

Preliminary communication

Synthese von Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-wolfram und Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-methyl-wolfram

Cornelius G. Kreiter * und Thomas Hellmann

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße,
 W-6750 Kaiserslautern (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. Dezember 1990)

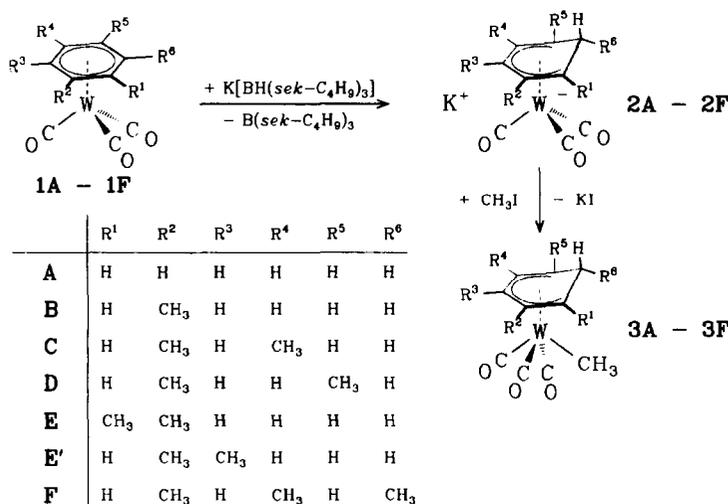
Abstract

η^6 -Arene-tricarbonyl-tungsten (arene = benzene (**1A**), toluene (**1B**), *m*-xylene (**1C**), *p*-xylene (**1D**), *o*-xylene (**1E**), mesitylene (**1F**)) yield with potassium-tri-*sec*-butylboranate correspondingly methyl-substituted tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-tungstates (**2A–2F**). Similarly **1A** reacts with methyl lithium to tricarbonyl- η^5 -*anti*-6-methylcyclohexadienyl-tungstate (**4A**). In THF **2A–2F** and **4A** are converted by methyl iodide to tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-methyl-tungsten (**3A–3F**) and tricarbonyl- η^5 -*anti*-6-methylcyclohexadienyl-methyl-tungsten (**5A**). The complexes were characterized by C, H elemental analyses and by IR and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy.

Im Gegensatz zu den zahlreichen Übergangsmetall-Komplexen mit η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden sind korrespondierende η^5 -Cyclohexadienyl-Komplexe eher selten [1]. Der Grund ist in der leichten Zugänglichkeit von Natriumcyclopentadienid zu sehen, welches mit Übergangsmetallhalogeniden durch einfache Metathese η^5 -Cyclopentadienyl-Komplexe liefert. Da der Cyclohexadienyl-Ligand meist durch Hydrid-Addition an η^6 -Benzol- oder durch Hydrid-Abstraktion von η^4 -1,3-Cyclohexadien-Liganden erhalten wird, setzt die Synthese von η^5 -Cyclohexadienyl-Komplexen geeignete η^6 -Benzol- oder η^4 -1,3-Cyclohexadien-Komplexe voraus.

Beispiele für strukturell charakterisierte Carbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-Komplexe sind Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-mangan [2] und Tricarbonyl- η^5 -1-methoxy-cyclohexadienyl-eisen-tetrafluoroborat [3]. Ersteres wird aus Tricarbonyl- η^6 -benzol-mangan-perchlorat und Natriumborant [4], letzteres aus Tricarbonyl- η^4 -1-methoxy-1,3-cyclohexadien-eisen durch Hydrid-Abstraktion mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat gewonnen [5]. Weiterhin sind Tricarbonyl- η^5 -heptamethylcyclohexadienyl-eisen-hexafluorophosphat [6] sowie Tricarbonyl- η^5 -hexamethylcyclohexadienyl-rhenium [7] strukturanalytisch charakterisiert.

Die Reaktion von η^6 -Benzol-tricarbonyl-chrom mit Lithium-Organen, die sich von Alkylnitrilen oder 1,3-Dithian ableiten, liefert ebenfalls in *anti*-6-Stellung (bezogen auf das Zentralatom) substituierte Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-chromat-Anionen [8]. Durch Oxidation beispielsweise mit Iod, Disauerstoff oder Eisen



Schema 1

(III) können aus diesen substituierte Benzol-Derivate freigesetzt werden. Vergleichbar reagiert Tricarbonyl- η^6 -ethylbenzol-chrom mit tert-Butyllithium und nachfolgender Oxidation mit Ce^{4+} zu *m*- und *p*-tert-Butyl-ethyl-benzol [9].

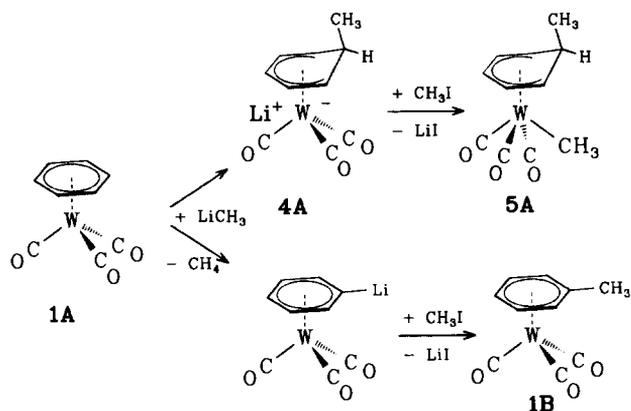
n-Butyl- oder Phenyllithium ergeben mit η^6 -Benzol-tricarbonyl-chrom keine entsprechenden Produkte. Vielmehr lithiiert *n*-Butyllithium den η^6 -Benzol-Liganden [10] und Phenyllithium addiert an einem Carbonyl-Liganden zu Lithium- η^6 -benzol-benzoyl-dicarbonyl-chromat, welches mit Methiodid η^6 -Benzol-dicarbonyl-methoxyphenylcarben-chrom liefert [11].

Wir fanden, daß die Reaktion von η^6 -Aromat-tricarbonyl-wolfram (Aromat = Benzol (1A), Toluol (1B) [12], *m*-Xylol (1C), *p*-Xylol (1D) [12], *o*-Xylol (1E), Mesitylen (1F) mit Kalium-tri-sec-butylboranat einen bequemen Zugang zu unsubstituierten und methylierten Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-wolframaten (2A-2F) eröffnet. Diese lassen sich mit Methiodid in THF-Lösung in guten Ausbeuten in die entsprechenden Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-methyl-wolfram-Komplexe (3A-3F) überführen.

3E, 3E' fallen als nicht auftrennbares Isomerengemisch im Verhältnis 6:1 an (Schema 1). Die Verbindungen sind unter Argon bei $-78^\circ C$ über längere Zeit beständig.

Eine ähnliche, wenn auch deutlich schlechter ablaufende Reaktion zeigt Methyl-lithium mit 1A in THF in Gegenwart von tetramethylethylendiamin. Das entstehende Tricarbonyl- η^5 -*anti*-6-methylcyclohexadienyl-wolfram (4A) ergibt mit Methiodid in THF-Lösung Tricarbonyl- η^5 -*anti*-6-methylcyclohexadienyl-methyl-wolfram (5A). Als Hauptprodukt wird Tricarbonyl- η^6 -toluol-wolfram (1B) erhalten. Dieses entsteht offenbar durch Lithiierung von 1A am Benzolring und Methylierung durch Methiodid (Schema 2).

Die IR-Spektren der Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-methyl-wolfram-Komplexe (3A-3F, 5A) zeigen im CO-Bereich jeweils eine starke und eine sehr starke Bande, die eine Entartung von zwei der drei Streckschwingungen der $W(CO)_3$ -Gruppen anzeigen (s. Experimenteller Teil für 3A).



Schema 2

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe (3A–3F, 5A) beweisen zwingend deren Konstitution. Die Stammverbindung Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-methyl-wolfram (3A) ergibt sechs ^1H -NMR-Signale mit den relativen Intensitäten 1 : 2 : 1 : 2 : 1 : 3. Charakteristisch ist das Singulett der am Wolfram gebundenen Methylgruppe bei 1.44 ppm mit deutlichen ^{183}W -Satelliten. Für die beiden chemisch unterschiedlichen 6-Methylenprotonen des η^5 -Cyclohexadienyl-Liganden werden Signale bei δ 2.90 (*anti*) und 2.55 (*syn*) ppm erhalten. Die Protonen der fünf olefinischen sp^2 -Methingruppen bilden ein $\text{AA}'\text{MM}'\text{X}$ -System, welches mit $\text{H}(6\text{syn})$ in Spin-Spin-Wechselwirkung steht. Für die asymmetrisch methylsubstituierten Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-methyl-wolfram-Komplexe sind entsprechend dem Substituentenmuster die genannten Signale verdoppelt und teilweise durch Methylsignale ersetzt, wodurch sich die Spektren wieder vereinfachen.

Die ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelten Konstitutionen der Komplexe 3B–3F zeigen, daß nur an 1F die Hydrid-Addition an einem methylierten C-Atom erfolgt. Sieht man bei den anderen Komplexen von dieser Möglichkeit ab, so sind für 1D ein Paar enantiomerer Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-methyl-wolfram-Komplexe, für 1B und 1C je drei und von 1E zwei Isomere bzw. Enantiomerenpaare denkbar. Tatsächlich kann jedoch lediglich ausgehend von 1E ein Gemisch der beiden möglichen diastereomeren Enantiomerenpaare 3E, 3E' isoliert werden. Die Komplexe 3B, 3C und 3F sprechen für die Bevorzugung des Angriffs des Kalium-tri-*sec*-butylboranat in der *m*-Stellung zu dem bzw. den Methylsubstituenten.

Diese ersten Ergebnisse zeigen, daß ausgehend von η^6 -Aromat-tricarbonyl-wolfram mit Nukleophilen leicht Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-methyl-wolfram und ringsubstituierte Derivate dargestellt werden können, die interessante Ausgangsmaterialien für vielerlei weitere Reaktionen sind.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter katalytisch von Sauerstoff befreitem und mit Molekularsieb getrocknetem Argon ausgeführt. Die benutzten Lösemittel waren mit Phosphorpentoxid absolutiert. Kalium-tri-*sec*-butylboranat in THF (Janssen Chimica, Beerse, Belgien), Methylithium in Ether (Merck, Darmstadt).

IR: Spektrophotometer 881 (Perkin-Elmer); $^1\text{H-NMR}$: WP 200 bzw. AM 400 (Bruker, Karlsruhe) bei 200 MHz bzw. 400 MHz; Elementaranalysen: Microanalyser 240 (Perkin Elmer).

Darstellung von Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-methyl-wolfram (3A). 350 mg (1 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-benzol})]$ (1A) werden in 60 ml trockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 4 mmol Kalium-tri(sec-butyl)boranat in THF (1 mol l^{-1}) langsam zugetropft. Die Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-wolframat (2A) enthaltende Reaktionslösung wird auf RT erwärmt, 30 min gerührt, wieder auf -78°C gekühlt und langsam mit 4 mmol Methyljodid in THF (10%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und über Filterflocken filtriert. Das Solvens wird am HV entfernt und der Rückstand mit 100 ml Ether extrahiert. Die erhaltene Lösung wird auf 5 ml eingeeengt und über eine kurze Säule an silanisierendem Kieselgel bei -40°C mit Pentan als Elutionsmittel chromatographiert. Aus dem eingeeengten Eluat wird durch Kühlen auf -35°C Tricarbonyl- η^5 -cyclohexadienyl-methyl-wolfram (3A) in Form gelber Kristalle gewonnen. Ausbeute 220 mg (60% bez. auf 1A).

2A, IR: 1895s, 1793s, 1751s cm^{-1}

3A, IR: 2020s, 1942ss cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: H(1,5) 2.84, H(2,4) 4.14, H(3) 5.07, H(6*anti*) 2.90, H (6*syn*) 2.55, W- CH_3 1.44 ppm in C_7D_8 , 273 K. Anal. Gef.: C, 32.9; H, 2.80. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{W}$ (362.04) ber.: C, 33.18; H, 2.78%.

Darstellung von Tricarbonyl- η^5 -anti-6-methylcyclohexadienylmethyl-wolfram (5A). 350 mg (1 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-benzol})]$ (1A) werden in 60 ml trockenem THF gelöst und auf -78°C gekühlt. 5 mmol Methylolithium in Hexan ($c = 1,6\text{ mol l}^{-1}$) und 465 mg (4 mmol) Tetramethylethylendiamin werden in 10 ml THF gelöst und langsam zu 1A getropft. Die Tricarbonyl- η^5 -anti-6-methylcyclohexadienyl-wolframat (4A) enthaltende Reaktionslösung wird auf RT erwärmt, 30 min gerührt, wieder auf -78°C gekühlt und langsam mit 4 mmol Methyljodid in THF (10%) versetzt. Die Lösung wird auf RT erwärmt und über Filterflocken filtriert. Das Solvens wird am HV entfernt und der Rückstand mit 100 ml Ether extrahiert. Der Lösung werden 2 g Kieselgel zugefügt, der Ether am HV entfernt, der Rückstand auf eine mit Kieselgel gefüllte Säule aufgebracht und bei -40°C chromatographiert. Mit Pentan/Ether 10/1 wird eine gelbe Zone eluiert, aus der nach Einengen und Kühlen auf -35°C Tricarbonyl- η^5 -anti-6-methylcyclohexadienyl-methyl-wolfram (5A) in Form gelber Kristalle gewonnen wird. Ausbeute: 75 mg (20% bez. auf 1A).

4A, IR: 1902s, 1816s, 1717s cm^{-1} .

5A, IR: 2020s, 1941ss cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: H(1,5) 3.10, H(2,4) 4.14, H(3) 5.05, $\text{CH}_3(6\text{anti})$ 0.42, H(6*syn*) 2.20, W- CH_3 1.36 ppm in C_7D_8 , 273 K.

Als zweite gelbe Zone wird mit Ether Tricarbonyl- η^6 -toluol-wolfram eluiert. Ausbeute 180 mg (50% bez. auf 1A).

Dank. Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 2 M.R. Churchill und F.R. Scholer, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1950.

- 3 R. Mason, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston, MA, S
Lectures, Vol. 6 1971, S. 31.
- 4 G. Winkhaus, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3807.
- 5 E.O. Fischer und R.D. Fischer, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 919.
- 6 Yu.V. Gatilov, N.G. Bokii und Yu.T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, 16 (1975) 855.
- 7 M.R. Churchill, *Chem. Commun.*, (1967) 777.
- 8 M.F. Semmelhack, H.T. Hall, Jr., R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu u
Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3535.
- 9 R.J. Card und W.S. Trayhanowsky, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 3823.
- 10 M.F. Semmelhack, in D. Seyferth (Ed.), *New Applications of Organometallic Reagents in O*
Synthesis, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 361.
- 11 H.V. Beck, E.O. Fischer und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 26 (1971) C41.
- 12 W. Strohmeier, *Z. Naturforsch. B*, 17 (1962) 566.