

Preliminary communication

CARBIN—CARBEN-UMWANDLUNG DURCH PROTONIERUNG

FRITZ R. KREISSEL*, WERNER J. SIEBER und MATHIAS WOLFGRUBER

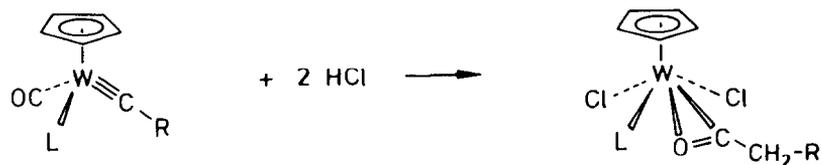
*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
 Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. Mai 1984)

Summary

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(diethylaminocarbyne)tungsten reacts with hydrogen chloride to form an aminocarbene complex.

trans-Halogensubstituierte sowie kationische Carbinkomplexe weisen im Carbinkohlenstoff ein elektrophiles Zentrum auf [1,2]; hingegen fordern Fenske et al. für cyclopentadienylsubstituierte Vertreter eine hohe Ladungsdichte am Carbin-C-Atom [3]. Hinweise auf die Möglichkeit einer Protonierung zeigten sich bei der Behandlung alkyl- bzw. arylsubstituierter Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)carbinkomplexe des Wolframs mit Hexafluorophosphorsäure [4,5]. Wir konnten kürzlich zeigen, dass deren Umsetzung mit etherischer HCl in glatter Reaktion zu einer doppelten Protonierung am Carbinkohlenstoff unter gleichzeitiger CC-Kopplung führt [6]:

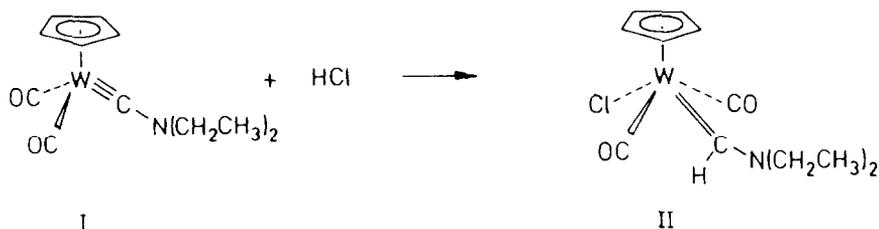


L = CO, P(CH₃)₃

R = alkyl, aryl

Im Gegensatz hierzu lässt sich bei der Reaktion des entsprechenden Diethylaminocarbinkomplexes I eine einfache Protonierung zum Aminocarbenkomplex II beobachten:

Ein vergleichbares Reaktionsverhalten gegenüber protischen Reagenzien zeigen (CO)(Cl)[P(C₆H₅)₃]₂Os≡C—R [7] sowie ein Methylthiocarbinkomplex



ramkomplex [8], wobei im letzten Fall ein kationischer η^2 -Thiocarbenkomplex gebildet wird.

Verbindung II fällt in hohen Ausbeuten in Form diamagnetischer, orange-farbener Kristalle an, welche sich in Dichlormethan ausreichend lösen. Zusammensetzung und Struktur werden durch Elementaranalyse, Infrarot-, Proton-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren gesichert. Die Umwandlung von I in II äussert sich im Infrarotspektrum ($\nu(\text{CO})$ -Bereich, Dichlormethan: 1947 (vs); 1847 cm^{-1} (vs)) lediglich in einer geringfügigen Verschiebung der Metallcarbonylschwingungen nach höheren Frequenzen. Das Protonen-NMR-Spektrum von II (CD_2Cl_2 , δ -Werte relativ CDHCl_2 5.4 ppm; $=\text{C}-\text{H}$ δ 11.57 ppm, s (1); C_5H_5 δ 5.75 ppm, s (5); CH_2 δ 3.77 ppm, q, breit, (4); CH_3 δ 1.45 ppm, t (3)/ δ 1.37 ppm, t (3)) ist mit der Konstitution von II bestens zu vereinbaren. Insbesondere die Tieffeldlage des Carben-H-Signals ist als wertvoller Strukturhinweis anzusehen (zum Vergleich: $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)_2$: $=\text{C}-\text{H}$ δ 11.1 ppm [9]). Als charakteristisches Merkmal von Aminocarbenkomplexen äussert sich die gehinderte Rotation um die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung in einer Verbreiterung des $\text{N}-\text{CH}_2$ - und dem doppelten Auftreten des $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ -Signals [10]. Eine eindrucksvolle Bestätigung des Strukturvorschlags für II findet sich im ^{13}C -NMR-Spektrum (-20°C , CD_2Cl_2 , chem. Verschiebungen relativ CD_2Cl_2 δ 54.2 ppm; $\text{W}-\text{CO}$ δ 247.8/243.9 ppm; $\text{W}=\text{C}$ δ 236.2 ppm, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ 102.6 Hz, $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ 138.5 Hz; C_5H_5 δ 94.9 ppm; CH_2 δ 56.6/52.0 ppm; CH_3 δ 15.1/14.0 ppm). Das Signal bei 236.2 ppm wird aufgrund seiner Dublettaufspaltung ($^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ 138.5 Hz) im gated decoupling Experiment sowie der $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante von 102.6 Hz dem Carbenkohlenstoffatom zugeordnet [11]. Ähnliche Verschiebungswerte fanden wir für das Carben-C-Signal in η^2 -Phosphinocarbenkomplexen [12]. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum treten wegen der magnetischen Nichtäquivalenz (*Z/E*-Isomerie) der *N*-Ethylgruppen hierfür zwei Sätze von Signalen auf. Die massenspektroskopische Untersuchung zeigt beim elektronenstossinduzierten Zerfall vom Molekülion ausgehend die sukzessive Abspaltung beider Carbonylliganden sowie die Eliminierung von HCl unter Bildung des Ausgangscarbin-komplexions mit $m/z = 389$. Den Basispeak des Spektrums bildet $\text{C}_5\text{H}_5\text{WCN}^+$ mit $m/z = 275$.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln (Na/K -, Na/Pb -Legierung, P_4O_{10}) und in gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt.

Dicarbonyl(chloro)(η^5 -cyclopentadienyl)diethylaminocarbenwolfram (II). Eine Lösung von 0.9 g (2.3 mmol) von I wird bei -20°C mit 0.1 ml 3.5 *N* etherischer HCl versetzt, wobei die gelbe Farbe der Lösung rasch nach Orange

umschlägt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Chlorwasserstoffs im Hochvakuum wird das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen, anschliessend mit Pentan ausgefällt und mehrmals mit Pentan gewaschen. Trocknen im Hochvakuum liefert II in Form eines orangefarbenen Pulvers. Ausbeute: 0.94 g (96% bez. auf I). Gef.: C, 34.28; H, 3.71; Mol.Gew. 425 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{35}Cl und ^{184}W). $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ClNO}_2\text{W}$ (425.6) ber.: C, 33.87; H, 3.79%.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. H.G. Alt, Universität Bayreuth, für die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, U. Schubert und H. Fischer, *Pure and Appl. Chem.*, **50** (1978) 857.
- 2 F.R. Kreissl, W. Uedelhoven und G. Kreis, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 805.
- 3 N.M. Kostic und R.F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 4677.
- 4 M. Wolfgruber, Diplomarbeit, Techn. Universität München, 1981.
- 5 J.C. Jeffery, J.C.V. Laurie, I. Moore und F.G.A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, **258** (1983) C37.
- 6 F.R. Kreissl, W.J. Sieber, M. Wolfgruber und J. Riede, *Angew. Chem.*, im Erscheinen.
- 7 G.R. Clark, K. Marsden, W.R. Roper und L.J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 6570.
- 8 H.P. Kim, S. Kim, R.A. Jacobson und R.J. Angelici, 187th National Meeting of the American Chemical Society, St. Louis, 1974.
- 9 B. Cetinkaya, M.F. Lappert und K. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 851.
- 10 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **15** (1968) 147.
- 11 F.H. Köhler, H.J. Kalder und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **113** (1976) 11.
- 12 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber und W.J. Sieber, *J. Organomet. Chem.*, im Erscheinen.