

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, CXXXVII¹

Darstellung zweikerniger Gold(I)-Biscarben-Komplexe durch Carbenübertragungen von Wolfram auf Gold

Ernst Otto Fischer* und Manfred Böck

Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München,
D-8046 Garching, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 30. Juli 1984. Angenommen 9. August 1984)

Synthesis of Binuclear Gold(I) Biscarbene Complexes by Carbene Transfers from Tungsten to Gold

The binuclear tungsten(0) biscarbene complexes **3** and **4** react with tetrachloroauric acid (stoichiometric ratio 1 : 2) to give the corresponding gold(I) complexes **5** and **6** involving the transfer of biscarbene ligands from two tungsten to two gold fragments. Preparation and spectroscopic data are described.

(Keywords: Carbene ligand transfer; Binuclear biscarbene complexes of tungsten and gold)

Einleitung

Durch Umsetzung geeigneter Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Carben-Komplexe mit Tetrachlorogoldsäure lassen sich unter Übertragung von Carbenliganden einkernige Gold(I)- und Gold(III)-Carben-Komplexe darstellen²⁻⁴.

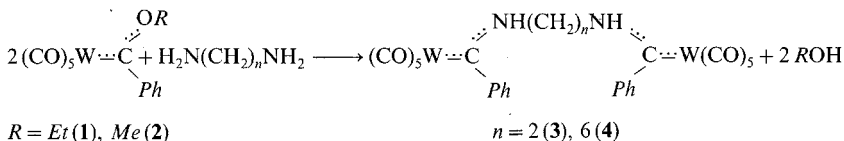
Interessant erschien uns nun die Frage, ob es auch gelingen würde, einen Brückenliganden mit zwei endständigen Carbenfragmenten von zwei Wolfram- auf zwei Goldatome zu übertragen und auf diesem Weg zu zweikernigen Gold-Biscarben-Komplexen zu gelangen.

Als Ausgangsverbindungen wählten wir zweikernige Bis[amino(phenyl)carben]-Komplexe des Wolframs, bei dem die Übertragungen von Amino(phenyl)carbenliganden bei früheren Versuchen⁴ die besten Ergebnisse geliefert hatten.

* Herrn Prof. Dr. K. Schlögl zum 60. Geburtstag gewidmet.

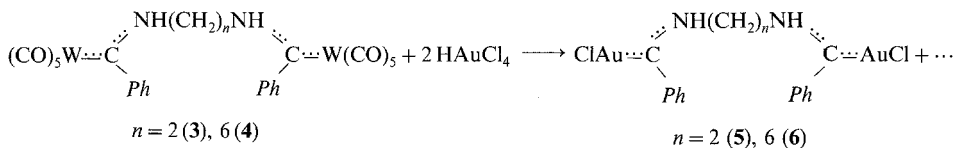
Ergebnisse und Diskussion

Die zweikernigen Wolfram-Bis[amino(phenyl)carben]-Komplexe **3** und **4** lassen sich analog zu ähnlichen Chrom-Komplexen⁵ durch Aminolyse von $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{Ph}^6$ (**1**) mit 1,2-Diaminoethan bzw. von $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{Ph}^7$ (**2**) mit 1,6-Diaminohexan im Verhältnis 2 : 1 in *THF* darstellen.



Nach chromatographischer Reinigung erhält man diamagnetische, thermisch stabile zitronengelbe (**3**) bzw. blaßgelbe (**4**) Kristallpulver, die sich gut in polaren, kaum in unpolaren Solventien lösen.

Setzt man **3** und **4** mit HAuCl_4 im Verhältnis 1 : 2 in Ether bei -20°C um, fallen aus den Reaktionslösungen die zweikernigen Gold(I)-Biscarben-Komplexe **5** und **6** aus.



Nach Umfällen aus Aceton/Ether erhält man ockergelbe (**5**) bzw. elfenbeinfarbene (**6**) diamagnetische Kristallpulver, die sich nur in stärker polaren Lösungsmitteln wie Aceton befriedigend lösen. Sie sind thermisch weniger stabil als einkernige Gold-Carben-Komplexe, besonders während der Aufarbeitung sollten Temperaturen unter -10°C eingehalten werden.

In Aminocarben-Komplexen führt ein starker Doppelbindungsanteil der $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-N}$ -Bindung zu einer Aufhebung der freien Rotation um diese Bindung und zum Auftreten bereits bei Raumtemperatur stabiler *E,Z*-Isomerer. Bezüglich der beiden $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-N}$ -Bindungen in den Komplexen **3–6** sind demzufolge vier Isomere (*E,E*; *Z,Z*; *E,Z* und *Z,E*) möglich, die ^1H -NMR-spektroskopisch und IR-spektroskopisch unterscheidbar sein sollten.

Früheren Untersuchungen⁸ zufolge sind in ^1H -NMR-Spektren *E*-ständige Alkylgruppen gegenüber *Z*-ständigen hochfeldverschoben, *E*-ständige Protonen gegenüber *Z*-ständigen tieffeldverschoben. IR-spektroskopisch lassen sich *E*- und *Z*-Isomere durch die unterschiedlichen

$\nu_{\text{N-H}}$ -Absorptionen unterscheiden⁹, die Banden der *E*-Isomeren liegen dabei bei höheren Wellenzahlen.

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **3–6** (Tab. 1) zeigen je zwei Triplets für die α -Methylengruppen, zwei schwache, durch Wechselwirkung mit dem ^{14}N -Kern stark verbreiterte Singulets für die N–H-Protonen und je ein breites Multipllett für die Phenylgruppen. **4** und **6** weisen zusätzlich breite, nicht aufgelöste Multipletts für die β - und γ -Methylengruppen auf.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Spektren der Isomerengemische von **3–6** (Aceton- d_6 , δ -Werte in ppm rel. $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H} = 2,1 \text{ ppm}$; Multiplizitäten in Klammern)

Komplex	N–H	NCH_2-	$\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{N}$	C_6H_5
3a	10,40 (br)	4,43 (T)		6,93–7,69 (M)
3b	10,90 (br)	4,08 (T)		6,93–7,69 (M)
4a	10,40 (br)	4,15 (T)	1,80 (M)	6,90–7,74 (M)
4b	10,80 (br)	3,38 (T)	1,66 (M)	6,90–7,74 (M)
5a	11,19 (br)	4,53 (T)		7,30–7,73 (M)
5b	11,76 (br)	4,33 (T)		7,30–7,73 (M)
6a	11,06 (br)	4,10 (T)	1,66 (M)	7,26–7,73 (M)
6b	11,53 (br)	3,26 (T)	1,60 (M)	7,26–7,73 (M)

Nachdem die ^1H -NMR-Spektren zeigen, daß die Verbindungen **3–6** Gemische aus zumindest zwei Isomeren sind, wurde am Beispiel von **4** versucht, durch fraktionierte Kristallisation aus Ether/Pentan eine Trennung zu erzielen. Man erhält eine schwerer lösliche Fraktion, deren ^1H -NMR-Spektrum eine stark verringerte Intensität des α -Methylenprotonensignals bei höherem Feld und kein N–H-Protonensignal bei tieferem Feld mehr zeigt. Umgekehrt hat im Spektrum der leichter löslichen Fällungsfraction das α -Methylenprotonensignal bei tieferem Feld an Intensität verloren, hier fehlt das N–H-Signal bei höherem Feld. Aus diesen einseitigen Intensitätsänderungen kann gefolgert werden, daß **3–6** *Z,Z*- (**3a–6a**) und *E,E*-Isomere (**3b–6b**) enthalten, das Vorhandensein von *E,Z*- und *Z,E*-Isomeren kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da ein Zusammenfallen ihrer Signale mit denen der *Z,Z*- und *E,E*-Isomeren denkbar wäre. In der schwerer löslichen Fällungsfraction von **4** ist somit das *Z,Z*-Isomere **4a**, in der leichter löslichen das *E,E*-Isomere **4b** angereichert.

Eine quantitative Auswertung der ^1H -NMR-Spektren zeigt, daß bei **3** und **4** *Z,Z*- und *E,E*-Isomere etwa zu gleichen Teilen gebildet wurden, nach Übertragung des Carbenliganden überwiegen bei **5** und **6** die *E,E*-Isomeren. Da Carbenübertragungen von Wolfram auf Gold unter

Konfigurationserhaltung an der $C_{\text{Carben}}\text{-N}$ -Bindung verlaufen², muß dies auf eine teilweise Zersetzung der thermisch instabileren *Z,Z*-Isomeren **5a** und **6a** während der Aufarbeitung zurückgeführt werden. Die IR-Spektren von **3–6** (Tab. 2) weisen im $\nu_{\text{N-H}}$ -Bereich zwei Banden auf, bei der schwerer löslichen Fällungsfraction von **4** (mit angereichertem *Z,Z*-Isomeren **4a**) ist die Absorption bei tieferer Frequenz, bei der leichter löslichen Fraction (mit angereichertem *E,E*-Isomerem **4b**) die bei höherer Frequenz intensiver.

Tabelle 2. IR-Absorptionen der Isomerengemische von **3–6** im $\nu_{\text{C=O}}$ - (CH_2Cl_2), $\nu_{\text{N-H}}$, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ - und $\nu_{\text{Au-Cl}}$ -Bereich (KBr, in cm^{-1})

Komplex	$\nu_{\text{N-H}}$		$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	A_1^2	$\nu_{\text{C=O}}$		$\nu_{\text{Au-Cl}}$
					B_1	A_1^1, E	
3	3 350 m	3 280 m	1 530 s	2 064 m	1 975 sh	1 935 vs	
4	3 350 m	3 285 m	1 525 s	2 063 m	1 973 sh	1 929 vs	
5	3 200 m	3 110 m	1 575 vs				330 m
6	3 200 m	3 120 m	1 585 vs				325 m

3 und **4** zeigen im $\nu_{\text{C=O}}$ -Bereich die für quasioktaedrische Moleküle mit pseudo- C_{4v} -Symmetrie charakteristischen A_1^2 -, A_1^1 - und E-Banden, wobei die A_1^1 - und E-Banden nicht aufgelöst sind. Zusätzlich tritt noch schwach die formal IR-verbotene B_1 -Bande auf.

Die Absorptionen der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungen sind bei den Gold-Komplexen **5** und **6** deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben und liegen wie auch die $\nu_{\text{Au-Cl}}$ -Schwingungen im gleichen Bereich wie bei einkernigen Gold(I)-Carben-Komplexen^{3,4}.

Eine Unterscheidung der *Z,Z*- und *E,E*-Isomeren von **3–6** ist nur durch die $\nu_{\text{N-H}}$ -Absorption möglich, die $\nu_{\text{C=O}}$ -, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ - und $\nu_{\text{Au-Cl}}$ -Schwingungen ergeben gemeinsame Banden.

Die präparativen Ergebnisse zeigen, daß die Übertragung eines verbrückenden Biscarbenliganden von zwei Wolfram- auf zwei Goldatome möglich ist. Bei den durchgeführten Versuchen ergaben sich keine Anhaltspunkte, daß außer den isolierten Produkten auch denkbare gemischte Wolfram/Gold-Biscarben-Komplexe gebildet wurden. Somit kann auch die Frage, ob die Übertragungsreaktionen in einem oder zwei Schritten abläuft, mit den bisherigen Ergebnissen nicht beantwortet werden.

Während bei Übertragungsreaktionen zur Darstellung einkerniger Gold-Carben-Komplexe oft Gold(I)- und Gold(III)-Komplexe entstehen^{3,4}, konnten hier nur Gold(I)-Komplexe nachgewiesen werden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na , P_4O_{10} , CaH_2 , $CaCl_2$) und mit N_2 gesättigt.

1H -NMR-Spektren: Jeol-PMX 60. IR-Spektren: Perkin-Elmer 577 und 283 B.

$\{\mu-[N,N'-Bis(benzyliden)-1,2-diaminoethan]\}bis[pentacarbonylwolfram(0)]$ (3)

Eine Lösung von 14,94 g (32,60 mmol) $(CO)_5WC(OEt)Ph^6$ (1) in 50 ml *THF* wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1,1 ml (16,50 mmol) 1,2-Diaminoethan versetzt. Nach 4 h wird die Lösung eingengt und bei $-15^\circ C$ an Kieselgel mit Ether/Pentan (1 : 2) chromatographiert. Nach einer ersten, den Ausgangskomplex enthaltenden Zone wird die zweite gelbe Zone aufgefangen, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ether/Pentan umkristallisiert. Man erhält ein Isomerengemisch von 3 als zitronengelbes Kristallpulver vom Fp. $158-159^\circ C$ (Zers.). Ausb. 6,71 g (47%, bez. auf 1).

$C_{26}H_{16}N_2O_{10}W_2$ (884,12).

Ber. C 35,32 H 1,82 N 3,17 O 18,10 W 41,59.

Gef. C 35,31 H 1,89 N 3,15 O 17,88 W 41,93.

$\{\mu-[N,N'-Bis(benzyliden)-1,6-diaminohexan]\}bis[pentacarbonylwolfram(0)]$ (4)

6,36 g (14,30 mmol) $(CO)_5WC(OMe)Ph^7$ (2) und 0,83 g (7,14 mmol) 1,6-Diaminohexan werden wie oben umgesetzt. Man erhält ein Isomerengemisch von 4 als blaßgelbes Kristallpulver vom Fp. $101-102^\circ C$ (Zers.). Ausb. 4,41 g (66%, bez. auf 2).

$C_{30}H_{24}N_2O_{10}W_2$ (940,23).

Ber. C 38,32 H 2,57 N 2,98 O 17,02 W 39,11.

Gef. C 38,31 H 2,73 N 3,01 O 16,90 W 39,75.

$\{\mu-[N,N'-Bis(benzyliden)-1,2-diaminoethan]\}bis[chlorogold(I)]$ (5)

Eine Lösung von 0,66 g (1,68 mmol) $HAuCl_4 \cdot 3 H_2O$ in 25 ml Ether wird bei $-20^\circ C$ unter Rühren mit einer Lösung von 0,74 g (0,84 mmol) 3 in 50 ml Ether versetzt. Nach 3 h wird die über dem gebildeten Niederschlag stehende Lösung abgegossen, der Rückstand mehrmals zur Entfernung der Ausgangsverbindungen mit Ether gewaschen und aus Aceton/Ether umgefällt. Man erhält ein Isomerengemisch von 5 als ockergelbes Kristallpulver vom Fp. $146-148^\circ C$ (Zers.). Ausb. 0,37 g (63%, bez. auf 3).

$C_{16}H_{16}Au_2Cl_2N_2$ (701,16).

Ber. C 27,41 H 2,30 Au 56,16 Cl 10,11 N 3,99.

Gef. C 27,73 H 2,39 Au 56,10 Cl 10,04 N 3,81.

$\{\mu-[N,N'-bis(benzyliden)-1,6-diaminohexan]\}bis[chlorogold(I)]$ (6)

0,51 g (1,29 mmol) $HAuCl_4 \cdot 3 H_2O$ in 25 ml Ether und 0,61 g (0,65 mmol) 4 in 50 ml Ether werden wie oben umgesetzt. Man erhält ein Isomerengemisch von 6 als elfenbeinfarbenes Kristallpulver vom Fp. $88-89^\circ C$ (Zers.). Ausb. 0,23 g (47%, bez. auf 4).

$C_{20}H_{24}Au_2Cl_2N_2$ (757,27).

Ber. C 31,72 H 3,19 Au 52,02 Cl 9,36 N 3,70.

Gef. C 32,05 H 3,29 Au 51,90 Cl 9,45 N 3,52.

Literatur

- ¹ CXXXVI. Mitt.: *Fischer E. O., Wanner J. K. R., Müller G., Riede J.*, Chem. Ber., eingereicht.
- ² *Aumann R., Fischer E. O.*, Chem. Ber. **114**, 1853 (1981).
- ³ *Fischer E. O., Böck M., Aumann R.*, Chem. Ber. **116**, 3618 (1983).
- ⁴ *Böck M.*, Dissertation, TU München, 1984.
- ⁵ *Fischer E. O., Fontana S.*, J. Organomet. Chem. **40**, 367 (1972).
- ⁶ *Darensbourg M. Y., Darensbourg D. J.*, Inorg. Chem. **9**, 32 (1970).
- ⁷ *Dötz K. H.*, Dissertation, TU München, 1971.
- ⁸ *Moser E., Fischer E. O.*, J. Organomet. Chem. **15**, 147 (1968).
- ⁹ *Moser E., Fischer E. O.*, J. Organomet. Chem. **16**, 275 (1969).