

## **Pentacarbonyl(organylphenoxycarben)-Komplexe des Chrom(0) und Wolfram(0)**

Übergangsmetall—Carben-Komplexe, CIV<sup>1</sup>

Von

**Ernst O. Fischer, Tassilo Selmayr und Fritz R. Kreißl**

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität München  
Bundesrepublik Deutschland

*(Eingegangen am 1. Dezember 1976)*

*Pentacarbonyl(acetoxyorganylcarbene) Complexes of Chromium(0) and Tungsten(0). Transition Metal Carbene Complexes, CIV*

Pentacarbonyl(acetoxyorganylcarbene) complexes of chromium(0) and tungsten(0) react with sodium phenolate to give pentacarbonyl(organylphenoxycarbene)chromium(0) and tungsten(0).

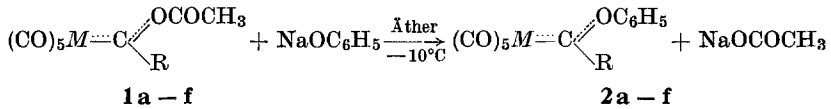
Die Darstellungsmethode für Alkoxyorganylcarben-Komplexe des Chrom(0), Molybdän(0) und Wolfram(0), die Reaktion des entsprechenden Metallcarbonyls mit Lithiumorganylen und anschließende Umsetzung der so erhaltenen Lithiumacylmetallate mit Alkylierungsmitteln<sup>2</sup>, läßt sich wegen des Mangels an einfach zugänglichen Phenylierungsreagentien nur bedingt auf die Darstellung von Phenoxyorganylcarben-Komplexen übertragen<sup>3</sup>.

Connor et al.<sup>4</sup> zeigten, daß Pentacarbonyl[acetoxy(2-furyl)carben]chrom(0) mit Natriumphenolat zu Pentacarbonyl(2-furyl-phenoxy-carben)chrom(0) umgesetzt werden kann. Im Zuge unserer Untersuchungen über Acetoxyorganylcarben-Komplexe<sup>1</sup> stellte sich uns die Frage, ob und wie weit diese Umsetzung verallgemeinert werden kann.

### **Präparative Ergebnisse**

Lösungen von Pentacarbonyl(acetoxyorganylcarben)metall-Komplexen<sup>1</sup> geben mit Natriumphenolat in Äther nach Aufarbeitung der

Reaktionsgemische die entsprechenden Pentacarbonyl(organylphenoxy-carben)-Komplexe **2 a—f**.



<b>1, 2:</b>	<i>M</i>	<i>R</i>	<i>M</i>	<i>R</i>
<b>a</b>	Cr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>d</b>	W
<b>b</b>	Cr	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	<b>e</b>	W
<b>c</b>	Cr	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub>	<b>f</b>	W
				p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>
				C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sup>a</sup>
				C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S <sup>b</sup>

<sup>a</sup> 2-Furyl.

<sup>b</sup> 2-Thienyl.

Die neuen diamagnetischen Komplexe **2 a—f** sind sehr gut löslich in polaren Solventien wie Aceton, Äther oder Methylenchlorid. In unpolaren Medien, wie *n*-Pentan oder *n*-Hexan, lösen sie sich weit weniger gut und können daraus als Nadeln auskristallisiert werden. Alle Komplexe sind wenig luft- und temperaturempfindlich (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1. *Eigenschaften der Pentacarbonyl(organylphenoxy-carben)metall-Komplexe 2 a—f*

Verbindung	Farbe	Schmp., °C
(CO) <sub>5</sub> CrC(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>(2 a)</b> bernsteinfarben	54
(CO) <sub>5</sub> CrC(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	<b>(2 b)</b> rotbraun	70
(CO) <sub>5</sub> CrC(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub>	<b>(2 c)</b> dunkelbraun	71
(CO) <sub>5</sub> WC(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	<b>(2 d)</b> rotbraun	112
(CO) <sub>5</sub> WC(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	<b>(2 e)</b> dunkelbraun	135
(CO) <sub>5</sub> WC(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	<b>(2 f)</b> grünlich	146

## Spektroskopische Untersuchungen

### *IR-Spektren im ν<sub>CO</sub>-Bereich*

Bei der Zuordnung der IR-Absorptionen (siehe Tab. 2) konnte für die Organylphenoxy-carbenmetall-Komplexe eine quasioctaedrische Struktur und damit annähernde C<sub>4v</sub>-Symmetrie für die M(CO)<sub>5</sub>-Gruppe angenommen werden. Die CO-Kraftkonstanten wurden deshalb nach *Cotton* und *Kraihanzel*<sup>5</sup> berechnet.

Die ν<sub>CO</sub>-Frequenzen der Rasse A<sub>1</sub> der Phenoxy-carben-Komplexe (**2 a—f**) zeigen in den meisten Fällen niedrigere Werte als bei den bereits bekannten Pentacarbonyl(methoxyorganyl-carben)metall-Komplexen<sup>6-8</sup> mit gleichen Substituenten R. In Übereinstimmung damit

sind auch die Werte der Kraftkonstanten  $k_1$  für die Streckschwingung der zum Carben-Liganden *trans*-ständigen CO-Gruppe kleiner als in den entsprechenden Methoxycarben-Komplexen, was auf eine Vergrößerung des  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnisses des Carben-Liganden

Tabelle 2.  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) und CO-Kraftkonstanten (in  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ) von  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{R}$  ( $M = \text{Cr}, \text{W}$ ) (**2 a–f**) in *n*-Pentan

Nr.	$A_1^2$	$A_1^1$	E	$k_1$	$k_2$	$k_i$
<b>2 a</b>	2061 (m)	1949 (s)	1957 (vs)	15,49	15,79	0,26 <sup>3</sup>
<b>2 b</b>	2057 (m)	1945 (s)	1953 (vs)	15,43	15,91	0,25
<b>2 c</b>	2064 (m)	1953 (s)	1961 (vs)	15,56	16,03	0,25
<b>2 d</b>	2067 (m)	1945 (sh)	1951 (vs)	15,45	15,94	0,28
<b>2 e</b>	2066 (m)	1957 (sh)	1950 (vs)	15,66	15,91	0,28
<b>2 f</b>	2066 (m)	1961 (sh)	1951 (vs)	15,73	15,92	0,28

beim Ersatz einer Methoxy- durch eine Phenoxygruppe hinweist. Bei der Phenoxygruppe scheint demnach noch eine geringe Wechselwirkung des aromatischen Ringsystems über die freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms mit dem Carbenkohlenstoff stattzufinden.

Tabelle 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{R}$ -Komplexe (**2 a–f**) in Aceton- $d_6$ ;  $\delta$ -Werte, bez. auf TMS (intern); Multipl. u. Intens. in ( )

Nr.	$\delta$ R	$\delta$ $\text{OC}_6\text{H}_5$	Meßtemp., $^\circ\text{C}$
<b>2 a</b>		7,68 (m)	— 10
<b>2 b</b>	2,42 (s, 3)	7,60 (m, 9)	0
<b>2 c</b>	7,97 (m, 4)		7,72 (m, 5) — 10
<b>2 d</b>	2,53 (s, 3)	8,0 (m, 2) 7,62 (m, 7)	0
<b>2 e</b>	8,57 (d, 1)		
	7,60 (m, 1)		7,60 (m, 5) — 10
	7,05 (dd, 1)		
<b>2 f</b>	8,57 (t, 2)		7,65 (m, 5) 0
	7,65 (m, 1)		

### NMR-Spektren

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (siehe Tab. 3) der Arylphenoxy-carben-Komplexe (**2 a**, **2 b** und **2 d**) vermögen über eventuelle Substituenteneffekte der beiden an das Carbenkohlenstoffatom gebundenen Gruppen wenig auszusagen, da sich die Signale der Aromatenprotonen überlagern. Lediglich bei  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$  (**2 c**) können

die beiden Arylgruppen auf Grund ihrer chemischen Verschiebung und ihrer relativen Intensitäten eindeutig unterschieden werden. Auch bei den 2-Furyl- und 2-Thienylphenoxy-carben-Komplexen (**2 e** und **2 f**) werden einzelne heterocyclische Protonensignale von den

Tabelle 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_6\text{H}_5)_p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (**2 b**) in Aceton- $d_6$  bei  $0^\circ\text{C}$ ;  $\delta$  in ppm  $\pm 0,11$  ppm, bez. auf TMS (intern)

$\delta$ C <sub>carben</sub>	$\delta$ CO <sub>trans</sub>	$\delta$ CO <sub>cis</sub>	$\delta$ C <sub>Aromat</sub>		$\delta$ CH <sub>3</sub>
			160,53	129,35	
349,97	225,80	216,20	152,66	128,87	21,58
			143,70	126,87	
			131,29	122,45	

Signalen der Phenoxygruppe überlagert. Auf eine eindeutige Zuordnung der Signale für die Protonen der jeweiligen Heteroaromaten wurde verzichtet.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Phenoxy(p-tolyl)carben-Komplexes (**2 b**) stimmt, soweit vergleichbar, recht gut mit dem des Methoxy(p-tolyl)-carben-chrom(0)-Komplexes<sup>7</sup> überein. Eine Unterscheidung der Kohlenstoffsignale der beiden aromatischen Ringe ist ohne Entkoppelung nicht möglich (Tab. 4).

### Massenspektren

Die Massenspektren der Organylphenoxy-carben-Komplexe zeigen neben dem jeweiligen Molekülpeak dieselben charakteristischen Fragmentierungen, wie sie bereits beim Pentacarbonyl(phenoxyphenyl-carben)chrom(0)<sup>3</sup> beobachtet werden konnten. Erwartungsgemäß werden zuerst die CO-Liganden abgespalten, was typisch für die Übergangsmetallcarbonyl-carben-Komplexe ist. Das Ion  $\{(\text{CO})_4\text{ML}\}^+$  wird nicht beobachtet. Statt dessen weist ein metastabiler Peak auf die kombinierte Abspaltung zweier CO-Liganden hin.

### Reaktionen von Pentacarbonyl[phenoxy(p-tolyl)carben]chrom(0) und -wolfram(0) (**2 b** und **2 d**) mit $\text{BBr}_3$ und Trimethylphosphin

Bei der Umsetzung von Pentacarbonyl[phenoxy(p-tolyl)carben]-wolfram(0) (**2 d**) mit einem geringen Überschuß an  $\text{BBr}_3$  konnte neben dem Ausgangskomplex *trans*-Bromo-tetracarbonyl-p-tolylcarbin-wolfram<sup>7</sup> IR- und massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

Der Pentacarbonyl[phenoxy(*p*-tolyl)carben]chrom(0)-Komplex (**2 b**) reagiert im übrigen bereitwillig mit Trimethylphosphin zu einem hellgelben, diamagnetischen Ylidkomplex<sup>9</sup>.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub> durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) und mit N<sub>2</sub> gesättigt.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Jeol C-60 HL-Gerät, IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 21 (ν<sub>CO</sub>-Bereich).

Massenspektren: Atlas CH-4 Massenspektrometer (Ionenquelle TO 4, 50 eV).

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: Bruker Multikern Spektrometer HFX-90 bei 22,63 MHz mit Zusatz für Tieftemperaturmessung.

#### 1. Pentacarbonyl(phenoxyphenylcarben)chrom(0) (**2 a**)

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Stickstoffansatz und Magnet-rührer werden 0,73 g (2,14 mMol) (CO)<sub>5</sub>CrC(OCOCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**1 a**)<sup>1</sup> in etwa 150 ml Äther gelöst. Bei — 10 °C wird langsam eine Suspension von 0,35 g (3,00 mMol) Natriumphenolat in 10 ml Äther zugetropft. Die dunkelrote Lösung hellt sich dabei auf. Nach Beendigung des Zutropfens wird das Lösungsmittel im Hochvak. abgezogen und der rotbraune Rückstand portionsweise (etwa 5mal) mit jeweils 10 ml *n*-Pentan bei 0 °C extrahiert. Die filtrierte rotbraune Lösung engt man bei 0 °C auf die Hälfte im Vak. ein. Beim Abkühlen auf — 40 °C fallen bernsteinfarbene, glänzende Kristalle an, die nach dem Dekantieren der Mutterlauge noch mehrere Tage bei 0 °C im Hochvak. getrocknet werden. Schmp. 54 °C, Ausb. 0,45 g [56% bez. auf (CO)<sub>5</sub>CrC(OCOCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>].

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>CrO<sub>6</sub> (374,28). Ber. Cr 13,89, C 57,76, H 2,69, O 25,64.

Gef. Cr 14,17, C 57,43, H 2,72, O 25,65.

Mol.-Masse: 374 (MS).

#### 2. Pentacarbonyl[phenoxy(*p*-tolyl)carben]chrom(0) (**2 b**)

0,81 g (2,28 mMol) (CO)<sub>5</sub>CrC(OCOCH<sub>3</sub>)*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (**1 b**)<sup>1</sup> werden mit einer Suspension von 0,35 g (3,00 mMol) Natriumphenolat in 20 ml Äther analog 1) umgesetzt. Bei — 40 °C fallen rotbraune Nadeln an, die nach dem Abgießen der Mutterlauge noch zwei Tage im Hochvak. getrocknet werden. Schmp. 70 °C, Ausb. 0,60 g [70% bez. auf (CO)<sub>5</sub>CrC(OCOCH<sub>3</sub>)*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>].

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>CrO<sub>6</sub> (388,20). Ber. Cr 13,39, C 58,76, H 3,11, O 24,72.

Gef. Cr 13,39, C 58,89, H 3,21, O 24,80.

Mol.-Masse: 388 (MS).

#### 3. Pentacarbonyl[phenoxy(*p*-trifluormethylphenyl)carben]chrom(0) (**2 c**)

0,60 g (1,47 mMol) (CO)<sub>5</sub>CrC(OCOCH<sub>3</sub>)*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub> (**1 c**)<sup>1</sup> werden bei — 10 °C in 100 ml Äther gelöst und mit einer Suspension von 0,20 g

(1,70 mMol) Natriumphenolat in 10 ml Äther versetzt. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt analog 1). Dunkelbraune Kristalle. Schmp. 71 °C, Ausb. 0,25 g [37% bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCOCH}_3)_p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ ].

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{CrF}_3\text{O}_6$  (442,28). Ber. C 51,59, H 1,99. Gef. C 52,06, H 2,05.

Mol.-Masse: 422 (MS).

#### 4. Pentacarbonyl[phenoxy(*p*-tolyl)carben]wolfram(0) (2 d)

2,46 g (5,00 mMol)  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCOCH}_3)_p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  (1 d) werden in 100 ml Äther gelöst und bei  $-10^\circ\text{C}$  mit einer Suspension von 0,70 g (6,00 mMol) Natriumphenolat in 10 ml Äther versetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt analog 1). Rotbraune Nadeln. Schmp. 112 °C, Ausb. 1,80 g [69% bez. auf  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCOCH}_3)_p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ].

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{W}$  (520,16). Ber. W 35,34, C 43,87, H 2,32, O 18,45.

Gef. W 35,00, C 44,13, H 2,52, O 18,35.

Mol.-Masse: 520 (MS, bez. auf  $^{184}\text{W}$ ).

#### 5. Pentacarbonyl[phenoxy(2-furyl)carben]wolfram(0) (2 e)

Eine äther. Lösung von 0,80 g (1,70 mMol) Pentacarbonyl[acetoxy-(2-furyl)carben]wolfram(0) (1 e) werden mit einer Suspension von 0,25 g (2,10 mMol) Natriumphenolat in 10 ml Äther versetzt. Aufarbeitung erfolgt analog 1). Dunkelbraune Kristalle. Schmp. 135 °C, Ausb. 0,20 g [25% bez. auf  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCOCH}_3)\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ ].

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_7\text{W}$  (496,09). Ber. W 37,06, C 38,73, H 1,62, O 22,57.

Gef. W 36,60, C 38,92, H 1,78, O 22,50.

Mol.-Masse: 496 (MS, bez. auf  $^{184}\text{W}$ ).

#### 6. Pentacarbonyl[phenoxy(2-thienyl)carben]wolfram(0) (2 f)

1,10 g (2,30 mMol) Pentacarbonyl[acetoxy(2-thienyl)carben]wolfram(0) (1 f) werden in 150 ml Äther gelöst und bei  $-10^\circ\text{C}$  mit einer Suspension von 0,30 g (2,60 mMol) Natriumphenolat in 10 ml Äther versetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt analog 1). Grünliche Nadeln. Schmp. 146 °C, Ausb. 0,60 g [54%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCOCH}_3)\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ].

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6\text{SW}$  (512,16). Ber. W 35,89, C 37,52, H 1,57, O 18,74, S 6,26.

Gef. W 35,00, C 37,73, H 1,81, O 18,70, S 6,20.

Mol.-Masse: 512 (MS bez. auf  $^{184}\text{W}$ ).

### Literatur

- 1 CIII. Mitt.: E. O. Fischer und T. Selmayr, Z. Naturforsch. **32 b**, 238 (1977).
- 2 E. O. Fischer, Angew. Chem. **86**, 651 (1974); Adv. Organometal. Chem. **14**, 1 (1976); Pure Appl. Chem. **24**, 407 (1970); **30**, 353 (1972).
- 3 E. O. Fischer und W. Kalbfus, J. Organomet. Chem. **46**, C 15 (1972).
- 4 J. A. Connor und E. M. Jones, J. Chem. Soc. A **1971**, 3368.
- 5 F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).
- 6 E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller und R. D. Fischer, J. Organomet. Chem. **28**, 237 (1971).

- <sup>7</sup> *A. Schwanzer*, Dissertation TU München 1976.  
<sup>8</sup> *E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank* und *G. Huttner*, Chem. Ber., **110**, 656 (1977).  
<sup>9</sup> *F. R. Kreißl, T. Selmayr* und *W. Uedelhoven*, unveröffentlichte Ergebnisse.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. E. O. Fischer*  
*Anorganisch-Chemisches Institut*  
*Technische Universität München*  
*Arcisstraße 21*  
*D-8000 München 2*  
*Bundesrepublik Deutschland*