

Übergangsmetall–Carbin-Komplexe

XCV *. Auf dem Weg zu den ersten, carbonylfreien, neutralen und kationischen Diethylaminocarbin-Komplexen des Wolframs

Alexander Constantin Filippou und Ernst Otto Fischer *

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

(Eingegangen den 11. Oktober 1988)

Abstract

mer-I($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₃(CO)W≡CNEt₂ (I) reacts with $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ in boiling toluene by elimination of CO to yield *trans*-I($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₄W≡CNEt₂ (II), the first carbonyl-free diethylaminocarbyne complex of tungsten. II reacts with $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ at room temperature in CH₂Cl₂ with displacement of the iodide ligand from the coordination sphere, to give the cationic compound [($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₅W≡CNEt₂]⁺I[−] (III). At higher temperatures in toluene or THF III is transformed with loss of one isonitrile ligand back to II. A similar solvent-dependant interconversion has been observed in systems of the analogous carbonyl containing complexes *mer*-I($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₃(CO)W≡CNEt₂ and [($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₄(CO)W≡CNEt₂]⁺I[−]. II and III, in contrast to their carbonyl counterparts, *trans*-I(CO)₄W≡CNEt₂ and [(CO)₅W≡CNEt₂]⁺BF₄[−], have high thermal stability. Their composition and structure were determined by total elemental analyses, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR spectroscopy as well as by mass spectrometry.

Zusammenfassung

mer-I($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₃(CO)W≡CNEt₂ (I) reagiert mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ in siedendem Toluol unter CO-Abspaltung zu *trans*-I($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₄W≡CNEt₂ (II), dem ersten, carbonylfreien Diethylaminocarbin-Komplex des Wolframs. II reagiert mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ bei Raumtemperatur in CH₂Cl₂ unter Verdrängung des Iodid-Liganden aus der Koordinationssphäre und Bildung der entsprechenden, kationischen Verbindung [($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₅W≡CNEt₂]⁺I[−] (III). III bildet bei höherer Temperatur in Toluol oder THF unter Abspaltung eines Isonitril-Liganden II zurück. Eine ähnliche,

* XCIV. Mitteilung s. Lit. 1.

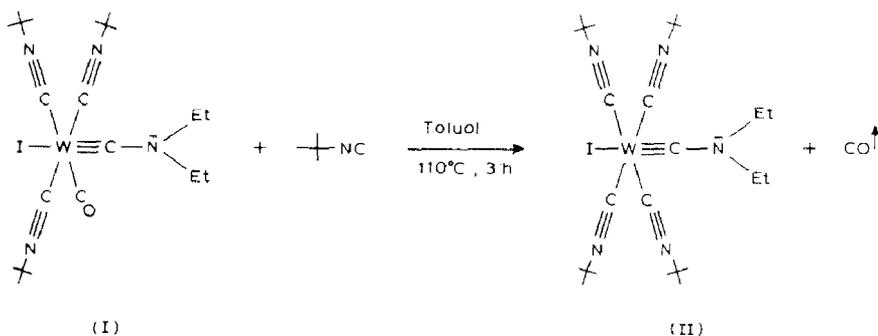
lösungsmittelabhängige, gegenseitige Umwandlung wurde im System der analogen, carbonylhaltigen Komplexe *mer*-I($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₃(CO)W≡CNEt₂ und [($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₄(CO)W≡CNEt₂]⁺I⁻ beobachtet. Im Gegensatz zu ihren Carbonyl-Analoga *trans*-I(CO)₄W≡CNEt₂ und [(CO)₅W≡CNEt₂]⁺BF₄⁻ zeigen Verbindungen II und III eine hohe thermische Stabilität. Ihre Zusammensetzung und Struktur wurden durch Totalanalysen, IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie bestimmt.

Einleitung

Wir konnten in der Vergangenheit zeigen, daß substituierte Diethylaminocarbin-Komplexe der Zusammensetzung X(CO)₂L₂W≡CNEt₂ (X = Br, I; L = C₅H₅N, PMe₃, $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$; L₂ = 2,2'-bipy, ophen) [2–4] eine vielfältige Reaktivität gegenüber Nucleophilen aufweisen. In Abhängigkeit von der Ladung des eingesetzten Nucleophils erhält man sonst schwerzugängliche, neutrale Substitutionsprodukte [5,6], thermisch stabile, kationische Carbin-Komplexe [7,8] oder reaktive, anionische Carbin-Komplexe, welche Additionsreaktionen von kleinen, ungesättigten Molekülen an der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung eingehen können [9,10]. Dem Gedanken nachgehend, ob die Einführung von Liganden mit guten Donor-Eigenschaften in die Koordinationssphäre des Metalls solcher Komplexe über eine Erhöhung der Elektronendichte eine Umpolung der Reaktivität bewirken könnte, synthetisierten wir aus I(CO)₂($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₂W≡CNEt₂ und $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ die höheren Substitutionsprodukte I($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₃(CO)W≡CNEt₂ und [($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₄(CO)W≡CNEt₂]⁺I⁻ [11] und untersuchten ihr Reaktionsverhalten gegenüber dem Elektrophil CH₃OSO₂CF₃ [1]. Auf der Suche nach elektronenreicheren Vertretern dieser Substanzklasse unternahmen wir nun den Versuch, carbonylfreie Diethylaminocarbin-Komplexe zu isolieren, von dem hier berichtet wird.

Präparative Ergebnisse

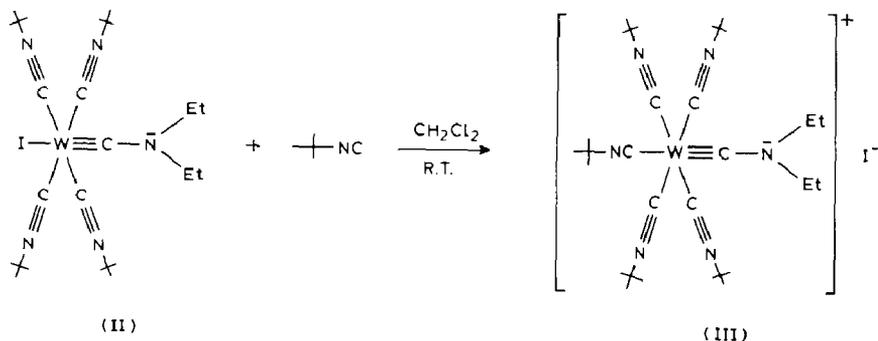
Die Umsetzung von I($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₃(CO)W≡CNEt₂ (I) mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ in siedendem Toluol führt unter Abspaltung des Carbonyl-Liganden in hoher Ausbeute zum elektronenreichen Komplex II:



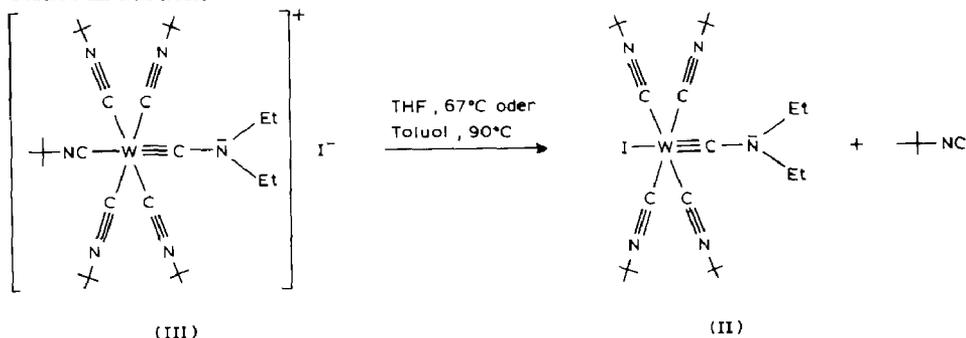
Die Verbindung II, welche sich als mikrokristallines, intensivgelbes, sehr luftempfindliches Pulver isolieren läßt, stellt den ersten, neutralen, carbonylfreien Diethylaminocarbin-Komplex des Wolframs dar. Sie ist in CH₂Cl₂, Et₂O und Toluol sehr

gut, in Pentan mäßig löslich und schmilzt bei 107°C ohne Zersetzung. Ihre Lösungen in CH₂Cl₂ zersetzen sich bei Raumtemperatur wegen langsamer Reaktion mit dem Lösungsmittel.

II reagiert mit t-C₄H₉NC in CH₂Cl₂ bei R.T. unter Verdrängung des Iodid-Liganden aus der Koordinationssphäre zum ersten, carbonylfreien, kationischen Diethylaminocarbim-Komplex des Wolframs (III):



Der Komplex III läßt sich als roter, mikrokristalliner Feststoff isolieren, welcher in CH₂Cl₂, THF sehr gut, in Toluol, Et₂O und Pentan dagegen unlöslich ist. Er schmilzt bei 167°C unter Zersetzung und zeigt somit im Vergleich zu den Carbonyl-Analoga [(CO)₅W≡CNEt₂]⁺Y⁻ (Y = BF₄, SbF₆, SbCl₆), welche sich unterhalb Raumtemperatur zersetzen [12], eine auffallend hohe, thermische Stabilität. III spaltet in siedendem THF oder Toluol bei 90°C einen Isonitril-Liganden ab und bildet II zurück:



Eine ähnliche Abhängigkeit der gegenseitigen Umwandlung einer neutralen und kationischen Verbindung vom Lösungsmittel und der Temperatur wurde bereits früher bei den carbonylhaltigen Komplexen *mer*-I(t-C₄H₉NC)₃(CO)W≡CNEt₂ und [(t-C₄H₉NC)₄(CO)W≡CNEt₂]⁺I⁻ beobachtet [11].

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Im IR-Spektrum von II beobachtet man eine Bande mittlerer Intensität bei ca. 2090 cm⁻¹ und eine sehr intensive Bande bei ca. 2040 cm⁻¹. Anzahl und Intensitätsverhältnis der Absorptionen in Verbindung mit der Elementaranalyse sprechen für einen *trans*-disubstituierten Tetraisonitril-Komplex M(CNR)₄L¹L² mit

Tabelle 1

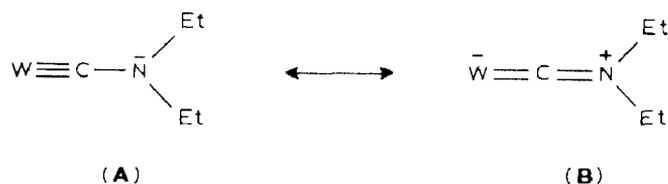
$\nu(\text{C}\equiv\text{N}^+)$ -Streckschwingungsfrequenzen der Komplexe II und III; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 (a), Toluol (b), THF (c)

Komplex	Lösungsmittel	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}^+)$ (cm^{-1})
II	a	2088sh, 2040vs
	b	2089sh, 2038vs
	c	2090sh, 2038vs
III	a	2167m, 2131w, 2089s, 2041vs
	b	— ^a
	c	2165m, 2131w, 2091s, 2038vs

^a III ist in Toluol unlöslich.

$L^1 \neq L^2$. Im IR-Spektrum von III treten die für eine $\text{M}(\text{CNR})_5$ -Gruppierung mit Pseudo- C_{4v} -Symmetrie charakteristischen $A_1^{(2)}$ -, $A_1^{(1)}$ - und E-Banden und die infrarot verbotene B_1 -Bande auf (Tab. 1) [13]. Ein Vergleich mit den IR-Spektren von *mer*-I($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$) $_3(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ und $[(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC})_4(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+ \text{I}^-$ zeigt, daß die $\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$ -Absorptionsbanden in II und III aufgrund der höheren Elektronendichte am Metall und der damit verbundenen Stärkung der M-CNR-Rückbindung nach tieferen Wellenzahlen verschoben sind [14].

Die starke π -Wechselwirkung der Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff der Diethylaminogruppe erkennt man in den IR-Spektren von II und III in KBr an einer intensiven Absorptionsbande bei 1508 cm^{-1} (II) und 1542 cm^{-1} (III). Sie kann einer $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung zugeordnet werden und spricht für die starke Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur **B** am Resonanzhybrid:



Einen zusätzlichen Beweis für die Erhöhung der Elektronendichte in II und III liefert die schwächere Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur **B** am Resonanzhybrid, wie sie aus dem Vergleich der Lage dieser Absorptionsbande in II und III mit der Lage der entsprechenden Absorptionsbande von *mer*-I($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$) $_3(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ und $[(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC})_4(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+ \text{I}^-$ bei 1533 und 1572 cm^{-1} hervorgeht.

¹H-NMR-Spektren

In den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2) beobachtet man außer dem Triplett für die Methyl- und dem Quartett für die Methylen-Protonen der Diethylaminogruppe im Carbin-Liganden ein Singulett für die chemisch äquivalenten, *trans*-angeordneten Isonitril-Liganden in II und zwei Singuletts der relativen Intensität 4/1 für die zwei im Verhältnis 4/1 vorliegenden Sorten von chemisch nicht äquivalenten Isonitril-Liganden in III.

Tabelle 2

$^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe II und III in CD_2Cl_2 ; chem. Verschiebungen in δ rel. CDHCl_2 ($\delta = 5.32$ ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in (), Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	NCH_2CH_3	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$	NCH_2CH_3	T ($^\circ\text{C}$)
II	1.22(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	1.44(36,s)	2.98(4,q) $^3J(\text{HH})$ 7.3	+ 5
III	1.21(6,t) $^3J(\text{HH})$ 7.3	1.40(36,s); 1.43(9,s)	3.07(4,q) $^3J(\text{HH})$ 7.3	- 10

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von II und III (Tab. 3) erscheinen die Signale für die am Stickstoff gebundenen C-Atome der Isonitril-Liganden wegen seiner Quadrupolrelaxation als breite Singulets, so daß keine $^{14}\text{N-}^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten angegeben werden können. Im Einklang mit früheren Befunden, wonach eine Schwächung der Metall-CNR-Rückbindung zu einer Abschirmung des Isonitril-C-Signals führt [11,15], ordnen wir das Signal bei 141.6 ppm in III dem *trans*-ständig zum Carbin-Liganden angeordneten Isonitril-Liganden zu. Im gleichen Zusammenhang ist das Isonitril-C-Signal von II bei 170.0 ppm gegenüber dem analogen Signal von III bei 160.5 ppm tieffeldverschoben. Die Verdrängung des Iodid-Liganden durch einen Isonitril-Liganden aus der *trans*-Position relativ zum Carbin-Liganden in III führt zur Entschirmung des Carbin-C-Signals [11].

Tabelle 3

$^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von II in Toluol- d_8 und III in CD_2Cl_2 ; chem. Verschiebungen in δ rel. Toluol- d_8 ($\delta = 30.4$ ppm) und CD_2Cl_2 ($\delta = 53.8$ ppm)

Komplex	NCH_2CH_3	Me_3CNC	NCH_2CH_3	Me_3CNC	Me_3CNC	$\text{W}\equiv\text{C}$	T ($^\circ\text{C}$)
II	14.4	31.1	44.8	55.9	170.0	230.7	+ 5
III	14.1	30.2; 31.0	44.3	56.7; 57.0	141.6; 160.5	244.1	- 10

Massenspektren

Der elektronenstoßinduzierte Zerfall von II führt ausgehend vom Molekülion ($m/e = 727$, Massenzahl bez. auf das ^{184}W -Isotop) durch sukzessive Abspaltung von zwei Isonitril-Liganden ($m/e = 644$, $m/e = 561$) und anschließende Fragmentierung der restlichen Isonitril-Liganden unter Freisetzung von Isobuten zur Bildung der Ionen $[\text{I}(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC})(\text{HNC})\text{WCNEt}_2]^+$ ($m/e = 505$) und $[\text{I}(\text{HNC})_2\text{-WCNEt}_2]^+$ ($m/e = 449$).

Die massenspektrometrische Charakterisierung der ionischen Substanz III gelingt durch Anwendung der SIMS-Methode. Dabei beobachtet man einen Peak bei $m/e = 683$ für das Kation $[(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC})_5\text{W}]^+$ und das daraus durch Abspaltung eines Isonitril-Liganden resultierende Fragment-Ion $[(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC})_4\text{WCNEt}_2]^+$ ($m/e = 600$).

Diskussion

Die thermische Decarbonylierung von *mer*-I($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₃(CO)W≡CNEt₂ in Gegenwart von $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ eröffnet den Weg zu I($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₄W≡CNEt₂ und [($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₅W≡CNEt₂]⁺I⁻, den ersten, carbonylfreien, neutralen und kationischen Diethylaminocarbim-Komplexen des Wolframs. Der Elektronenreichtum dieser Verbindungen dokumentiert sich in der extremen Luftempfindlichkeit von II, in den langwellig verschobenen IR-Banden für die $\nu(\text{C}\equiv\text{N} +)$ -Streckschwingungen, sowie der Tieffeldverschiebung der Isonitril-C-Signale in den ¹³C-NMR-Spektren und läßt uns vermuten, daß sie eine hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen aufweisen sollten. Erste Reaktivitätsstudien mit Elektrophilen wie HI und SiMe₃I [16,17] bestätigen diese Vermutung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Nicolet 5-DX FT IR-Spektrometer; ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren: JEOL FT NMR-Spektrometer GX 270; Massenspektren: Massenspektrometer Varian MAT CH7, Elektronenstoßionenquelle IXB. Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N₂-Atmosphäre durchgeführt, wobei die Lösungsmittel sorgfältig getrocknet (n-Pentan, Et₂O, Toluol und THF über Na, CH₂Cl₂ über P₂O₅ und Na/Pb-Legierung) und mit Stickstoff gesättigt wurden. Die Synthese von I erfolgte nach der Literaturangabe [11].

1. *trans*-I($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₄W≡CNEt₂ (II)

Zur gelben Lösung von 280 mg (0.42 mmol) I in 40 ml Toluol gibt man 0.05 ml $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ (0.44 mmol) und erhitzt 3 h unter Rückfluß, wobei sich die Farbe der Lösung nach orange ändert und die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bande von I im IR-Spektrum bei 1899 cm⁻¹ verschwindet. Man entfernt anschließend das Lösungsmittel im HV, nimmt den Rückstand in einer Et₂O/Pentan-Mischung 1/2 auf, filtriert von wenig Unlöslichem ab und engt das orangegelbe Filtrat zur Trockne ein. Der Rückstand wird in möglichst wenig Pentan gelöst, die orangegelbe Lösung eingengt, wobei der größte Teil von II ausfällt, und auf -78°C abgekühlt. Die fahlgelbe Lösung wird abgossen und der intensiv gelbe, mikrokristalline Rückstand im HV getrocknet. Ausbeute: 290 mg (96% bez. auf I).

Gef.: C, 41.72; H, 6.29; I, 16.97; N, 9.25; W, 25.00. C₂₅H₄₆IN₅W (727.43) ber.: C, 41.28; H, 6.37; I, 17.45; N, 9.63; W, 25.27%.

2. [($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₅W≡CNEt₂]⁺I⁻ (III)

Zur intensiv gelben Lösung von 270 mg (0.37 mmol) II in 50 ml CH₂Cl₂ gibt man 0.05 ml (0.44 mmol) $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ und rührt bei R.T. 1.5 h, wobei sich die Farbe der Lösung nach dunkelrot ändert. Man engt anschließend die Lösung auf einige ml ein und fällt mit einer Et₂O/Pentan-Mischung (1/2) III aus. Dunkelroter, mikrokristalliner Feststoff. Ausbeute: 270 mg (90% bez. auf II). Gef.: C, 44.05; H, 6.89; I, 15.51; N, 10.40; W, 22.55. C₃₀H₅₅IN₆W (810.56) ber.: C, 44.45; H, 6.84; I, 15.66; N, 10.37; W, 22.68%.

3. *trans*-I($t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$)₄W≡CNEt₂ (II) aus III

Eine Suspension von 180 mg (0.22 mmol) III in 25 ml Toluol wird im Ölbad 1 h auf 90°C erhitzt. Sie wandelt sich dabei in eine orangegelbe Lösung um. Man engt

anschließend das Lösungsmittel zur Trockne ein, nimmt den öligen Rückstand in einer Et₂O/Pentan-Mischung (1/2) auf, filtriert von wenig Unlöslichem ab, engt das intensiv gelbe Filtrat zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand aus Pentan um. Man erhält II als intensiv gelbes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 145 mg (90% bez. auf III).

Die Charakterisierung der Substanz erfolgte durch ihr IR- und ¹H-NMR-Spektrum.

Dank

Wir danken Herrn Prof. W.A. Herrmann für die Bereitstellung von Institutsmitteln, Herrn M. Barth, Frl. U. Graf und Frl. L. Eidel für die Durchführung der Elementaranalysen sowie Herrn Prof. H.G. Alt für die Hilfestellung bei der Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 149.
- 2 A.C. Filippou, E.O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 309.
- 3 A.C. Filippou, E.O. Fischer und R.A. Paciello, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 127.
- 4 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 69.
- 5 E.O. Fischer, A.C. Filippou, K. Öfele und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 11.
- 6 A.C. Filippou, E.O. Fischer, H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) 59.
- 7 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 331.
- 8 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1988) 215.
- 9 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.
- 10 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) C1.
- 11 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 141.
- 12 D. Wittmann, Dissertation, T.U. München, 1982.
- 13 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, E. Arnold Ltd., London 1967.
- 14 F.A. Cotton und F. Zingales, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 351.
- 15 D.L. Cronin, J.R. Wilkinson und L.J. Todd, *J. Magn. Res.*, 17 (1975) 353.
- 16 A.C. Filippou, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17 A.C. Filippou, NATO Advanced Research Workshop, Transition-Metal Carbene Complexes, Wildbad Kreuth, Sept. 1988.