

Preliminary communication

UEBERGANGSMETALL—CARBIN-KOMPLEXE

LXXXII*. $[\overline{\text{HCN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)}]^+ [\text{Br}_2(\text{CO})_3\text{WCN}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2]^-$,
 DARSTELLUNG EINES NEUEN ANIONISCHEN CARBIN-KOMPLEXES DES
 WOLFRAMS DURCH UMSETZUNG EINES NEUTRALEN CARBIN-
 KOMPLEXES MIT EINEM ELEKTRONENREICHEN OLEFIN

ALEXANDER CONSTANTIN FILIPPOU, ERNST OTTO FISCHER*,

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

und HELMUT GUIDO ALT

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30,
 D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen den 11. Januar 1986)

Summary

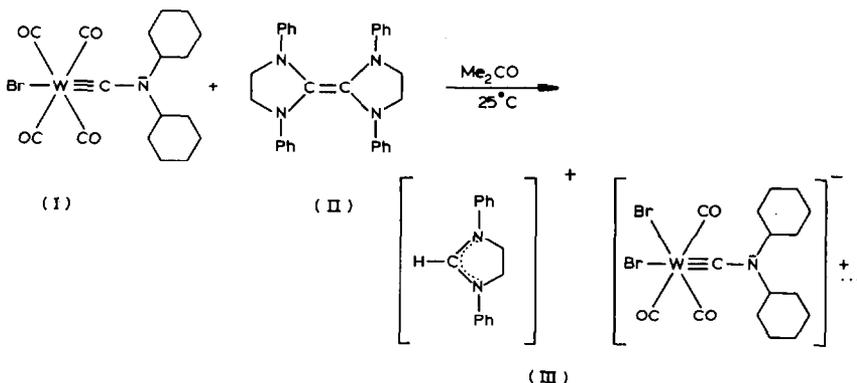
The reaction of *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCN}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2$ with the electron-rich olefin $[\overline{\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)}]_2$ leads to the formation of the new anionic carbyne complex $[\text{Br}_2(\text{CO})_3\text{WCN}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2]^-$, which was isolated as the $[\overline{\text{HCN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)}]^+$ salt and characterised by elemental analyses, IR, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy.

Bereits früher konnte gezeigt werden, dass elektronenreiche Olefine vom Typ $[\overline{\text{CN}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}}]_2$ (R = Alkyl-, Arylrest) geeignete organische Vorstufen für die Synthese von Übergangsmetall-Carben-Komplexen sind [2–6]. Hierbei erfolgte der Einbau des Carben-Liganden $:\overline{\text{CN}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}}$ im Übergangsmetallfragment entweder durch Substitution eines neutralen Liganden (CO, PPh_3) [2–7], eines anionischen Liganden (Cl^-) [8] oder durch Spaltung von Chloro- bzw. Bromo-Brücken in zweikernigen Übergangsmetall-Komplexen [3, 8–11].

Auf der Suche nach Übergangsmetall-Komplexen, die einen Carben- und Carbin-Liganden gleichzeitig am Übergangsmetall koordiniert enthalten, erschien uns in diesem Zusammenhang die Reaktion eines elektronenreichen

*LXXXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Olefins mit einem Übergangsmetall–Carbin-Komplex vom Typ *trans*-X(CO)₄-WCR (X = Cl, Br, I; R = Me, Ph, NEt₂) [12, 13] als vielversprechend. Die Umsetzung von *trans*-Br(CO)₄WCN(c-C₆H₁₁)₂ (I) [14] mit $[=\text{CN}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Ph})_2]$ (II) [15] in Aceton bei 25°C führt jedoch überraschenderweise zur Bildung eines neuen anionischen Übergangsmetall–Carbin-Komplexes am Wolfram (III):



Der anionische Carbin-Komplex lässt sich in Form kleiner, gelber Kristalle mit $[\text{HCN}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Ph})_2]^+$ als grossem Gegenkation isolieren. Da die Bildung solcher Imidazolium-Kationen durch Abstraktion eines Protons aus dem Lösungsmittel bereits früher bei der Reaktion elektronenreicher Olefine mit Übergangsmetall-Komplexen beobachtet worden war [2], vermuten wir, dass das Lösungsmittel Aceton am Verlauf der obigen Reaktion beteiligt ist.

Der Komplex III ist in DMF, Aceton, CH₂Cl₂ und THF sehr gut, in Et₂O und gesättigten Kohlenwasserstoffen schwer löslich. Bei Raumtemperatur ist er sowohl in Substanz als auch in Lösung beständig. Zusammensetzung und Struktur von III wurden durch Elementaranalyse IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren gesichert.

Berücksichtigt man allein die C_{2v}-Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts in III, so erwartet man gemäss gruppentheoretischen Überlegungen drei infrarotaktive ν(CO)-Schwingungen, zwei der Rasse A₁ (A₁⁽¹⁾ und A₁⁽²⁾) und eine der Rasse B₁ [16, 17]. Das IR-Spektrum von III in CH₂Cl₂ zeigt jedoch im Carbonylbereich (2200–1800 cm⁻¹) nur zwei Absorptionsbanden bei 2036 und 1925 cm⁻¹. Die kürzerwellige, schwache Absorptionsbande muss aufgrund ihrer Lage und Intensität der A₁⁽²⁾-Schwingung zugeordnet werden, die hauptsächlich von den zwei *trans*-ständig zueinander angeordneten CO-Liganden stammt [18, 19]. Somit setzt sich die längerwellige, starke Absorptionsbande aus der Überlagerung der A₁⁽¹⁾- und B₁-Bande zusammen, welche im polaren Lösungsmittel nicht getrennt beobachtet werden können.

Ein Zusammenfallen beider Banden konnte bereits früher bei anderen Verbindungen, die drei CO-Liganden in meridionaler Anordnung enthalten, festgestellt werden [19, 20].

Im ¹H-NMR-Spektrum von III (CD₂Cl₂; -30°C; chem. Verschiebungen rel. CDHCl₂) beobachtet man einerseits drei Signale für die Protonen des Kations (zwei Multipletts bei 4.39 ppm und 7.55 ppm und ein Singulett bei 10.03 ppm mit der relativen Intensität 4/10/1) und andererseits zwei Multipletts (bei 1.15–1.78 ppm und 2.71 ppm) für die Cyclohexyl-Protonen des Carbin-Liganden im Anion mit der relativen Intensität 20/2.

Das $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 ; -30°C ; chem. Verschiebungen rel. CD_2Cl_2) zeigt die erwarteten zwei Signale für die drei CO-Liganden. Das abgeschirmtere, intensivere Signal bei 201.5 ppm wird den *trans*-ständig zueinander angeordneten CO-Liganden, das entschirmtere, schwächere Signal bei 214.5 ppm dem zum Halogen-Liganden *trans*-ständig koordinierten CO-Liganden zugeordnet. Die chemische Verschiebung des Carbin-C-Signals mit 248.2 ppm unterscheidet sich weder stark von der im dianionischen Carbin-Komplex $(\text{NEt}_4^+)_2 [(\text{SCN})_3(\text{CO})_2\text{WCNEt}_2]^{2-}$ ($\delta(\text{C}(\text{Carbin}))$ 249.4 ppm; CD_2Cl_2 -Lösung; -10°C) [21], noch von der in der neutralen Ausgangsverbindung I ($\delta(\text{C}(\text{Carbin}))$ 245.1 ppm; CD_2Cl_2 -Lösung; -20°C) [14] gefundenen chemischen Verschiebung der Carbin-C-Atome. Darüber hinaus beobachtet man vier Signale für die C-Atome der Dicyclohexylaminogruppe im Carbin-Liganden bei 25.1, 25.8, 32.8 und 61.1 ppm und sechs Signale für die C-Atome des Imidazoliniums-Kations bei 48.3, 118.5, 127.6, 129.9, 135.0 und 149.5 ppm. Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen C-Atomen im Kation beruht auf dem Vergleich ihrer chemischen Verschiebung mit der chemischen Verschiebung der C-Atome in ähnlich aufgebauten Kationen wie $[\text{HCN}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}]^+$ [4] und der Aufspaltung der Signale im Off-Resonance entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von III. Wir ordnen das Signal bei 48.3 ppm den zwei Methylen-C-Atomen im Ring, die Signale bei 118.5, 127.6 und 129.9 ppm jeweils den *ortho*-, *para*- und *meta*-C-Atomen in den Phenylringen, das Signal bei 135.0 ppm den an den Stickstoffatomen α -ständig gebundenen C-Atomen der Phenylringe und schliesslich das Signal bei 149.5 ppm dem Carbonium-C-Atom zu.

Experimenteller Teil

Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Aceton über CaCl_2 und Molekularsieb 3 Å, CH_2Cl_2 über P_2O_5 und Na/Pb-Legierung, Et_2O und THF über Na, Pentan über CaH_2) und mit Stickstoff gesättigt.

Darstellung von III. 1.05 g (1.85 mmol) I werden bei -40°C in 40 ml Aceton gelöst und mit 460 mg (1.03 mmol) II versetzt. Man bringt die gelbe Suspension auf Raumtemperatur und rührt 72 Stunden lang, bis im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des Infrarotspektrums die CO-Banden der Verbindung I verschwunden sind. Die Farbe der Suspension ändert sich dabei von gelb nach braunrot. Anschliessend filtriert man von nicht umgesetztem II ab, engt das Filtrat zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 5 ml CH_2Cl_2 auf und fällt aus der braunroten Lösung mit 80 ml einer Et_2O /Pentan-Mischung (3/5) ein gelbes Pulver aus. Dieses wird bei Raumtemperatur in 30 ml einer THF/ Et_2O -Mischung (2/1) aufgenommen, die entstandene braunrote Lösung von der geringen Menge eines flockigen, farblosen Niederschlags abfiltriert, auf -78°C abgekühlt und III als amorphes, gelbes Pulver isoliert. Durch langsames Abkühlen einer bei Raumtemperatur in 60 ml einer CH_2Cl_2 / Et_2O -Mischung (1/2) gesättigten Lösung von III auf -78°C erhält man gelbe, analysenreine Kristalle von III, die im Hochvakuum bei 0°C sechs Stunden lang getrocknet werden. Ausbeute 330 mg, 42% bez. auf I. Gef.: C, 44.71; H, 4.47; Br, 19.07; N, 5.26; O, 5.67; W, 21.21. $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{W}$ (843.27) ber.: C, 44.15; H, 4.42; Br, 18.95; N, 4.98; O, 5.69; W, 21.80%.

Literatur

- 1 A.C. Filippou, E.O. Fischer, K. Öfele und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, im Erscheinen.
- 2 M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 139.
- 3 B. Çetinkaya, P. Dixneuf und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 1827.
- 4 M.F. Lappert, P.L. Pye und G.M. McLaughlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 1272.
- 5 M.F. Lappert und P.L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 1283.
- 6 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und P.L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 2160.
- 7 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und P.L. Pye, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 644.
- 8 B. Cetinkaya, P. Dixneuf und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 206.
- 9 D.J. Cardin, B. Cetinkaya, M.F. Lappert, L.J.M. Muir und K.W. Muir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 400.
- 10 D.J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 514.
- 11 B. Cetinkaya, E. Cetinkaya und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 906.
- 12 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564.
- 13 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfus und E. Winkler, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C53.
- 14 R. Reitmeier, Dissertation, Techn. Univ. München, 1985.
- 15 H.W. Wanzlick, *Organic Syntheses, Collect. Vol.*, 5 (1973) 115.
- 16 K. Mathiak und P. Stingl, *Gruppentheorie*, Vieweg Akademische Verlagsgesellschaft, Braunschweig-Frankfurt, 1969.
- 17 F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd edit., Wiley-Interscience, New York, 1971.
- 18 R. Pollblanc und M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 1301.
- 19 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 20 E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805.
- 21 E.O. Fischer und D. Wittmann, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) 245.