, 21.24; O, 29.70. $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{ClCr}_2\text{O}_9$ (480.7) ber.: C, 39.98; H, 1.05; Cl, 7.38; Cr, 21.64; O, 29.96%.

trans-(μ -Bromopentacarbonylchrom)-tetracarbonyl(phenylcarbin)chrom (II).
Ausbeute: 500 mg (24% bez. auf $\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$), Zers. 57°C . Gef.: C, 36.28; H, 1.01; Br, 15.27; Cr, 19.61; O, 27.53. $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{BrCr}_2\text{O}_9$ (525.11) ber.: C, 36.60; H, 0.96; Br, 15.22; Cr, 19.80; O, 27.42%.

trans-(μ -Iodopentacarbonylchrom)-tetracarbonyl(phenylcarbin)chrom (III).
Ausbeute: 870 mg (38% bez. auf $\text{I}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$), Zers. 67°C . Gef.: C, 33.77; H, 1.00; Cr, 18.30; I, 22.28; O, 25.74. $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{Cr}_2\text{IO}_9$ (572.1) ber.: C, 33.59; H, 0.88; Cr, 18.18; I, 22.18; O, 25.17%.

trans-(μ -Bromopentacarbonylchrom)-tetracarbonyl(methylcarbin)chrom (IV).
Ausbeute: 310 mg (17% bez. auf $\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCCH}_3$), Zers. 62°C . Gef.: C, 28.51; H, 0.82; Br, 16.80; Cr, 21.92; O, 31.51; $\text{C}_{11}\text{H}_3\text{BrCr}_2\text{O}_9$ (463.0) ber.: C, 28.53; H, 0.65; Br, 17.26; Cr, 22.46; O, 31.10%.

trans-(μ -Bromopentacarbonylchrom)-tetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram (V).
Ausbeute: 500 mg (19% bez. auf $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$), Zers. 58°C . Gef.: C, 28.90; H, 0.77; Br, 12.38; Cr, 7.44; O, 21.50; W, 28.15. $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{BrCrO}_9\text{W}$ (656.9) ber.: C, 29.25; H, 0.77; Br, 12.16; Cr, 7.91; O, 21.92; W, 27.98%.

Dank

Wir danken Herrn M. Barth und Fräulein U. Graf für die teilweise sehr schwierigen elementaranalytischen Bestimmungen.

Literatur

- 1 A. Fillipou und E.O. Fischer, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 E.O. Fischer, N.H. Tran-Huy und D. Neugebauer, J. Organomet. Chem., 229 (1982) 169.
- 3 D.R. Tyler and D.P. Petrylak, J. Organomet. Chem., 212 (1981) 389.
- 4 M.S. Wrighton, Chem. Rev., 74 (1974) 401.
- 5 W. Strohmeier, Angew. Chem., 76 (1964) 873; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 3 (1964) 730.
- 6 W. Beck und K. Schloter, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1214.
- 7 A.W. Addison and R.D. Gillard, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 2002.
- 8 F.A. Cotton and C.S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 4432.
- 9 T.A. Magee, C.N. Matthews, T.S. Wang and J.H. Wotiz, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 3200.