

## Übergangsmetall-Carbin-Komplexe

### XCIV \*. Reaktionen substituierter Diethylaminocarbin-Komplexe des Wolframs mit Elektrophilen

Alexander Constantin Filippou und Ernst Otto Fischer\*

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

(Eingegangen den 23. Februar 1988)

#### Abstract

The reaction of  $\text{I}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (I),  $\text{I}(\text{CO})_2(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (II) or  $\text{I}(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_3(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (III) with the strong methylating agent,  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ , was studied. In all cases elimination of  $\text{CH}_3\text{I}$  takes place, and leads to the yellow, neutral carbyne complexes  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (IV),  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{CO})_2(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (V) and  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_3(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (VI) respectively. The composition and structure of the new complexes IV–VI, which contains a triflate ligand as a good leaving group, were determined by elemental analyses, IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  NMR, and mass spectroscopy.

#### Zusammenfassung

Die Reaktion von  $\text{I}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (I),  $\text{I}(\text{CO})_2(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (II) und  $\text{I}(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_3(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (III) mit dem starken Methylierungsmittel  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$  wurde untersucht. In allen Fällen beobachtet man eine Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{I}$ , die zu den gelben, neutralen Carbin-Komplexen  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (IV),  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{CO})_2(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (V) und  $(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_3(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (VI) jeweils führt. Die Zusammensetzung und Struktur der neuen Komplexe IV–VI, welche einen Triflat-Liganden als gute Abgangsgruppe enthalten, wurden durch Elementaranalysen, IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR- sowie durch Massenspektren bestimmt.

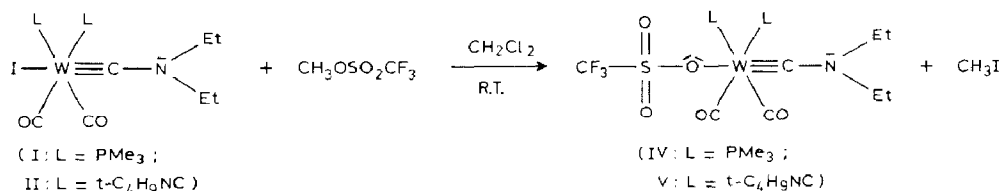
\* XCIII. Mitteilung s. Ref. 1.

## Einleitung

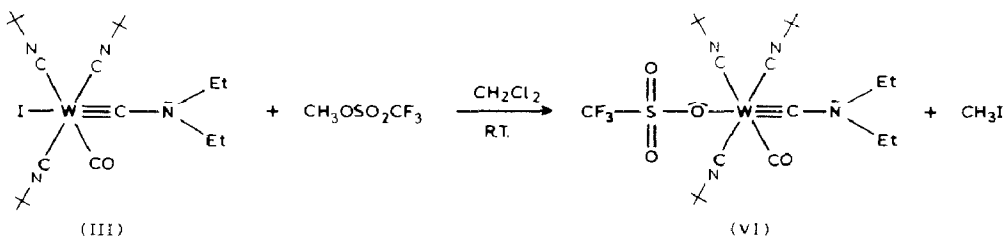
Das Reaktionsverhalten substituierter Diethylaminocarbin-Komplexe vom Typ  $X(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}; \text{L} = \text{Zweielektronendonator-Ligand}$ ) gegenüber Nucleophilen wurde in der Vergangenheit eingehend untersucht. Dabei fand man, dass einfach negativ geladene sowie neutrale Nucleophile den Halogen-Liganden  $X$  leicht substituieren und neuartige, neutrale sowie kationische Diethylaminocarbin-Komplexe liefern [1–6], während dianionische Nucleophile sowohl den Halogen- als auch die Zweielektronen-Liganden  $L$  aus der Koordinationssphäre des Wolframs unter Bildung reaktiver, anionischer Carbin-Komplexe [7,8] verdrängen. Die hohe Elektronendichte am Metall, welche auf die Anwesenheit der Liganden  $L$  mit grossem  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis und den guten  $\pi$ -Donor-Liganden  $X$  zurückzuführen ist und verantwortlich für die thermische Stabilität der Verbindungen ist [9] liess uns vermuten, dass solche Komplexe auch mit Elektrophilen reagieren sollten und veranlasste die vorliegende Untersuchung.

## Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von  $\text{I}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$  (I:  $\text{L} = \text{PMe}_3$ ; II:  $\text{L} = t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ ) [10,11] mit einem geringen Überschuss an  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei R.T. führt unter Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{I}$  mit hoher Ausbeute zu den Komplexen IV und V:



Die Verbindungen IV und V lassen sich als gelbe, mikrokristalline Pulver isolieren, welche in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  sehr gut, in Pentan dagegen unlöslich sind. Sie schmelzen bei 64 bzw. 66 °C, ohne sich zu zersetzen. Im festen Zustand und vor allem in Lösung sind IV und V sehr hydrolyseempfindlich. Ähnliche Reaktivität zeigt der trisubstituierte Carbin-Komplex III gegenüber  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ :



Der Komplex VI, der in hoher Ausbeute als gelbes, mikrokristallines Pulver erhalten wird, löst sich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  sehr gut, in Pentan dagegen nur wenig. Seine Lösungen sind sehr hydrolyseempfindlich. Er schmilzt bei 63 °C ohne Zersetzung.

## Spektroskopische Untersuchungen

### IR-Spektren

Die Verbindungen IV und V bzw. VI zeigen im Carbonylbereich (2300–1800  $\text{cm}^{-1}$ ) die aufgrund der *cis*-Anordnung der zwei CO-Liganden erwarteten zwei

Tabelle 1

 $\nu(\text{CO})$ - und  $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Streckschwingungsfrequenzen der Komplexe I–VI in  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$	$\nu(\text{CO})$
I	–	1970vs, 1884vs [10]
II	2170m, 2143m	1980vs, 1911vs [11]
III	2151sh, 2112s, 2068sh	1882s [1]
IV	–	1980vs, 1893vs
V	2182m, 2157m	1989vs, 1918vs
VI	2168sh, 2122s, 2067sh	1888s

Absorptionsbanden annähernd gleicher Intensität, der kürzerwelligen, symmetrischen  $A_1$ - und der längerwelligen, asymmetrischen  $B_1$ -Schwingung (IV,V) [12] bzw. eine starke Bande für die  $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingung des einzelnen CO-Liganden (VI) (Tab. 1). Darüber hinaus beobachtet man zwei Banden mittlerer, annähernd gleicher Intensität (V) bzw. drei Banden unterschiedlicher Intensität (VI) für die  $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Streckschwingungen der *cis* (V) bzw. meridional (VI) angeordneten Isonitril-Liganden. Lage und Intensität der Banden gehen aus der Tabelle 1 hervor, in welcher zum Vergleich die analogen Absorptionen von I, II und III zusammengestellt sind.

Die beim Übergang von I zu IV, II zu V und III zu VI beobachtete Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ - und  $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Absorptionsbanden nach höheren Wellenzahlen ist auf die Erniedrigung der Elektronendichte am Metall, verbunden mit einer Schwächung der Metall–CO- bzw. Metall–CNR-Rückbindung zurückzuführen [13,14].

### $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IV–VI beobachtet man neben dem Triplet für die Methyl- und dem Quartett für die Methylen-Protonen der Diethylaminogruppe im Carbin-Liganden ein Multiplett für die chemisch äquivalenten  $\text{PMe}_3$ -Liganden in IV, ein Singulett für die chemisch äquivalenten Isonitril-Liganden in V und zwei Singuletts der relativen Intensität 1/2 für die zwei im Verhältnis 1/2 vorliegenden, chemisch nicht äquivalenten Sorten von Isonitril-Liganden in VI (Tab. 2).

Tabelle 2

$^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe IV–VI in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; chem. Verschiebungen in ppm rel.  $\text{CDHCl}_2$  ( $\delta$  5.32 pm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	$\text{NCH}_2\text{CH}_3$	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$	$\text{NCH}_2\text{CH}_3$	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )
IV	1.17(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	1.53(18,m)	–	3.11(4,q) $^3J(\text{HH})$ 7.3	+5
V	1.25(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	–	1.53(18,s)	3.13(4,q) $^3J(\text{HH})$ 7.3	+25
VI	1.22(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	–	1.49(9,s) 1.50(18,s)	3.04(4,q) $^3J(\text{HH})$ 7.3	+10

Tabelle 3

<sup>13</sup>C-NMR-Daten der Komplexe IV–VI in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; chem. Verschiebungen in ppm rel. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (δ 53.8 ppm), Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CNC	NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Me <sub>3</sub> CNC	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	Me <sub>3</sub> CNC	W-CO	W≡C	T (°C)
IV	14.6	18.8(m) <sup>a</sup>	–	44.3(t) <sup>4</sup> J(PC) 1.8	–	119.2(q) <sup>1</sup> J(CF) 319.0	–	214.6 (m) <sup>a</sup>	247.5 (t) <sup>2</sup> J(PC) 8.3	+5
V	14.5	–	30.5	45.3	57.7	119.8(q) <sup>1</sup> J(CF) 319.1	150.9	210.6	247.0	+25
VI	14.6	–	30.7, 30.9	45.6	56.5, 57.4	120.6(q) <sup>1</sup> J(CF) 319.8	156.7, 161.2	213.1	247.4	+10

<sup>a</sup> Für die Angabe der chemischen Verschiebung wurde das Zentrum des Multiplettsignals gewählt.

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren belegen die chemische Äquivalenz der PMe<sub>3</sub>- und CO-Liganden in IV bzw. Isonitril- und CO-Liganden in V und das Vorliegen von zwei chemisch nicht äquivalenten Sorten von Isonitril-Liganden in VI. Die Anwesenheit des CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-Liganden in IV–VI wird durch das Quartett für das C-Atom der Trifluoromethyl-Gruppe bestätigt. Das Carbin-C-Signal ist in IV aufgrund der Kopplung mit zwei chemisch äquivalenten <sup>31</sup>P-Kernen in ein Triplet aufgespalten. Die Grösse der Kopplungskonstante spricht für eine *cis*-Anordnung des Carbin-relativ zu den PMe<sub>3</sub>-Liganden [10]. Die Substitution des Iodid- durch den CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-Liganden in der *trans*-Position relativ zum Carbin-Liganden führt in IV–VI zu einer Entschirmung des Carbin-C-Signals (Tab. 3) [1,10,11].

### <sup>31</sup>P-NMR-Spektren

Tabelle 4

<sup>31</sup>P-NMR-Daten von I [10] und IV in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; chem. Verschiebungen in ppm rel. ext. 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung; Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	<sup>31</sup> P	T (°C)
I	-42.3 ( <sup>1</sup> J( <sup>183</sup> W- <sup>31</sup> P) 229.5)	-20
IV	-19.4 ( <sup>1</sup> J( <sup>183</sup> W- <sup>31</sup> P) 239.3)	+25

Das Auftreten eines Singulets im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von IV (Tab. 4), welches von Wolfram-Satelliten begleitet wird, belegt die chemische Äquivalenz der zwei PMe<sub>3</sub>-Liganden.

### <sup>19</sup>F-NMR-Spektren

Tabelle 5

<sup>19</sup>F-NMR-Daten von IV–VI in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; chem. Verschiebungen in ppm rel. ext. CF<sub>3</sub>COOH

Komplex	<sup>19</sup> F	T (°C)
IV	1.18	+25
V	1.21	+25
VI	1.18	+25

### Massenspektren

Beim elektronenstossinduzierten Zerfall zeigen die Isonitril-substituierten Komplexe V und VI ein recht einheitliches Verhalten [1]. Ausgehend vom Molekülion geringer Intensität (V: *m/e* = 639; VI: *m/e* = 694, Massenzahlen bezogen auf das <sup>184</sup>W-Isotop) beobachtet man die Abspaltung eines CO-Liganden (V: *m/e* = 611; VI: *m/e* = 666), welcher die Abspaltung des zweiten CO-Liganden (V) bzw. eines Isonitril-Liganden (VI) folgt und zum Ion [(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NC)<sub>2</sub>WCNEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (*m/e* = 583) führt. Anschliessend tritt eine Fragmentierung der restlichen Isonitril-Liganden unter Eliminierung von Isobuten ein, die zu den Ionen [(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NC)(HNC)-WCNEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (*m/e* = 527) und [(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)(HNC)<sub>2</sub>WCNEt<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (*m/e* = 471) führt. Dagegen zerfällt die Verbindung IV unter gleichen Bedingungen durch Abspaltung der zwei CO-Liganden (*m/e* = 569), sodass das Molekülion nicht beobachtet werden kann.

## Diskussion

Die substituierten Diethylaminocarbin-Komplexe I–III reagieren mit dem Elektrophil  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$  unter Eliminierung des Iodid-Liganden als  $\text{CH}_3\text{I}$  in hoher Ausbeute zu Verbindungen, welche in *trans*-Stellung zum Carbin-Liganden einen  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ -Liganden als leichte Abgangsgruppe enthalten und somit als leicht zugängliche, reaktive Synthesewerkzeuge einen Weg zur Variation der Koordinationssphäre in Diethylaminocarbin-Komplexen durch die Einführung neuer Liganden eröffnen.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Nicolet 5 DX FT IR-Spektrometer;  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: JEOL FT NMR-Spektrometer GX 270;  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: JEOL FT NMR-Spektrometer FX 90Q; Massenspektren: Massenspektrometer Varian MAT CH7, Elektronenstoss-Ionenquelle IXB. Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt, wobei die Lösungsmittel sorgfältig getrocknet (Pentan und  $\text{Et}_2\text{O}$  über Na;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Na/Pb-Legierung) und mit Stickstoff gesättigt wurden. Die Synthese der Carbin-Komplexe I–III erfolgte nach Literaturangaben [1,10,11].

### 1. $(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (IV)

Zur gelben Lösung von 190 mg (0.31 mmol) I in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man bei  $-30^\circ\text{C}$  0.04 ml (0.35 mmol)  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$ . Man bringt die Lösung auf Raumtemperatur, rührt 1 h und zieht anschliessend das Lösungsmittel im HV ab. Man nimmt den öligen Rückstand in einer  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan-Mischung (1.5/1) auf, filtriert von wenig Unlöslichem ab, engt das Filtrat auf wenige ml ein, kühlt auf  $-70^\circ\text{C}$  und fällt mit n-Pentan einen mikrokristallinen, gelben Feststoff aus, der im HV bei R.T. getrocknet wird. Ausbeute: 170 mg (86% bezogen auf I).

Gef.: C, 26.94; H, 4.48; F, 8.51; N, 2.21; P, 9.94; S, 5.12; W, 29.19.  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{F}_3\text{NO}_5\text{P}_2\text{SW}$  (625.23) ber.: C, 26.89; H, 4.51; F, 9.12; N, 2.24; P, 9.91; S, 5.13; W, 29.41%.

### 2. $(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{CO})_2(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (V)

Zu einer Lösung von 170 mg (0.27 mmol) II in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man eine Lösung von 0.28 mmol  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-40^\circ\text{C}$  zu. Man bringt auf R.T., rührt 1.5 h, zieht das Lösungsmittel ab, nimmt den öligen Rückstand in einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan-Mischung (1/10/20) auf, filtriert von wenig Unlöslichem ab und arbeitet das gelbe Filtrat wie unter 1. beschrieben auf. Mikrokristalliner, gelber Feststoff. Ausbeute: 150 mg (85% bez. auf II).

Gef.: C, 33.75; H, 4.51; F, 8.46; N, 6.53; S, 4.86; W, 28.65.  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{SW}$  (639.34) ber.: C, 33.82; H, 4.41; F, 8.91; N, 6.57; S, 5.02; W, 28.76%.

### 3. $(\text{CF}_3\text{SO}_3)(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC})_3(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (VI)

Zu einer Lösung von 170 mg (0.25 mmol) III in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man bei  $-20^\circ\text{C}$  eine Lösung von 0.26 mmol  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CF}_3$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu, bringt auf R.T., rührt 1 h, entfernt das Lösungsmittel im HV, nimmt den öligen Rückstand in einer  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan-Mischung (1/1) auf, filtriert von wenig Unlöslichem ab und

arbeitet das gelbe Filtrat nach dem Einengen analog zur Isolierung von IV auf Mikrokristalliner, gelber Feststoff. Ausbeute: 160 mg (91% bez. auf III).

Gef.: C, 37.95; H, 5.44; F, 8.22; N, 8.09; S, 4.50; W, 26.09.  $C_{22}H_{37}F_3N_4O_4SW$  (694.46) ber.: C, 38.05; H, 5.37; F, 8.21; N, 8.07; S, 4.62; W, 26.47%.

## Dank

Wir danken Herrn M. Barth, Frl. U. Graf und Frl. L. Eidel für die Durchführung der Mikroanalysen sowie Herrn Prof. Dr. H.G. Alt und Herrn Dipl. Chem. H. Daake für die Hilfestellung bei der Aufnahme der Massenspektren und der  $^{19}F$ -NMR-Spektren.

## Literatur

- 1 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 141.
- 2 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 69.
- 3 A.C. Filippou, E.O. Fischer, K. Öfele und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 11.
- 4 A.C. Filippou, E.O. Fischer, H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) 59.
- 5 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 331.
- 6 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 215.
- 7 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 203.
- 8 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) C1.
- 9 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 587.
- 10 A.C. Filippou, E.O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 309.
- 11 A.C. Filippou, E.O. Fischer und R. Paciello, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 127.
- 12 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1967.
- 13 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 14 F.A. Cotton und F. Zingales, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 351.