

Preliminary communication

STABILE ACETYLEN-CARBEN-KOMPLEXE DES WOLFRAMS

HELMUT G. ALT

*Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30,
 D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 7. September 1983)

Summary

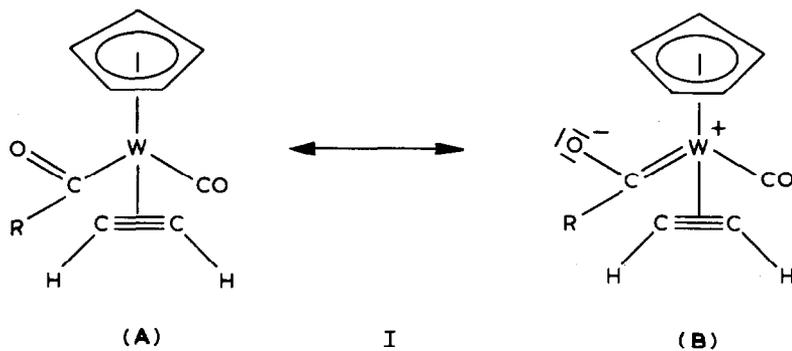
Alkylation of the acetyleneacyl complexes $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)(COR)$ (I) (R = alkyl) with $(OEt_3)BF_4$ leads to the first cationic acetylenecarbene complexes $\{C_5H_5W(CO)(C_2H_2)[C(ROEt)]\}BF_4$ (II). II, R = Me is characterized by IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR, and mass spectrometry.

Alkincarbenkomplexe werden als reaktive Zwischenverbindungen beim Aufbau von Aromaten aus Fischer'schen Carbenkomplexen und Acetylenen [1] sowie bei der durch Carbenkomplexe induzierten Acetylenpolymerisation angesehen [2]. Bis heute konnte jedoch noch kein stabiler Vertreter dieser Verbindungsklasse eindeutig charakterisiert werden [3, 4].

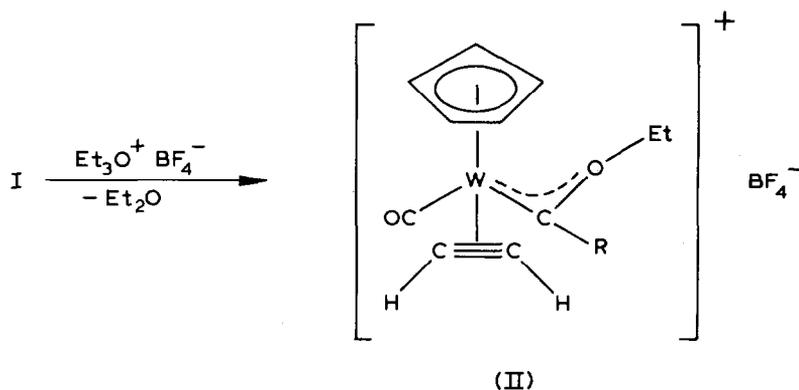
Die photoinduzierte Umsetzung der Wolfram-alkyl-Komplexe $C_5H_5W(CO)_3R$ (R = Me, Et, n-Pr, n-Bu) mit Acetylen in Pentanlösung führt unter CO-Abspaltung zu Acetylen-acyl-Wolframverbindungen der Zusammensetzung $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)(COR)$ (I) [5]. Spektroskopische Besonderheiten dieser Komplexe (z.B. R = Me: IR: $\nu(C\equiv O)$ 1938 cm^{-1} , $\nu(C=O)$ 1588 cm^{-1} (in THF); ^{13}C -NMR: $\delta(W-C=O)$ 263.8 ppm , $^1J(W,C)$ 129 Hz , $^2J(W,C)$ 21.5 Hz) lassen aufgrund von spektroskopischem Vergleichsmaterial [6] vermuten, dass die Betainform B das Molekül am besten beschreibt; das Alkin fungiert in I formal als Vierelektronenligand.

Es gelang nun durch Alkylierung mit $(Et_3O)BF_4$ den Komplex I in der Grenzstruktur B zu fixieren, wobei stabile kationische Alkin-carben-Komplexe des Typs II erhalten werden.

Die Zusammensetzung des Verbindungstyps II ergibt sich zweifelsfrei aus den 1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und IR-Spektren, weil alle vier Liganden eindeutige Aussagen über die Natur ihrer Bindung an das chirale Metall zulassen. Das 1H -NMR-Spektrum von $\{C_5H_5W(CO)(C_2H_2)[C(Me)(OEt)]\}BF_4$ (in CD_2Cl_2 , bei $-20^\circ C$) zeigt neben den Singulettsignalen des C_5H_5 -Ringes (δ 6.02 ppm) und



(R = Me, Et, n-Pr, n-Bu)



(R = Me, Et, n-Pr, n-Bu)

des Methylsubstituenten (δ 2.26 ppm) ein Quartett (δ 4.22 ppm) und ein Triplet (δ 1.44 ppm) für die Ethoxygruppe. Die beiden Acetylenprotonen geben sich durch ein AB-System zu erkennen (δ 12.75/12.64 ppm; $^3J(\text{H,H})$ 0.7 Hz). Die starke Entschirmung der C_2H_2 -Wasserstoffatome sowie die kleine $^3J(\text{H,H})$ -Kopplung sprechen eindeutig für ein π -artig gebundenes Alkin, das formal als Vierelektronenligand fungiert. Würde ein Metallacyclobutenkomplex vorliegen, so wäre eine $^3J(\text{H,H})$ -Kopplung von ca. 8–10 Hz zu erwarten, so wie man dies von *cis*-ständigen olefinischen Protonen in Übergangsmetallkomplexen kennt [7]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (in CD_2Cl_2 , bei -20°C) beobachtet man für das Carben-Kohlenstoffatom ein für Carbenkomplexe charakteristisches, bei niedrigem Feld liegendes, Signal (δ 316.0 ppm).

Der C_5H_5 - (δ 99.0 ppm) und der CO-Ligand (δ 214.1 ppm) sowie der Methyl- (δ 13.9 ppm) und der Ethoxysubstituent (δ 77.3/42.5 ppm) zeigen Signale im zu erwartenden Bereich; der C_2H_2 -Ligand (δ 189.8/187.0 ppm; $^1J(\text{W,C})$ 59 bzw. 22 Hz) muss mit beiden C-Atomen an das Metall koordiniert sein, wie das Auftreten von zwei W–C-Kopplungen beweist. Eine Metallacyclobuten-Isomerie scheidet somit völlig aus.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum findet sich erwartungsgemäss nur ein einziges Fluorsignal, das vom BF_4^- -Anion stammt. Der salzartige Charakter von II ist auch an der Schwerlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und der Nichtflüchtigkeit

im Hochvakuum zu erkennen. Massenspektroskopisch konnte vom Methyl-derivat durch Feld-Desorption ein Peak bei $m/z = 403$ (bezogen auf ^{184}W) beobachtet werden, der auf ein CO-reicheres Kation der Zusammensetzung $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_2)[\text{C}(\text{Me})(\text{OEt})]\}^+$ zurückgeht. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um einen kationischen Metallacyclobutenkomplex handelt, der unter den Messbedingungen im Gerät gebildet wird. Auch die Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Absorption im IR-Spektrum nach höherer Energie ($\text{R} = \text{Me}$, 1962 cm^{-1} in THF) sowie die verstärkte Entschirmung des C_2H_2 -Liganden im ^1H -NMR-Spektrum weisen auf eine verminderte Elektronendichte am Zentralmetall von II hin.

Die hier beschriebene Darstellung von Acetylen-carben-Komplexen kann auch mit substituierten Alkinliganden im Komplexotyp I, sowie mit anderen Alkylierungsmitteln durchgeführt werden. Lewis-Basen, wie z.B. Aluminium-(III)chlorid, können an den Acylsauerstoff von I angelagert werden, wobei ebenfalls Acetylen-carben-Komplexe entstehen.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden in Schlenkrohren, unter Stickstoffatmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Instrument Perkin-Elmer 297, die NMR-Spektren mit einem Multikern FT-NMR-Gerät Jeol FX 90Q aufgenommen. Die Ausgangsverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{COR})$ wurden nach einer bereits publizierten Vorschrift [5] erhalten.

Darstellung von $\{\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)[\text{C}(\text{Me})(\text{OEt})]\}\text{BF}_4$. 1.04 g (3 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{COMe}$ werden mit 3 ml Methylenchlorid gelöst und dann bei -50°C mit 0.29 g (1.5 mmol) $(\text{Et}_3\text{O})\text{BF}_4$ versetzt. Nach 30 Minuten wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen, der rotbraune Rückstand wird zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet. Der Komplex konnte nicht kristallin erhalten werden. Ausbeute: 0.66 g (47%), (1.4 mmol); Zers.P.: $> 140^\circ\text{C}$ (beim schnellen Aufheizen unter Stickstoffatmosphäre).

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten gedankt. Herrn Priv.-Doz. Dr. F.R. Kreissl danke ich für die Aufnahme des Massenspektrums.

Literatur

- 1 (a) K.H. Dötz und B. Fügen-Köster, Chem. Ber., 113 (1980) 1449; (b) H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl und K.H. Dötz, Chem. Ber., 115 (1982) 1355.
- 2 T.J. Katz und S.J. Lee, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 422.
- 3 Die Identität des kürzlich beschriebenen Komplexes $\text{W}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{C}_2)[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$ ist nicht geklärt. Es kann sich um einen Alkin-carben- oder um einen Metallacyclobuten-Komplex handeln: H.C. Foley, L.M. Strubinger, T.S. Targos und G.L. Geoffroy, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 3064.
- 4 Auch mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_2)[\text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ kann nicht schlüssig gezeigt werden, ob dieser Komplex als Acetylen-carben-Komplex oder Metallacyclobuten-Isomeres vorliegt: R.J. McKinney, T.H. Tulip, D.L. Thorn, T.S. Coolbaugh und F.N. Tebbe, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 5584.
- 5 H.G. Alt, M.E. Eichner und B.M. Jansen, Angew. Chem., 94 (1982) 868; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 861; Angew. Chem. Suppl., (1982) 1826.
- 6 F.H. Köhler, H.J. Kalder und E.O. Fischer, J. Organomet. Chem., 85 (1975) C19; 113 (1976) 11.
- 7 H. G. Alt, J. Organomet. Chem., 127 (1977) 349.