

Übergangsmetall–Carbin-Komplexe

XCIII *. Thermodynamisches Gleichgewicht zwischen einem neutralen und einem kationischen Isonitril-substituierten Diethylaminocarbin-Komplex 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 18. Februar 1988)

Abstract

The reaction of $\text{I}(\text{CO})_2(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (I) with $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ in *n*-heptane at 70°C leads to an approximately equimolar mixture of neutral, yellow carbyne complex *mer*- $\text{I}(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_3(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (II) and cationic, orange carbyne complex $[(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_4(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ (III). In the presence of $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC}$, there is a thermodynamic equilibrium between II and III, which permits the quantitative conversion of II to III in CH_2Cl_2 at room temperature, and of III to II in toluene at $+70^\circ\text{C}$. The composition and structure of the new complexes II and III were determined by elemental analyses, and from their IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, and by mass spectra.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $\text{I}(\text{CO})_2(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (I) mit $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ in *n*-Heptan bei $+70^\circ\text{C}$ führt zur Bildung einer nahezu äquimolaren Mischung des neutralen, gelben Carbin-Komplexes *mer*- $\text{I}(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_3(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (II) und des kationischen, orangenen Carbin-Komplexes $[(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_4(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ (III). In Gegenwart von $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ existiert ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen II und III, welches die quantitative Umwandlung von II in III in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur und von III in II in Toluol bei $+70^\circ\text{C}$ ermöglicht. Die

* XCII. Mitteilung s. Ref. 1.

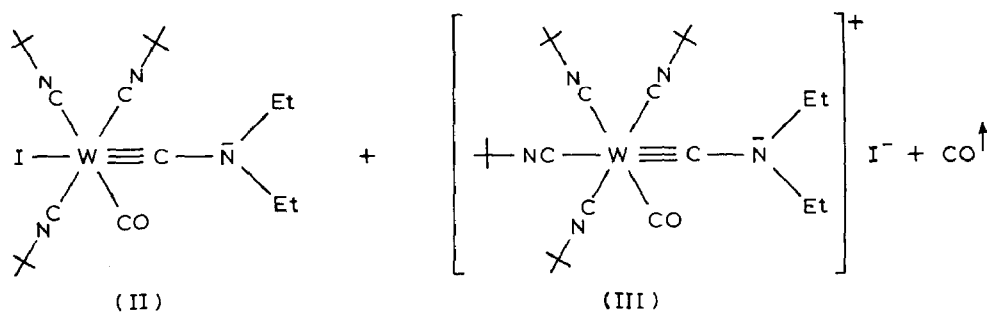
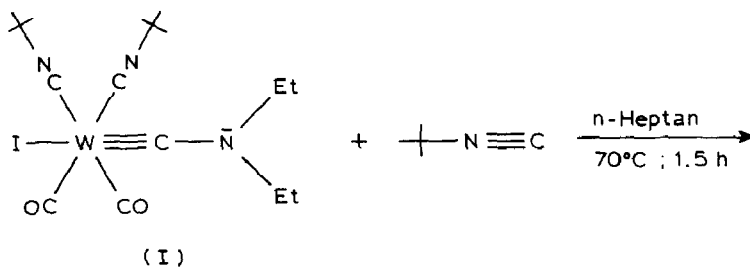
Zusammensetzung und Struktur der neuen Komplexe II und III wurden durch Elementaranalysen, IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - sowie durch Massenspektren bestimmt.

Einleitung

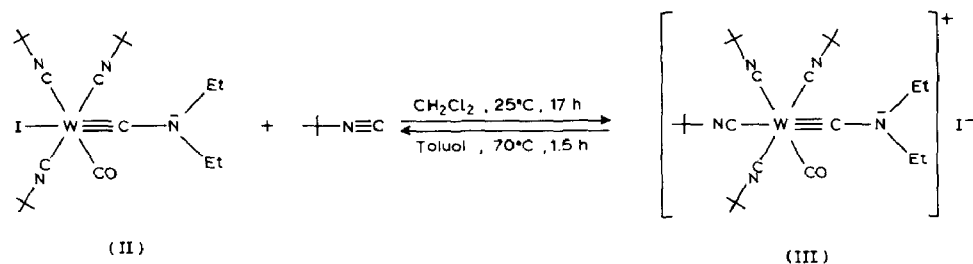
Die leichte Substituierbarkeit des Halogen-Liganden X in Diethylaminocarbinkomplexen vom Typ $\text{X}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{X} = \text{Br, I}$; $\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen) konnte bereits früher durch die Reaktion mit anionischen Nucleophilen zur Synthese neuartiger, neutraler Substitutionsprodukte ausgenutzt werden [2–4]. Später fanden wir, dass auch neutrale Nucleophile in der Lage sind, den Halogen-Liganden aus der Koordinationssphäre des Metalls zu verdrängen und eröffneten damit einen Weg zur Synthese thermisch stabiler, kationischer Carbin-Komplexe wie die Umsetzungen von $\text{I}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ ($\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen) mit PR_3 ($\text{R} = \text{Me, Et}$) in CH_2Cl_2 zu $[(\text{PR}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ demonstrieren [5]. Die Anwendbarkeit dieser Methode zur gezielten Darstellung hochsubstituierter, kationischer Diethylaminocarbinkomplexe scheint jedoch stark abhängig von der Wahl des Lösungsmittels und der Koordinationssphäre des Metalls im neutralen Diethylaminocarbinkomplex zu sein. So zersetzt THF die kationischen Komplexe $[(\text{PR}_3)(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$; $\text{L}_2 = 2,2'$ -bipy, ophen) unter Abspaltung des Phosphan-Liganden und gleichzeitiger Rückbildung der neutralen Verbindungen $\text{I}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [6]. Es kommt daher als Lösungsmittel für ihre Darstellung nicht in Frage. Bei der Umsetzung von *cis*- oder *trans*- $\text{I}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ mit PMe_3 in Hexan beobachtet man dagegen unter Freisetzung eines CO-Liganden die Entstehung des neutralen Komplexes *mer*- $\text{I}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_3\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ [7]. Eine Substitution des Iodid-Liganden unter Bildung von $[(\text{PMe}_3)_3(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ bleibt hier aus [6]. Um den Einfluss der Art des Nucleophils auf die Reaktionsrichtung zu studieren, untersuchten wir nun das Reaktionsverhalten von $\text{I}(\text{CO})_2(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ gegenüber $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC}$.

Präparative Ergebnisse

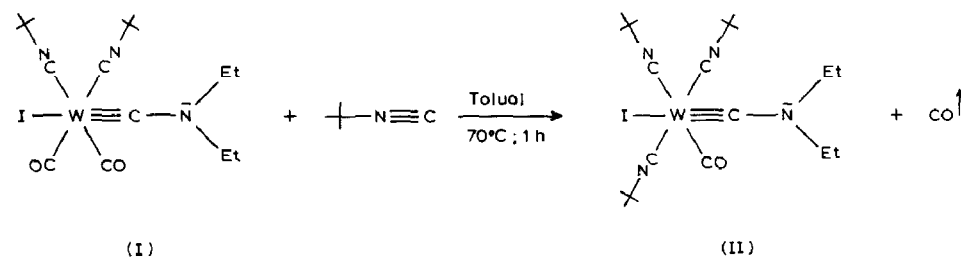
Die Umsetzung von $\text{I}(\text{CO})_2(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (I) mit $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ (Molverhältnis 1/2) in *n*-Heptan bei $+70^\circ\text{C}$ führt zu einer nahezu äquimolaren Mischung aus dem neutralen II und dem kationischen Diethylaminocarbinkomplex III mit einer Gesamtausbeute von 90%. Die Verbindung II lässt sich in Form eines zitronengelben, mikrokristallinen Pulvers isolieren, welches in CH_2Cl_2 , Et_2O , Toluol und warmem *n*-Heptan sehr gut, in *n*-Pentan dagegen wenig löslich ist. Die Verbindung III wird als oranger, mikrokristalliner Feststoff erhalten, welcher wegen seines ionischen Charakters nur in CH_2Cl_2 sehr gut, in Et_2O , Toluol, *n*-Heptan und *n*-Pentan dagegen unlöslich ist. Die unterschiedliche Löslichkeit von II und III in organischen Lösungsmitteln ermöglicht ihre einfache und quantitative Trennung und bietet für die präparative Nutzung der obigen Reaktion Vorteile. Die Komplexe II und III schmelzen in unter Argon abgeschmolzenen Kapillaren bei 114 bzw. 112°C ohne sich zu zersetzen. Ihre Lösungen sind geringfügig luftempfindlich.



II reagiert mit $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ in CH_2Cl_2 bei R.T. quantitativ zu III ab. Dagegen wandelt sich eine Suspension von III in Toluol beim Erwärmen quantitativ in eine Lösung von II um:



Die beobachtete Abhängigkeit der Lage des Gleichgewichts zwischen II und III von der Temperatur und vom Lösungsmittel lässt sich zur direkten Darstellung von II aus I und $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ in Toluol einsetzen:



¹H-NMR-Spektren

Tabelle 3

¹H-NMR-Daten der Komplexe II und III in CD₂Cl₂; chem. Verschiebungen in ppm rel. CDHCl₂ (δ 5.32 ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	NCH ₂ CH ₃	t-C ₄ H ₉ NC	NCH ₂ CH ₃	T (°C)
II	1.24(6,t) ³ J(HH) 7.3	1.46(18,s), 1.48(9,s)	3.06(4,q) ³ J(HH) 7.3	+25
III	1.21(6,t) ³ J(HH) 7.3	1.42(27,s), 1.44(9,s)	3.13(4,q) ³ J(HH) 7.3	-5

In den ¹H-NMR-Spektren der Komplexe II und III (Tab. 3) beobachtet man ausser dem Triplett für die Methyl- und dem Quartett für die Methylen-Protonen der Diethylaminogruppe im Carbin-Liganden zwei Singulets der relativen Intensität 2/1 für die zwei im Verhältnis 2/1 vorliegenden, chemisch nicht äquivalenten Sorten von Isonitril-Liganden (II) und zwei Singulets der relativen Intensität 3/1 für die drei im Verhältnis 2/1/1 vorliegenden, chemisch nicht äquivalenten Sorten von Isonitril-Liganden (III) (zwei Signale fallen zusammen).

¹³C-NMR-Spektren

Das Vorliegen von zwei bzw. drei chemisch nicht äquivalenten Sorten von Isonitril-Liganden in II bzw. III wird durch ihre ¹³C-NMR-Spektren bestätigt (Tab. 4). Die ¹³C-Signale für die am Stickstoff gebundenen C-Atome der Isonitril-Liganden erscheinen wegen seiner Quadrupolrelaxation als breite Singulets, sodass keine ¹³C-¹⁴N-Kopplungskonstanten angegeben werden können. Die im Vergleich zu II beobachtete Hochfeldverschiebung der Isonitril-C-Signale und des CO-Signals in III steht im Einklang mit früheren Untersuchungen, wonach eine Schwächung der Metall-CNR- bzw. Metall-CO-Rückbindung in Komplexen der VI. Nebengruppe zu einer Abschirmung des Isonitril-C- bzw. Carbonyl-C-Signals führt [11,12]. Dagegen führt die Verdrängung des Iodid- durch einen Isonitril-Liganden aus der *trans*-Position relativ zum Carbin-Liganden zur Entschirmung des Carbin-C-Signals in III [5,13].

Tabelle 4

¹³C-NMR-Daten der Komplexe II und III in CD₂Cl₂; chem. Verschiebungen in ppm rel. CD₂Cl₂ (δ 53.8 ppm)

Komplex	NCH ₂ CH ₃	(CH ₃) ₃ CNC	NCH ₂ CH ₃	(CH ₃) ₃ CNC	(CH ₃) ₃ CNC	W-CO	W≡C	T (°C)
II	14.3	30.9, 31.2	45.0	56.3, 56.9	152.7 155.9	211.0	236.7	+25
III	13.8	30.0, 30.3 30.5	45.0	56.4, 57.4, 57.6	138.3, 146.1, 149.9	206.6	250.1	-5

Massenspektren

Beim elektronenstossinduzierten Zerfall der Verbindung II beobachtet man ausgehend vom Molekülion ($m/e = 672$, Massenzahl bez. auf das ^{184}W -Isotop) zunächst die Abspaltung des CO- ($m/e = 644$) und dann eines Isonitril-Liganden, die zum Ion $[\text{I}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NC})_2\text{WCNEt}_2]^+$ ($m/e = 561$) führt. Anschliessend erfolgt eine Fragmentierung der restlichen Isonitril-Liganden unter Abspaltung von Isobuten und Bildung der Ionen $[\text{I}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NC})(\text{HNC})\text{WCNEt}_2]^+$ ($m/e = 505$) und $[\text{I}(\text{HNC})_2\text{WCNEt}_2]^+$ ($m/e = 449$).

Die Anwendung der Felddesorptionstechnik [14,15] ermöglichte die massenspektrometrische Charakterisierung von III. Dabei fand man ein Signal bei der Massenzahl des Kations (bezogen auf das ^{184}W -Isotop: $m/e = 628$). Dagegen zerfällt die Verbindung III unter den Bedingungen der Ionisation durch Elektronenstoss nach Abspaltung eines Isonitril-Liganden zu II und zeigt somit das oben dargestellte Fragmentierungsverhalten.

Diskussion

Ein thermodynamisches Gleichgewicht liegt zwischen dem neutralen Diethylaminocarbin-Komplex $\text{I}(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_3(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (II) und der aus ihm durch Austausch des Iodid-Liganden gegen $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ entstandenen kationischen Verbindung $[(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_4(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ vor. Tiefe Temperatur und ein polares Lösungsmittel begünstigen die Bildung des kationischen Komplexes III, hohe Temperatur und ein unpolares Lösungsmittel die Entstehung der neutralen Vorstufe. Wir nehmen an, dass das geringe Löslichkeitsprodukt von III dem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen II und III in *n*-Heptan überlagert ist und somit verantwortlich für die Bildung von III neben II bei der Umsetzung von $\text{I}(\text{CO})_2(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_2\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ mit $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ in diesem unpolaren Lösungsmittel ist.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Nicolet 5-DX FT IR-Spektrometer; ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren: JEOL FT NMR-Spektrometer GX 270; Massenspektren: Massenspektrometer Varian MAT CH7, Elektronenstoss-Ionenquelle IXB, Massenspektrometer Finnigan MAT MS 90 FD.

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt, wobei die Lösungsmittel sorgfältig getrocknet (*n*-Pentan, *n*-Heptan, Et_2O und Toluol über Na; CH_2Cl_2 über P_2O_5 und Na/Pb-Legierung) und mit Stickstoff gesättigt waren. Das zur Filtration verwendete Al_2O_3 (Fa. Merck, Darmstadt, aktiv neutral (Aktivitätsstufe I), Korngrösse 0.063–0.2 mm) wurde im HV bei R.T. getrocknet, von Sauerstoff befreit und mit Stickstoff gesättigt. Die Verbindung I wurde nach [9] hergestellt.

(I) *mer*- $\text{I}(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_3(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2$ (II) und $[(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC})_4(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+\text{I}^-$ (III) aus I und $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC}$

Zur Suspension von 390 mg (0.63 mmol) I in 25 ml Heptan gibt man 0.14 ml (1.24 mmol) $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NC}$ und erhitzt in einem Ölbad 1.5 h auf $+70^\circ\text{C}$. Die Suspension wandelt sich unter Gasentwicklung in eine gelbe Lösung um, aus

welcher im Laufe der Reaktion ein rotoranger Niederschlag ausfällt. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel im HV ab, extrahiert aus dem Rückstand mit einer Et₂O/Pentan-Mischung (4/1) den löslichen, gelben Anteil, filtriert die vereinigten Extrakte über Al₂O₃ (3 × 6 cm) ab, engt das zitronengelbe Filtrat auf einige ml ein, kühlt auf -70 °C ab und fällt mit n-Pentan II als zitronengelben, mikrokristallinen Feststoff aus, der im HV bei R.T. 1 h getrocknet wird. Ausbeute: 180 mg (42% bezogen auf I).

Gef.: C, 37.59; H, 5.52; I, 19.30; N, 8.40; O, 2.37; W, 26.96. C₂₁H₃₇IN₄OW (672.30) ber.: C, 37.52; H, 5.55; I, 18.88; N, 8.33; O, 2.38; W, 27.34%.

Der in Et₂O/Pentan unlösliche, orange Rückstand wird kurz im HV getrocknet, in einer CH₂Cl₂/Et₂O/Pentan-Mischung (1/1/1) aufgenommen und die orange Lösung von wenig Unlöslichem abfiltriert. Man engt das Filtrat auf einige ml ein, kühlt auf -70 °C ab und fällt mit n-Pentan III als orangen, mikrokristallinen Feststoff aus, der im HV bei R.T. 2 h getrocknet wird. Ausbeute: 230 mg (48% bezogen auf I).

Gef.: C, 41.26; H, 6.24; I, 17.32; N, 9.23; O, 1.80; W, 23.75. C₂₆H₄₆IN₅OW (755.44) ber.: C, 41.34; H, 6.14; I, 16.80; N, 9.27; O, 2.12; W, 24.33%.

(2) [(t-C₄H₉NC)₄(CO)W≡CNEt₂]⁺I⁻ (III) aus II und t-C₄H₉NC

Zu einer Lösung von 170 mg (0.25 mmol) II in 30 ml CH₂Cl₂ gibt man 0.04 ml (0.35 mmol) t-C₄H₉NC und rührt 17 h bei R.T. Die Farbe der Lösung ändert sich von zitronengelb nach orange. Anschliessend engt man auf einige ml ein, kühlt auf -70 °C ab und fällt mit einer Et₂O/Pentan-Mischung (1/3) III aus. Ausbeute: 180 mg (94% bez. auf II). Die Charakterisierung der Substanz erfolgte durch ihr IR-, ¹H-NMR-Spektrum sowie durch eine Partialanalyse.

Gef.: C, 41.17; H, 6.11; N, 9.05%.

(3) mer-I(t-C₄H₉NC)₃(CO)W≡CNEt₂ (II) aus III

Eine Suspension von 180 mg (0.24 mmol) III in 25 ml Toluol wird im Ölbad 1.5 h auf 70 °C erhitzt. Sie wandelt sich dabei in eine gelbe Lösung um. Anschliessend zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den öligen Rückstand in einer Et₂O/Pentan-Mischung (4/1) auf, filtriert über Al₂O₃ (3 × 6 cm) ab und arbeitet das zitronengelbe Filtrat wie unter (1) beschrieben auf. Ausbeute: 150 mg (94% bez. auf III). Die Charakterisierung von II basierte auf dem IR- und dem ¹H-NMR-Spektrum.

(4) mer-I(t-C₄H₉NC)₃(CO)W≡CNEt₂ (II) aus I und t-C₄H₉NC

Man erhitzt eine Lösung von 210 mg (0.34 mmol) I und 0.04 ml (0.35 mmol) t-C₄H₉NC in 40 ml Toluol 1 h auf 70 °C. Man entfernt anschliessend das Lösungsmittel im HV, nimmt den öligen Rückstand in einer Et₂O/Pentan-Mischung (4/1) auf, filtriert über Al₂O₃ (3 × 6 cm) ab und arbeitet das zitronengelbe Filtrat wie unter (1) beschrieben auf. Ausbeute: 190 mg (83% bez. auf I). Die Identifizierung von II erfolgte mit Hilfe ihres IR- und ¹H-NMR-Spektrums.

Dank

Wir danken Herrn M. Barth, Frl. U. Graf und Frl. L. Eidel für die Durchführung der Elementaranalysen und Herrn Prof.Dr. H.G. Alt für die Hilfestellung bei der Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **349** (1988) 367–374.
- 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 und E.O. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 A.C. Filippou, E.O. Fischer und J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, **339** (1988) 309.
- 8 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1967.
- 9 A.C. Filippou, E.O. Fischer und R. Paciello, *J. Organomet. Chem.*, **347** (1988) 127.
- 10 F.A. Cotton und F. Zingales, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 351.
- 11 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, **77** (1974) 1.
- 12 D.L. Cronin, J.R. Wilkinson und L.J. Todd, *J. Magn. Reson.*, **17** (1975) 353.
- 13 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, **344** (1988) 215.
- 14 H.D. Beckey und H.R. Schulten, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14** (1975) 403.
- 15 H.R. Schulten und F.W. Röllgen, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 544; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14** (1975) 561.