

Journal of Organometallic Chemistry, 411 (1991) C21–C26
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21795PC

Preliminary communication

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe

CI *. Gezielter Aufbau eines Diethylaminocarbin-Liganden am Wolfram aus Ethylisocyanid-Vorstufen **

Alexander Constantin Filippou, Walter Grünleitner und Ernst Otto Fischer *

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 W-8046 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 15. Februar 1991)

Abstract

An effective route to the W^0 -diethylaminocarbyne complex $Cp(CO)(EtNC)W\equiv CNEt_2$ (**5**) ($Cp = \eta^5-C_5H_5$) is reported starting from the easily accessible, isomeric mixture of the W^{II} -isocyanide compounds *cis*- and *trans*- $CpW(CO)_2(EtNC)I$ (**1a**, **1b**). Thus oxidative decarbonylation of **1a/1b** with one equivalent of I_2 results in the quantitative formation of the W^{IV} complex $CpW(CO)(EtNC)(I)_3$ (**2**). Subsequent reductive elimination of two iodide ligands in **2** with Na/Hg leads in the presence of EtNC to an isomeric mixture of the W^{II} -compounds *cis*- and *trans*- $CpW(CO)(EtNC)_2I$ (**3a**, **3b**), the formal carbonyl substitution products of **1a** and **1b**, in high yield. Further reduction of **3a/3b** is achieved with Na powder and yields the electron-rich W^0 -metallate $Na[CpW(CO)(EtNC)_2]$ (**4**) in quantitative yield. Finally ethylation of **4** with Et_3OBF_4 occurs exclusively at the isocyanide-nitrogen and affords the desired complex **5**.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zum Mechanismus der reduktiven Isocyanid–Isocyanid-Kupplungsreaktion von $[M(RNC)_6X]^+$ -Komplexen ($M = Mo, W$; $R = ^tBu, Cy$; $X = Cl, Br, I, CN$) zu Bis(alkylamino)acetylen-Verbindungen [2], einer wichtigen CC-Kupplungsreaktion [3], wegen ihres Modellcharakters für bestimmte Elementarschritte der metallkatalysierten reduktiven CO-Polymerisation (Fischer–Tropsch-Reaktion) [4], haben wir den experimentellen Beweis erbracht, daß diese Reaktion aus einer Folge von elementaren Redox- und Protonierungsschritten besteht [2a,b]. Wichtige Zwischenstufen dieser Reaktionsfolge wie die elektronenreichen M^0 -Isocyanid- und Aminocarbin-Komplexe $M(RNC)_6$ und $[(RNC)_5M\equiv CN-(R)R']BF_4$ ($R = Alkyl$; $R' = H, Alkyl$) konnten isoliert, vollständig charakterisiert und gezielt zu den Alkin-Kupplungsprodukten umgesetzt werden [2]. Als eigentlicher Kupplungsschritt erwies sich dabei die säureinduzierte CC-Verknüpfung eines

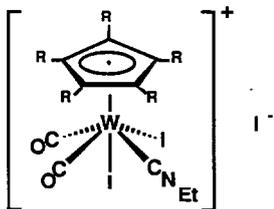
* C. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Erwin Weiss zum 65. Geburtstag gewidmet.

Aminocarbin- mit einem Isocyanid-Liganden, eine für isocyanid-substituierte Carbin-Komplexe des nullwertigen Molybdäns und Wolframs charakteristische, neuartige Reaktion [5], bei welcher nach ersten Befunden Bis(aminocarbin)-Komplexzwischenstufen durchlaufen werden [2a,5e]. In diesem Zusammenhang konnten wir auch zeigen, daß ein elektronenreiches Metallzentrum sowohl die Umwandlung der elektronenreichen M^0 -Isocyanid-Intermediate in die Aminocarbin-Folgeprodukte als auch deren säureinduzierte Carbin-Isocyanid-Kupplungsreaktion zu den Bis(amino)acetylen-Produkten fördert. Um den Einfluß der Ligandensphäre auf den Ablauf der reduktiven Isocyanid-Isocyanid-Kupplungsreaktion zu bestimmen, haben wir die Synthese Cp- und Cp*-substituierter Aminocarbin-Komplexe aus Isocyanid-Vorstufen erfolgreich angestrebt [6] und dabei die Bedeutung des Elektrophils für die regioselektive Umwandlung elektronenreicher Isocyanid-Verbindungen zu Aminocarbin-Komplexen demonstriert [6e,f]. In Fortsetzung dieser Arbeiten berichten wir hier über die gezielte Darstellung von $Cp(CO)(EtNC)W\equiv CNEt_2$ aus Ethylisocyanid-Vorstufen.

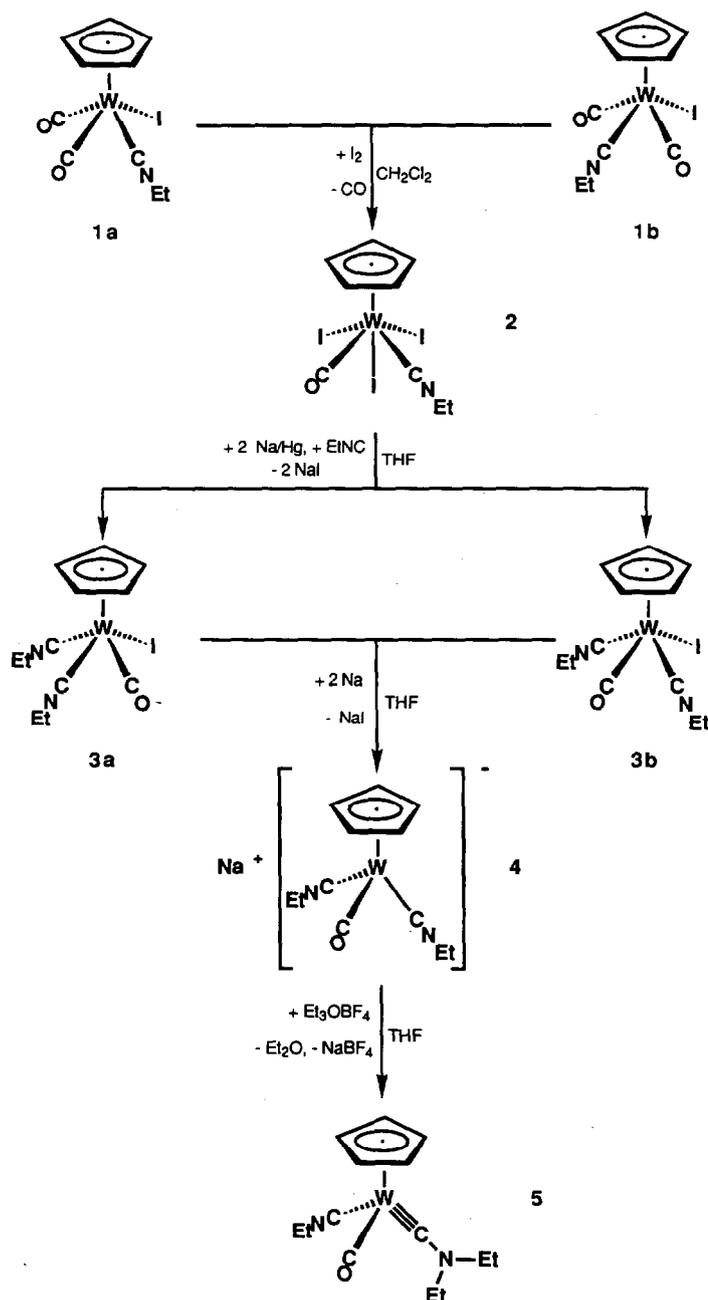
Dazu wird ausgehend vom Isomergemisch der W^{II} -Isocyanid-Komplexe *cis*- und *trans*- $CpW(CO)_2(EtNC)I$ (**1a**, **1b**), einem aus $W(CO)_6$ nach einer kürzlich entwickelten Syntheseroute leicht zugänglichen und daher idealen Ausgangsmaterial, zunächst durch oxidative Decarbonylierung mit einem Äquivalent I_2 der W^{IV} -Komplex $CpW(CO)(EtNC)(I)_3$ (**2**) in quantitativer Ausbeute erhalten (Schema 1). Der rostfarbene, nur in CH_2Cl_2 mäßig, in THF, Toluol und Et_2O dagegen unlösliche Komplex **2** zeichnet sich durch eine für einen W^{IV} -Carbonyl-Komplex erstaunliche thermische Stabilität aus [Fp. $165^\circ C$ (Zers.)] [6b].

Bei der Oxidation von **1a/1b** zu **2**, entsteht intermediär ein Komplex, welcher sich im IR-Spektrum der Reaktionslösung (CH_2Cl_2) durch eine $\nu(C\equiv NEt)$ -Absorptionsbande bei 2246 cm^{-1} sowie zwei $\nu(C=O)$ -Absorptionsbanden nahezu gleicher Intensität bei 2103 und 2052 cm^{-1} auszeichnet. Dieser Komplex geht unter langsamer CO-Eliminierung bei Raumtemperatur in **2** über. Eine ähnliche Zwischenstufe wird auch bei der Bildung der zu **2** analogen Cp*-Verbindung $Cp^*W(CO)(EtNC)(I)_3$ aus *cis/trans*- $Cp^*W(CO)_2(EtNC)I$ und I_2 durchlaufen, welche im IR-Spektrum die gleiche Zahl von $\nu(C\equiv NEt)$ - und $\nu(C=O)$ -Absorptionsbanden bei jedoch etwas niedrigeren Wellenzahlen aufweist [6b]. Diesen Intermediaten kann auf der Basis von Strukturuntersuchungen an M^{IV} -Komplexen des Typs $[CpM(CO)_n(^tBuNC)_{3-n}(I)_2]I$ ($M = Mo, W; n = 0, 1$) folgende ionische Struktur zugeordnet werden [7].



R = H, Me

Eine selektive, reduktive Eliminierung zweier Iodo-Liganden wird aus **2** mit zwei Äquivalenten Na/Hg erzielt und führt in Gegenwart von EtNC zum Isomergemisch der W^{II} -Isocyanid-Komplexe *cis*- und *trans*- $CpW(CO)(EtNC)_2I$ (**3a**, **3b**). Dieses wird nach chromatographischer Reinigung an Al_2O_3 als rotes, luftempfind-



Schema 1.

liches in allen gängigen organischen Lösungsmitteln (außer n-Pentan) gut lösliches Öl in 81%-iger Ausbeute isoliert. Die weitere Reduktion von **3a/3b** erfolgt mit Na-Staub in THF und führt zum elektronenreichen Isocyanid-Metallat $Na[CpW(CO)(EtNC)_2]$ (**4**) (Schema 1). Der Komplex **4** kann als pyrophorer, äußerst

wasserempfindlicher, gelber Feststoff isoliert, jedoch für weitere Umsetzungen auch *in situ* eingesetzt werden. Der Elektronenreichtum von **4** wird sowohl IR-spektroskopisch durch die mit 1843 (vs), 1741 (vs) und 1677 (vs) cm^{-1} extrem tiefe Lage der $\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et}))$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen (THF) [6b] als auch durch die ausgesprochen hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen demonstriert. So wird **4** von einem Äquivalent Et_3OBF_4 in THF bei -80°C schnell und selektiv am Isocyanid-Stickstoff unter Bildung des Diethylaminocarbin-Komplexes $\text{Cp}(\text{CO})(\text{EtNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**5**) ethyliert (Schema 1).

Die Zusammensetzung und Struktur sämtlicher Komplexe wurden elementaranalytisch und spektroskopisch gesichert. So beobachtet man beim Übergang vom W^{IV} -Komplex **2** über das Isomerengemisch der W^{II} -Komplexe **3a** und **3b** zum W^0 -Metallat **4** eine drastische Abnahme der $\nu(\text{C}\equiv\text{N}(\text{Et}))$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungsfrequenzen in den IR-Spektren. Diese Absorptionen liegen in **2**, **3a/3b**, **4** und **5** erwartungsgemäß bei höheren Wellenzahlen als die der analogen Cp^* -Komplexe [6b]. Im ^1H -NMR-Spektrum des Isomerengemisches **3a/3b** findet man zwei Singulett-Resonanzen für die Cyclopentadienyl-Protonen. Das Cp-Signal bei höherem Feld (δ 5.25) wird dem *cis*-Isomeren **3a**, jenes bei tieferem Feld (δ 5.36) dem *trans*-Isomeren **3b** zugeordnet. Diese eindeutige Zuordnung gelingt durch Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren der nach chromatographischer Trennung isomerenrein erhaltenen Molybdän-tert-Butylisocyanid-Komplexe *cis*- und *trans*- $\text{CpMo}(\text{CO})(^t\text{BuNC})_2\text{I}$ und wird zusätzlich durch die ähnliche chemische Verschiebung der Cp-Protonen in den analogen Wolfram-Verbindungen *cis*- und *trans*- $\text{CpW}(\text{CO})(^t\text{BuNC})_2\text{I}$ abgesichert (*cis*: δ 5.25; *trans*: δ 5.33, CD_2Cl_2 , $+20^\circ\text{C}$) [7c]. Das **3a/3b**-Molverhältnis wird aus der relativen Intensität der Cp-Signale mit 1.6/1 bestimmt und liegt somit deutlich höher als das der analogen Cp^* -Komplexe *cis*- und *trans*- $\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})(\text{EtNC})_2\text{I}$ (*cis/trans* = 1/6.5). Es ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der restlichen Signale im ^1H -NMR- sowie der Kohlenstoff-Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum des Isomerengemisches **3a/3b**. Das *cis*-Isomere **3a** weist C_1 -Symmetrie auf und liegt demnach als Enantiomergemisch vor. Demnach sind die Methylen-Protonen der zwei nicht äquivalenten EtNC-Liganden in **3a** diastereotop und sollten mit den jeweiligen Methylprotonen ein ABX_3 -Spinsystem bilden. Sie sind jedoch in beiden Liganden zufällig isochron und erscheinen daher als einfache Quartetts bei jeweils δ 4.00 und 4.11. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Isomerengemisches erscheint die Carbonyl-Resonanz des *trans*-Isomeren **3b** erwartungsgemäß bei tieferem Feld (δ 248.4) als die des *cis*-Isomeren **3a** (δ 234.0) [6b,7c]. Die spektroskopischen Daten des Carbin-Komplexes **5** sind früher diskutiert worden [1].

Der oben beschriebene Weg bietet einen einfachen Zugang zu $\text{Cp}(\text{CO})(\text{EtNC})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (**5**). So führt er ausgehend von $\text{W}(\text{CO})_6$ in sieben Stufen mit einer Gesamtausbeute von ca. 34% zur Zielverbindung. Darüber hinaus laufen sämtliche Einzelschritte ohne die Bildung von Nebenprodukten ab, sodaß aufwendige Trennoperationen vermieden werden. Die Zwischenprodukte sind zudem thermisch stabile, in großem Maßstab und analysenrein darstellbare Verbindungen. Dadurch werden eingehende Reaktivitätsuntersuchungen an **5** gegenüber Elektrophilen (insbesondere Brönsted-Säuren) ermöglicht, welche im Zusammenhang mit der reduktiven CC-Kupplung zweier Isocyanid-Liganden an niedervalenten Wolfram-Zentren von besonderem Interesse sind [2,3].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter N_2 -Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Soweit eine chromatographische Reinigung der Produkte nötig war, wurde diese an einer thermostatisierbaren Säule (45×1.5 cm) durchgeführt. Als stationäre Phase diente Aluminiumoxid (0.063 mm – 0.2 mm, neutral, Akt. I), welches vorher im HV getrocknet und mit Stickstoff beladen wurde. Die Darstellung von **1a/1b** erfolgte nach [6a].

IR-Spektren: Nicolet FT IR-Spektrometer; 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Jeol FT NMR-Spektrometer GX 400; δ -Werte sind auf das Lösungsmittelrestsignal bezogen (CD_2Cl_2 , δ_H 5.32 und δ_C 53.8 ppm); alle $^3J(HH)$ -Kopplungskonstanten in den Ethylgruppen betragen 7.3 Hz. Massenspektren: Finnigan MAT 90 Spektrometer; m/z -Werte bezogen auf das ^{184}W -Isotop.

1. *CpW(CO)(EtNC)(I)*₃ (**2**). Eine Lösung von 1.49 g (3.06 mmol) des Isomerenmisches **1a/1b** in 50 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 780 mg (3.07 mmol) Iod in 20 ml CH_2Cl_2 versetzt und solange (18 h) gerührt, bis im IR-Spektrum der roten Reaktionsmischung die $\nu(C\equiv N\text{Et})$ - bzw. $\nu(C\equiv O)$ -Absorptionsbanden des Eduktes bei 2162 bzw. 1964 und 1898 cm^{-1} sowie des intermediär entstehenden Komplexes $[CpW(CO)_2(EtNC)(I)_2]I$ bei 2246 bzw. 2103 und 2052 cm^{-1} verschwunden sind. Die entstandene rote Suspension wird auf wenige ml eingengt, mit Et_2O versetzt, die überstehende fast farblose Lösung abgegossen und der Niederschlag im HV getrocknet. Der Komplex **2** wird als rostfarbener, mikrokristalliner Feststoff isoliert. Ausbeute: 2.18 g (quantitativ). Gef.: C, 15.50; H, 1.66; I, 52.96; N, 1.90; O, 2.42; W, 25.03. $C_9H_{10}I_3NOW$ (712.75) ber.: C, 15.17; H, 1.41; I, 53.41; N, 1.97; O, 2.24; W, 25.79%. IR (CH_2Cl_2): 2210m, 2195w [$\nu(C\equiv N\text{Et})$], 2009 vs [$\nu(C\equiv O)$]. 1H -NMR (CD_2Cl_2 , +20 °C): δ 1.50 (t, 3H, *Me*, EtNC), 4.05 (q, 2H, CH_2 , EtNC), 5.70 (s, 5H, C_5H_5). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , +20 °C): 14.0 (*Me*, EtNC), 41.9 (CH_2 , EtNC), 93.2 (C_5H_5), 196.6 (CO) (die Isocyanidkohlenstoff-Resonanz konnte wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung in CD_2Cl_2 nicht beobachtet werden).

2. *cis/trans-CpW(CO)(EtNC)_2I* (**3a/3b**). Eine Suspension von 620 mg (0.87 mmol) **2** in 50 ml THF wird bei Raumtemperatur mit 0.08 ml (1.08 mmol) EtNC und 0.35 ml 0.85% Na/Hg (1.74 mmol Na) versetzt und 5 min gerührt. Die entstandene rote Lösung wird mit einer Filterkanüle vom Quecksilber und ausgefallenen NaI abfiltriert, das Filtrat auf wenige ml eingengt, auf eine Säule, welche mit einer Suspension von Aluminiumoxid in n-Pentan beladen ist, gegeben und bei 0 °C chromatographiert. Das Isomerenmisch **3a/3b** wird mit CH_2Cl_2/Et_2O (1/5) eluiert und das Eluat zur Trockne eingengt. Das erhaltene rote, bei Raumtemperatur ölige Produkt wird mehrere Stunden im HV getrocknet. Ausbeute: 360 mg (81%). Gef.: C, 28.26; H, 3.01; I, 24.77; N, 5.60; W, 35.52. $C_{12}H_{15}IN_2OW$ (514.02) ber.: C, 28.04; H, 2.94; I, 24.69; N, 5.45; W, 35.77%. IR (CH_2Cl_2): 2142s, 2123s, 2099m [$\nu(C\equiv N\text{Et})$], 1868 s [$\nu(C\equiv O)$]. 1H -NMR (CD_2Cl_2 , +20 °C), **3a**: δ 1.37 (t, 3H, *Me*, EtNC), 1.41 (t, 3H, *Me*, EtNC), 4.00 (q, 2H, CH_2 , EtNC), 4.11 (q, 2H, CH_2 , EtNC), 5.25 (s, 5H, C_5H_5); **3b**: δ 1.38 (t, 6H, $2 \times Me$, EtNC), 4.14 (q, 4H, $2 \times CH_2$, EtNC), 5.36 (s, 5H, C_5H_5). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , +20 °C), **3a**: δ 16.2 (*Me*, EtNC), 16.3 (*Me*, EtNC), 40.7 (CH_2 , EtNC), 41.6 (CH_2 , EtNC), 89.6 (C_5H_5), 154.9 (EtNC, *trans* zu CO), 165.5 (EtNC, *trans* zu I), 234.0 (CO); **3b**: δ 16.7 (*Me*, EtNC), 41.2 (CH_2 , EtNC), 90.1 (C_5H_5), 156.6 (EtNC), 248.4 (CO). EI-MS (70 eV):

m/z 514 [M^+], 486 [$M - CO$]⁺ (Basispeak), 457 [$M - CO - Et$]⁺, 431 [$M - CO - EtNC$]⁺, 402 [$M - CO - EtNC - Et$]⁺, 376 [$M - CO - 2 EtNC$]⁺, 275 [$M - CO - EtNC - Et - I$]⁺.

3. $Cp(CO)(EtNC)W \equiv CNEt_2$ (**5**). Eine Lösung von 360 mg (0.70 mmol) des Isomerengemisches **3a/3b** in 50 ml THF wird unter peinlichstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit 32 mg (1.40 mmol) Na-Staub versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wandelt sich die rote Reaktionslösung in eine gelbe Suspension um. Man läßt das ausgefallene NaI absitzen, filtriert mit einer Filterkanüle die überstehende gelbe Lösung des Isocyanidmetallats $Na[CpW(CO)(EtNC)_2]$ (**4**) ab, kühlt das Filtrat auf $-80^\circ C$, versetzt dieses mit 130 mg (0.68 mmol) Et_3OBF_4 und rührt die Suspension 2 h bei $-80^\circ C$. Anschließend zieht man das Lösungsmittel bei $-40^\circ C$ ab, nimmt den Rückstand in einer auf $-40^\circ C$ vorgekühlten Et_2O/n -Pentan-Mischung (3/1) auf und filtriert bei $-40^\circ C$ über eine kurze Aluminiumoxid-Schicht (3×2 cm) ab. Das Filtrat wird zur Trockne eingengt und der Rückstand aus n -Pentan kristallisiert. Der Komplex **5** wird als gelber, mikrokristalliner Feststoff, der unterhalb Raumtemperatur schmilzt, erhalten. Ausbeute: 180 mg (62% bez. auf **3a/3b**). Die Charakterisierung des Produktes erfolgte durch Vergleich seiner IR-, 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren mit denen einer analysenreinen Probe, welche aus $Cp(Br)_2(CO)W \equiv CNEt_2$ durch reduktive Enthaloxygenierung in Gegenwart von EtNC erhalten wurde [6b].

Dank. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert, der wir an dieser Stelle danken. Unser Dank gilt ferner Herrn Prof. W.A. Herrmann für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Literatur

- 1 A.C. Filippou, W. Grünleitner und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 401 (1991) C37.
- 2 (a) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 393 (1990) C10; (b) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 46 (1991) 216; (c) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 99.
- 3 (a) C.T. Lam, P.W.R. Corfield und S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 617; (b) C.M. Giandomenico, C.T. Lam und S.J. Lippard, *ibid.*, 104 (1982) 1263; (d) S. Warner und S.J. Lippard, *Organometallics*, 8 (1989) 228.
- 4 (a) J.P. Collman und L.S. Hegeudus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987; (b) C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 61; (c) A. Jones und B.D. McNicol, *J. Catal.*, 47 (1977) 384; (d) E.L. Muetterties und J. Stein, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 479; (e) K.M. Nicholas, *Organometallics*, 1 (1982) 1713.
- 5 (a) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1023; (b) A.C. Filippou, C. Völkl, W. Grünleitner und P. Kiprof, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 224; (c) A.C. Filippou, C. Völkl, W. Grünleitner und P. Kiprof, *Z. Naturforsch. B*, 45 (1990) 351; (d) A.C. Filippou, *Polyhedron*, 9 (1990) 727; (e) A.C. Filippou und W. Grünleitner, Manuskript in Vorbereitung.
- 6 (a) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1572; (b) W. Grünleitner, *Diss. Techn. Univ. München*, 1991; (c) A.C. Filippou, E.O. Fischer und W. Grünleitner, *J. Organomet. Chem.*, 386 (1990) 333; (d) A.C. Filippou, W. Grünleitner, E.O. Fischer, W. Imhof und G. Huttner, *ibid.*, 413 (1991) 165; (e) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *ibid.*, 407 (1991) 61; (f) A.C. Filippou, W. Grünleitner, C. Völkl und P. Kiprof, *ibid.*, 413 (1991) 181.
- 7 (a) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 666; (b) A.C. Filippou, W. Grünleitner und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 325; (c) A.C. Filippou und W. Grünleitner, *ibid.*, 378 (1989) 387.