

ANGEWANDTE CHEMIE

86. Jahrgang 1974

Heft 18

Seite 651–682

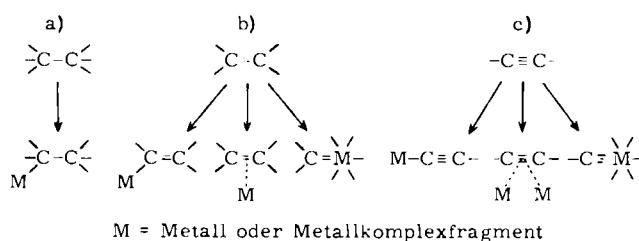
Alfred Nobel hat einmal im Gespräch zu einem Freund gesagt, er wolle den Träumern unter den Wissenschaftlern helfen. Daß den Träumern im Reiche der Chemie auch in Zukunft ein Platz erhalten bleibe, ist der Wunsch der Nobel-Preisträger für Chemie des Jahres 1973.

Auf dem Weg zu Carben- und Carbin-Komplexen (Nobel-Vortrag)^[**]

Von Ernst Otto Fischer^[*]

Einleitung

Im Jahre 1960 hatte ich die Ehre, an dieser Hochschule über unsere damaligen Untersuchungen auf dem Gebiet der Sandwich-Komplexe vorzutragen. Heute möchte ich nicht noch einmal auf die Ergebnisse dieser Arbeiten zurückkommen, sondern lieber über ein Arbeitsfeld berichten, das uns seit einigen Jahren intensiv beschäftigt, nämlich das der Carben- und – in neuester Zeit – der Carbin-Komplexe.



A19.1

Abb. 1 Ableitung von Organometallverbindungen aus Kohlenwasserstoffderivaten.

Ersetzt man in einem Kohlenwasserstoff des Alkan-Typs, z. B. Äthan, formal eines der Wasserstoffatome durch ein Metallatom, das durchaus auch noch weitere Liganden tragen kann, so gelangt man zu einer metallorganischen Verbindung, bei der der organische Rest durch eine σ -Bindung an das Metall gebunden ist (Abb. 1a). Erstmals wurden solche Verbindungen bereits vor mehr als 100 Jahren von R. Bunsen mit dem Kakodyl (Tetramethyldiarsan)^[1] sowie von E. Frankland mit Dialkylzink^[2] dargestellt. Später gelang es dann V. Grignard, der 1912 hierfür mit dem Nobel-Preis ausgezeichnet wurde, Alkylmagnesiumhalogenide durch Umsetzung von Magnesium mit Alkylhochgeniden zu synthetisieren^[3]. Weiterhin seien hier

die Organoaluminiumverbindungen^[4] K. Zieglers in Erinnerung gerufen, welche die Niederdruckpolymerisation z. B. des Äthylens ermöglicht haben. Ihr Entdecker wurde zusammen mit G. Natta 1963 mit dem Nobel-Preis geehrt.

Geht man nun zu einem System mit zwei, durch eine Doppelbindung miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen über, d. h. einem Molekül des Alken-Typs, so gabelt sich der Weg zu metallorganischen Derivaten (Abb. 1b). Zum einen gelangt man wie vorher beim Ersatz eines Substituenten durch ein Metallatom zu σ -Verbindungen, für die als Beispiel Vinylolithiumderivate angeführt seien. Alternativ werden allein die Doppelbindungs- π -Elektronen für die Bindungsknüpfung vom organischen Molekül zum Metall verwendet. Man erhält auf diese Weise π -Komplexe^[5, 6] (Abb. 1b), deren erster, Zeises Salz K[PtCl₃(C₂H₄)], schon 1927 dargestellt worden ist^[7]. Solche Metall- π -Komplexe von Olefinen treten vorzugsweise bei Übergangsmetallen auf: Hauptgruppenelemente sind dagegen weit weniger imstande, eine derartige Bindung einzugehen. Zu diesem Verbindungstyp kann man auch die Sandwich-Komplexe^[8, 9] zählen, bei denen die Bindung zwischen Metall und Ligand nicht mehr nur durch zwei π -Elektronen, sondern durch ein delokalisiertes cyclisches π -Elektronensystem erfolgt. Als Beispiel sei Dibenzolchrom(0)^[10] erwähnt, bei dem das Chromatom sich zwischen zwei parallel und deckungsgleich angeordneten Benzolringen befindet.

Zur dritten Variante gelangt man, wenn man die Doppelbindung in formalem Sinne teilt und eine der so entstandenen Molekühlhälfte an eine Übergangsmetall-Komponente fixiert (Abb. 1c). Diese Vorstellung ist in den Übergangsmetall-Carben-Komplexen realisiert, in denen in freiem Zustand nur kurzlebige Carbene CRR' durch Bindung an das Metall stabilisiert werden. Den Komplexen dieser Art wird der erste Teil meines Vortrags gewidmet sein.

Betrachtet man schließlich Moleküle mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung, wie sie in den Alkinen vorliegt, so ist auch hier ein dreifacher Weg zu Metall-Derivaten möglich (Abb. 1c). Man kann wie in den vorher erörterten Fällen

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

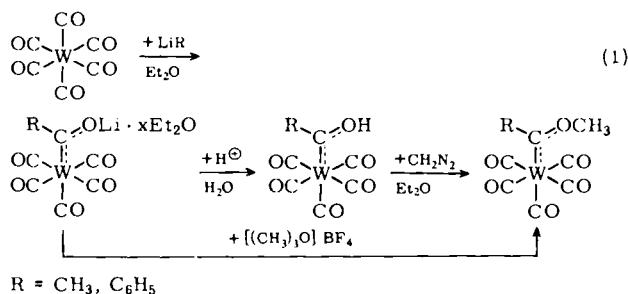
[**] Copyright © The Nobel Foundation 1974. - Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieses Textes.

σ -Verbindungen aufzubauen oder aufgrund der beiden π -Bindungen z. B. Komplexe^[11] synthetisieren, bei denen zwei Metall-Ligand-Bindungen etwa im rechten Winkel zueinander stehen. Denken wir uns endlich die Dreifachbindung geteilt und eine Hälfte durch ein Metallkomplexfragment ersetzt, so gelangen wir zu den Carben-Komplexen, von denen ich im zweiten Teil meines Vortrages berichten werde.

Übergangsmetall-Carben-Komplexe

Darstellung der ersten Carben-Komplexe

Im Jahre 1964 konnten A. Maasböll und ich in einer kurzen Mitteilung^[1,2] erstmals über stabile Carben-Komplexe berichten. Wir hatten Hexacarbonylwolfram mit Phenyl(bzw. Methyl)lithium in Äther umgesetzt – in der Absicht, das Carbanion an den gegenüber Sauerstoff positivierten Kohlenstoff eines CO-Liganden zu addieren. Dabei erhielten wir in der Tat die Lithium-acylpentacarbonylwolframate, die sich anschließend in wässriger Lösung durch Ansäuern in die Pentacarbonyl[hydroxy(organyl)carben]wolfram(0)-Komplexe überführen ließen [Gl. (1)].



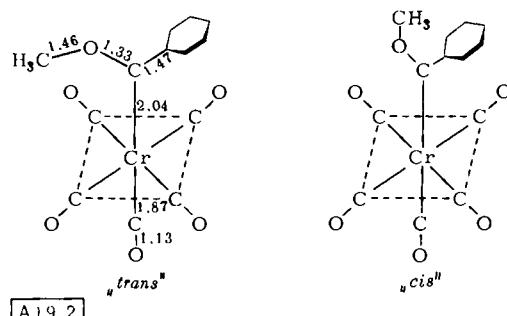
Wir mußten sehr bald feststellen, daß diese nicht sonderlich beständig sind. Sie neigen dazu, den Carben-Liganden unter gleichzeitiger Wasserstoffverschiebung abzuspalten; freigesetzt werden so Aldehyde, wie unabhängig von uns auch japanische Forscher fanden^[1,3]. Erst in jüngster Zeit lernten wir, diese Hydroxycarben-Komplexe analysenrein darzustellen^[1,4]. Es gelang jedoch schon früher, sie ohne Isolierung durch Umsetzung mit Diazomethan in die wesentlich stabileren Methoxy-carben-Verbindungen umzuwandeln^[1,2].

Wir fanden bald einen eleganteren Weg zu den letztgenannten Komplexen in der direkten Alkylierung^[1,5] der Lithium-acyl-carbonylmallate mit Trialkyloxonium-tetrafluoroboraten^[1,6] [Gl. (1)], welche nach Meerwein et al. erhältlich sind. Diese Darstellungsmethode vereint die Vorteile, einfach und übersichtlich zu sein und sehr hohe Ausbeuten zu ergeben. Damit bot sich die Möglichkeit, ein breites Spektrum von Carben-Komplexen zu synthetisieren. So können anstelle von Phenyllithium viele andere Organolithium-Reagentien^[1,7–23] verwendet werden, ebenso statt Hexacarbonylwolfram auch Hexacarbonylchrom^[1,7], Hexacarbonylmolybdän^[1,7], die Dimetalldecarbonyle von Mangan^[24, 25], Technetium^[25] und Rhenium^[25], Pentacarbonyleisen^[26] sowie Tetracarbonylnickel^[27], wobei allerdings die entsprechenden Carben-Komplexe in dieser Reihenfolge zunehmend labiler werden. Schließlich können auch substituierte Metallcarbonyle^[27–30] der Carbanionen-Addition und anschließenden Alkylierung unterworfen werden. Die Carben-Komplexe sind meist recht beständig, diamagnetisch, in organischen Solventien gut löslich und sublimierbar. Ehe wir auf ihre Reaktionen etwas näher eingehen,

möchte ich kurz die Carbenligand-Metall-Bindung diskutieren.

Bindungsvorstellungen und spektroskopische Befunde

Die erste, von O. S. Mills in Zusammenarbeit mit uns an Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) durchgeführte Röntgen-Strukturbestimmung^[31] hat unsere ursprünglich postulierte Bindungsauffassung bestätigt. Danach liegt das Carbenkohlenstoffatom sp^2 -hybridisiert vor; es sollte also ein leeres p-Orbital und somit ein Elektronendefizit aufweisen.



A19.2

Abb. 2. Struktur von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0): Bindungsängen in Å.

Der Ausgleich dieses starken Elektronenmangels wird im wesentlichen über eine $p_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Bindung zwischen einem der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs der Methoxygruppe und dem unbesetzten p-Orbital des Carbenkohlenstoffs erreicht. In geringerem, aber durchaus noch deutlichem Ausmaß erfolgt auch eine $d_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Rückbindung von einem besetzten Zentralmetallorbital geeigneter Symmetrie zu diesem leeren p-Orbital des Carbenkohlenstoffs. Dies läßt sich aus den Abständen des Carbenkohlenstoffatoms vom Sauerstoffatom einerseits sowie vom zentralen Chromatomen andererseits ableiten: Der C_{Carben}-O-Abstand, für den 1.33 Å gefunden wurde, liegt zwischen den Werten für eine Einfach- (1.43 Å in Diäthyläther) und eine Doppelbindung (1.23 Å in Aceton). Während der Cr-C_{co}-Abstand im Carben-Komplex im Mittel 1.87 Å beträgt, wurden für den Cr-C_{Carben}-Abstand 2.04 Å gemessen; für eine reine Chrom-Kohlenstoff- σ -Bindung wären jedoch nach Überlegungen von F. A. Cotton^[32] 2.21 Å zu erwarten. Demnach ist die Bindungsordnung für die Cr-C_{Carben}-Bindung deutlich geringer als für die Cr-C_{co}-Bindungen im gleichen Komplex, jedoch größer als bei einer Einfachbindung. Daß die Phenylgruppe, zumindest im Kristallgitter, keine $p_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Bindung zum Carbenkohlenstoff ausbildet, ergibt sich aus der starken Verdrillung der aus den Atomen Cr, C und O gebildeten Ebene gegenüber derjenigen des Phenylrings. Zugleich ist festzustellen, daß der Doppelbindungscharakter der C_{Carben}-O-Bindung so stark ist, daß ohne weiteres cis- und trans-Isomere bezüglich dieser Bindung auftreten können (Abb. 2). Im Falle von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) finden sich im Gitter ausschließlich Moleküle des trans-Typs, bei tiefer Temperatur läßt sich jedoch daneben auch das cis-Isomere ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen^[33, 34].

Weitere wichtige Einblicke in die Bindungsverhältnisse der Carben-Komplexe ermöglichen die v_{CO}-Banden der Schwingungsspektren^[20, 35–37]. Wie wir wissen, lassen sich die Kohlenmonoxid-Liganden in Carbonylmetallkomplexen als sehr

schwache Donorsysteme auffassen. Sie geben Elektronendichte vom freien Elektronenpaar des Kohlenstoffs an unbesetzte Orbitale des Metallatoms ab, was zu einer negativen Formalladung des Metalls führen würde. Diese wird durch Rückgabe von Ladungsdichte vom Metall zum Kohlenmonoxid über eine $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Rückbindung weitgehend abgebaut. Kohlenmonoxid hat also neben seiner Donor-gleichzeitig auch Acceptor-funktion. Dieses σ -Donor/ π -Acceptor-Verhältnis des CO-Liganden eines Komplexes ist eine sehr empfindliche Sonde für die elektronischen Eigenschaften der übrigen am Metall gebundenen Liganden. Es ist qualitativ durch Bestimmung der CO-Streckschwingungen (ν_{CO}) abschätzbar.

Vergleichen wir nun Kohlenmonoxid mit Methoxy(phenyl)-carben als Ligand in Komplexen des Typs $(CO)_5CrL$ ($L = CO$ bzw. $[C(OCH_3)C_6H_5]$) anhand der ν_{CO} -Absorptionen: Während die totalsymmetrische raman-aktive ν_{CO} -Streckschwingung in $Cr(CO)_6$ bei 2108 cm^{-1} (A_{1g}) erscheint^[38], finden wir die Absorption der zum Carben-Liganden *trans*-ständigen CO-Gruppe drastisch nach tieferen Wellenzahlen verschoben bei 1953 cm^{-1} (A_1)^[17], d. h. der Carben-Ligand besitzt gegenüber CO ein wesentlich größeres σ -Donor/ π -Acceptor-Verhältnis. Mit anderen Worten: Der Carben-Ligand ist insgesamt positiv polarisiert, der $Cr(CO)_5$ -Teil negativ. Die Dipolmomente der Komplexe sind so auch mit ca. 5 Debye vergleichsweise hoch.

Im folgenden möchte ich nicht mehr auf die rein spektroskopischen Untersuchungen eingehen. Es seien jedoch hier noch kurz die ^{13}C -NMR-Messungen hervorgehoben, die ein außergewöhnlich wertvolles Hilfsmittel für die Entwicklung dieses Bereichs der Chemie darstellen. C. G. Kreiter konnte in einer ersten derartigen Studie an Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)-carben]chrom(0) zeigen^[39], daß das Carbenkohlenstoffatom extrem stark positiviert ist. Die dafür gefundene chemische Verschiebung von 351.42 ppm liegt bereits im Bereich von Carbokationen der organischen Chemie. Diese moderne Untersuchungsmethode hat also unser ursprüngliches Konzept noch einmal bestätigt.

Mit seinem stark positiven Ladungscharakter erweist sich der Carbenkohlenstoff als elektrophiles Zentrum, was für die Betrachtung der Reaktionen solcher Verbindungen von entscheidender Bedeutung ist. Darauf werden wir noch zurückkommen.

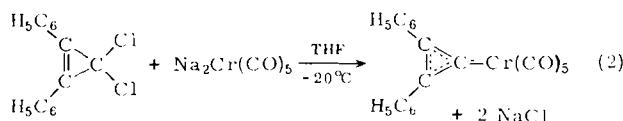
Andere Carben-Komplex-Synthesen

Seit unserer erste Arbeit über Metall-Carben-Komplexe 1964 veröffentlicht wurde, hat sich dieses Forschungsgebiet rasch ausgeweitet. Heute stehen bereits größere Übersichtsartikel^[40-43] über die Chemie der Carben-Komplexe zur Verfügung. Ich möchte daher an dieser Stelle nur noch einige weitere, besonders interessante Synthesen herausgreifen.

1968 setzte K. Ösele in unserem Laboratorium 1,1-Dichlor-2,3-diphenyl-2-cyclopropen mit Dinatrium-pentacarbonylchromat um und erhielt unter Abspaltung von Natriumchlorid Pentacarbonyl(2,3-diphenylcyclopropenyliden)chrom(0)^[44].

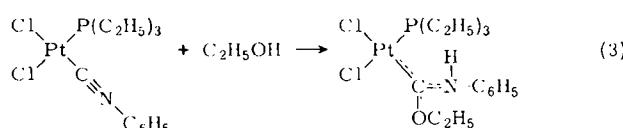
Diese Verbindung ist bis $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ beständig und zeichnet sich dadurch aus, daß der Carben-Ligand keinerlei Heteroatom mehr aufweist. Die elektronische Absättigung des Carbenkohlenstoffs wird hier durch das Dreiring- π -System bewirkt [Gl. (2)].

Die röntgenographische Strukturanalyse^[45] ergab, daß die drei C—C-Abstände des Liganden nicht identisch sind: der



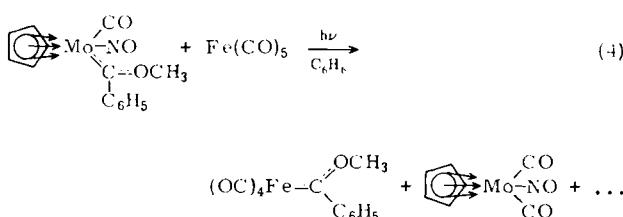
Abstand zwischen den beiden phenylsubstituierten C-Atomen ist kürzer als die beiden übrigen. Der Carbenkohlenstoff-Chrom-Abstand liegt mit 2.05 \AA im Bereich der für unsere Carben-Komplexe gefundenen Werte, d. h. also, daß auch in diesem Fall ein echter Carben-Komplex vorliegen sollte.

Eine sehr interessante Synthesemethode wurde 1969 von R. L. Richards und Mitarbeitern publiziert^[46]. Sie fanden, daß bei der Reaktion von Alkoholen mit gewissen Isocyanid-Komplexen, z. B. des Platins, eine Addition der Alkoxygruppe am Kohlenstoffatom sowie des Wasserstoffs am Stickstoffatom der Isocyanid-Liganden stattfindet, so daß man die entsprechenden Carben-Komplexe erhält [Gl. (3)].

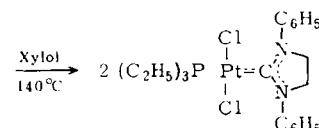
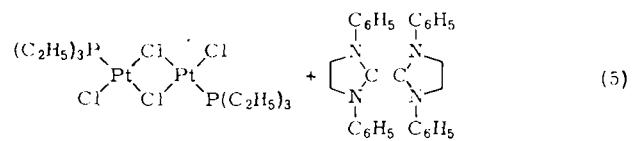


Auch dieses Verfahren hat in der Zwischenzeit zu vielen derartigen Verbindungen geführt. Die Verwandtschaft der Komplexchemie von Isocyaniden und von Kohlenmonoxid klingt hier an.

Uns wiederum gelang es 1971 erstmals, einen Carben-Liganden von einem Komplex auf einen anderen zu übertragen^[26, 47]. Bestrahlt man beispielsweise eine Lösung von Cyclopentadienyl-(carbonyl)[methoxy(phenyl)carben]nitrosylmolybdän(0) in Anwesenheit von Pentacarbonyleisen im Überschuß, so erhält man Tetracarbonyl[methoxy(phenyl)carben]eisen(0) unter gleichzeitiger Bildung von Cyclopentadienyl(dicarbonyl)nitrosylmolybdän [Gl. (4)].



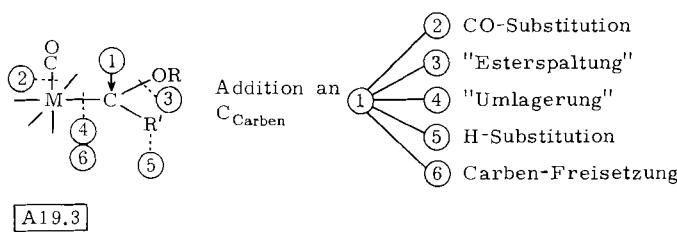
Eine weitere Synthese aus jüngerer Zeit (1971) stammt schließlich von M. F. Lappert und seiner Schule^[48]. Sie setzten ein elektronenreiches olefinisches System, z. B. 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden, mit einer geeigneten Komplexverbindung um. Dabei gelang die Spaltung der Doppelbindung und Fixierung der Carben-Fragmente am Metall [Gl. (5)].



Soweit die knappe Skizze anderer, unabhängig aufgefunder Synthesemethoden für Carben-Komplexe.

Reaktionsmöglichkeiten von Carben-Komplexen

Ich will mich im folgenden auf Carben-Komplexe „unseres Typs“ beschränken und an Beispielen aus der jüngsten Zeit aufzeigen, welche Arten von Reaktionen uns damit möglich wären.



A 19.3

Abb. 3. Reaktionsmöglichkeiten von Alkoxycarben-Komplexen.

Wir haben bereits festgestellt, daß der Carbenkohlenstoff ein elektrophiles Zentrum ist und daher nucleophil sehr leicht angreifbar sein müßte. Bei den meisten Reaktionen sollte, wie wir heute glauben, im primären Reaktionsschritt ein Nucleophil an den Carbenkohlenstoff angelagert werden. In manchen Fällen, z.B. mit einigen Phosphanen^[49] und tertiären Aminen^[50], sind solche Additionsprodukte unter bestimmten Bedingungen auch analysenrein isolierbar (① in Abb. 3). Zum zweiten besteht die Möglichkeit, daß das nucleophile Agens ein Kohlenmonoxid im Komplex substituiert unter Erhaltung des Carben-Liganden (② in Abb. 3). Man kann den Carben-Komplex sehr formal auch als ein esterartiges System ($X=C(R)OR$ mit $X=M(CO)_5$ anstelle von $X=O$) auffassen, da sowohl dem Sauerstoffatom als auch dem Metallatom im $M(CO)_5$ -Rest jeweils zwei Elektronen zur Erreichung der Edelgaskonfiguration fehlen. So verwundert es nicht, daß die OR-Gruppe durch Amino-, Thio- oder Seleno-Gruppen ersetzbar ist (③ in Abb. 3). Damit werden Amino-^[36, 51–54], Thio-^[51, 55] und Seleno(organyl)carben-Komplexe^[56] zugänglich, wobei die Synthese der beiden letztgenannten besonderes experimentelles Geschick erfordert.

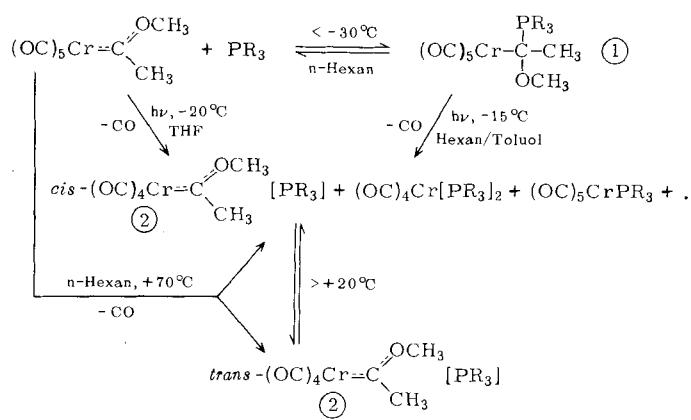
Wir können aber auch Reaktionen beobachten, die sehr wahrscheinlich über eine primäre Addition durch Umlagerung zu einer stabileren Anordnung des Gesamtsystems führen (④ in Abb. 3). Weiterhin läßt sich feststellen, daß aufgrund des Elektronenzugs des $M(CO)_5$ -Teils Wasserstoffatome an α -Alkylpositionen zum Carbenkohlenstoff so saurer Charakter kommt, daß ihre Acidität der von Nitromethan entspricht (⑤ in Abb. 3). Schließlich eröffnen sich durch Abspaltung des Carben-Liganden vom Metallkomplex Wege in die synthetische organische Chemie (⑥ in Abb. 3).

Addition ① und CO-Substitution ②

Setzt man Trialkylphosphane mit Pentacarbonyl[alkoxy(organyl)carben]-Komplexen von Chrom(0) und Wolfram(0) z.B. in Hexan bei Temperaturen unterhalb -30°C um, so lassen sich als Additionsverbindungen die entsprechenden Phosphorylid-Komplexe analysenrein isolieren und untersuchen^[49]. Der ehemalige Carbenkohlenstoff ist jetzt sp^3 -hybridisiert und weist nur noch eine σ -Bindung zum Zentralmetall auf. Im Fall von Triaryl- und gemischtsubstituierten Alkylarylphosphanen liegt das Additions-Dissociations-Gleichgewicht^[57] (Abb. 4) weitgehend auf Seiten der Ausgangsstoffe, so daß sich die Ylid-Komplexe lediglich spektroskopisch nach-

weisen lassen. Abbildung 4 zeigt das Reaktionsschema für Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]chrom(0) und tertiäre Phosphanen.

Beim Bestrahen von Lösungen dieser Ylid-Komplexe in Hexan-Toluol-Gemischen bei -15°C erhält man dann unter Abspaltung eines CO-Liganden aus der *cis*-Position die *cis*-Tetracarbonyl[alkoxy(organyl)carben]phosphan-Komplexe^[58]. Das zunächst an den Carbenkohlenstoff der Ausgangskomplexe addierte Phosphan substituiert also einen CO-Liganden am Metallatom, wobei die Carben-Gruppierung zurückgebildet wird. In geringem Maße wird daneben auch der Carben-Ligand durch Phosphan ersetzt. Zu den gleichen Produkten gelangt man, wenn man anstelle der isolierten Ylid-Komplexe unter etwas geänderten Bedingungen (bei -20°C in Tetrahydrofuran) sofort die Gleichgewichtsgemische von

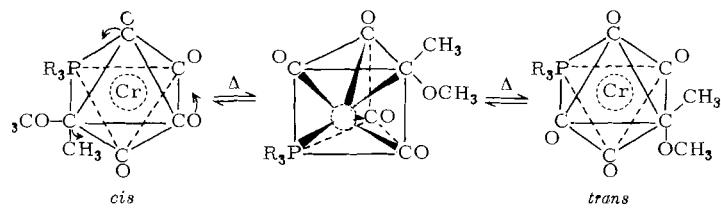


A 19.4

Abb. 4. Umsetzung von Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]chrom(0) mit tertiären Phosphanen.

Pentacarbonylcarben-Komplexen und Phosphanen einsetzt^[58]. Führt man die Reaktion hingegen thermisch – bei 70°C in Hexan – durch, so entstehen nicht mehr die reinen *cis*-Tetracarbonylcarbenphosphan-Komplexe, sondern Gemische der *cis*- und *trans*-Isomeren^[59, 60]. Es gelang uns, beide Formen rein zu isolieren^[60]. Beim Erwärmen von Lösungen jeder dieser Komponenten erfolgt Isomerisierung bis zu einem Gleichgewichtszustand^[61]. Wir haben uns für den Mechanismus besonders interessiert und fanden, daß die Isomerisierungsreaktion^[62] einer Kinetik erster Ordnung folgt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit der freien Liganden Phosphan und Kohlenmonoxid nicht beeinflußt wird, und daß die Isomerisierungsgeschwindigkeit bei Tetracarbonyl[methoxy(methyl)carben]triäthylphosphan-chrom(0) größer ist als bei dem entsprechenden Tricyclohexylphosphan-Komplex. Wie stellen wir uns nun den Ablauf dieser Isomerisierung vor? Die Befunde sprechen für einen intramolekularen Mechanismus, bei dem während des Übergangs vom *cis*- zum *trans*-Isomeren sowie umgekehrt keine der Bindungen der sechs einzähnigen Liganden zum Metall gelöst oder neu geknüpft wird; statt dessen könnte eine Drehung zweier aus jeweils drei Liganden gebildeten Ebenen um 120° gegeneinander stattfinden (Twist-Mechanismus; vgl. Abb. 5).

Da hierbei ein trigonal-prismatischer Übergangszustand mit erhöhter sterischer Hinderung durchlaufen wird, erscheint es



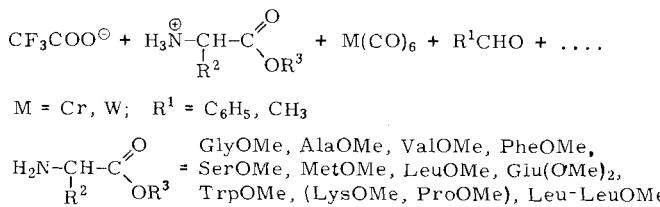
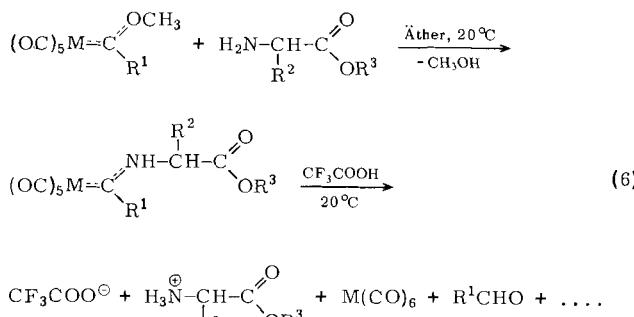
A19.5

Abb. 5. Hypothese zur Isomerisierung von Tetracarbonyl[methoxy(methyl)carben]phosphachrom(0).

auch verständlich, daß die Verbindung mit dem sehr sperrigen Tricyclohexylphosphan-Liganden langsamer isomerisiert als der entsprechende Triäthylphosphan-Komplex.

Übergangsmetall-Carben-Komplex-Reste als Amino-Schutzgruppen für Aminosäuren und Peptide (3)

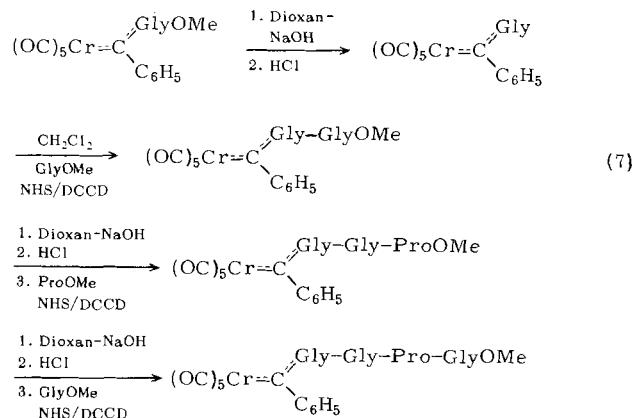
Setzen wir die Alkoxycarben-Komplexe nicht mit Phosphanen, sondern mit primären oder sekundären Aminen um, so beobachten wir einen neuen Reaktionstyp, der an Reaktionen von Estern erinnert. Dieser hat uns in jüngster Zeit wieder sehr beschäftigt und den für einen Komplexchemiker ganz überraschenden Weg in die Peptidchemie gewiesen. Wir können zeigen, daß sich die Alkoxygruppe von Alkoxy(organyl)carben-Komplexen nicht nur durch Mono- oder Dialkylaminoreste substituieren läßt, sondern auch durch freie Aminogruppen von Aminosäure- und Peptidestern^[63, 64]. Das Prinzip dieser Umsetzung ist in Gl. (6) dargestellt.



Bereits bei 20°C in Äther reagieren nicht nur einfache, sondern ebenso auch mehrfunktionelle Aminosäureester mit Alkoxy-(organyl)carben-Komplexen ohne Schutz der Drittligand. Der metallorganische Rest erweist sich somit als eine neue interessante Schutzgruppe, zumal er sehr leicht durch Behandlung mit Trifluoressigsäure wieder abgespalten werden kann. In manchen Fällen gelingt dies noch schonender bereits mit Essigsäure.

Lassen Sie mich weiterhin an einem Beispiel demonstrieren, daß man an einen Aminosäureestercarben-Komplex mit den üblichen Methoden der Peptidchemie weitere Aminosäuren anbauen kann^[64]. Ausgehend von Pentacarbonyl[GlyOMe-(phenyl)carben]chrom(0) gelang es uns mit der NHS/DCCD-Methode (*N*-Hydroxysuccinimid/Dicyclohexylcarbodiimid),

die Sequenz 14 bis 17 des Human-Proinsulin C-Peptids zu synthetisieren [Gl. (7)].

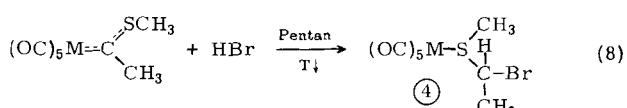


Wir arbeiten auf diesem Gebiet inzwischen auch mit E. Winsch zusammen und glauben, daß die Nutzung solcher Carben-Komplexe dem Peptidchemiker eine Reihe von Möglichkeiten und Vorteilen bieten könnte:

1. sind derartige Aminosäure- sowie Peptidderivate gelb und somit, z. B. bei Anwendung chromatographischer Verfahren, leicht zu erkennen;
2. läßt sich diese neue Schutzgruppe unter schonenden Bedingungen abspalten, wobei die neben dem Aminosäure- bzw. Peptidester entstehenden Reaktionsprodukte – im wesentlichen Aldehyd und Hexacarbonylmethall – flüchtig sind und deshalb leicht abgetrennt werden können;
3. sind die meisten Carben-Komplexe von Aminosäureestern sowie manchen Dipeptidestern flüchtig und massenspektrometrisch untersuchbar;
4. liegt hier eine Methode vor, mit der Schwermetallatome – wie Wolfram – in Peptide eingeführt und dadurch freie Aminogruppen markiert werden können.

Additions-Umlagerungsreaktionen (4)

Zu dieser Reaktionsmöglichkeit von Carben-Komplexen zwei Beispiele aus jüngster Zeit. Pentacarbonyl[methylthio(methyl)carben]chrom(0) und -wolfram(0) reagieren bei tiefen Temperaturen mit Bromwasserstoff zu Pentacarbonyl[(1-bromäthyl)methylsulfid]-Komplexen^[65] [Gl. (8)].

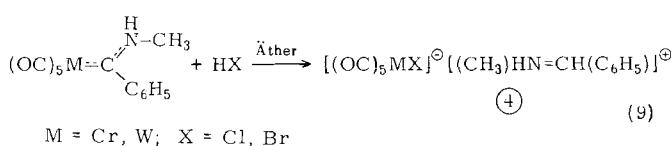


M = Cr, W

Dabei verliert der ursprüngliche Carbenkohlenstoff seine Bindung zum Übergangsmetall, und Schwefel übernimmt diese Funktion.

Das zweite Beispiel zeigt, daß eine solche Reaktion nicht immer zu einem ungeladenen System führen muß. Werden statt der Thiocarben- die Aminocarben-Komplexe mit Halogenwasserstoff umgesetzt, lassen sich salzartige Produkte iso-

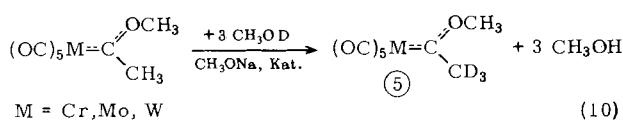
lieren^[66]. Das Halogen findet man am Metall, den Wasserstoff am abgespaltenen Carben-Liganden wieder, und man erhält Iminium-halogenopentacarbonylmallate.



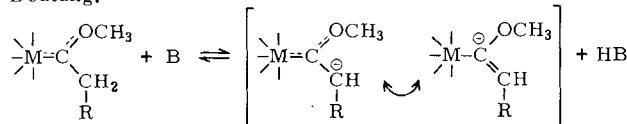
Somit steht eine Synthese für derartige Kationen zur Verfügung, die vielfältige Variationen dieses sonst nicht leicht zugänglichen Typs erlaubt.

Wasserstoff-Substitution am α -C-Atom (5)

Die Acidität von Wasserstoffatomen, die am α -C-Atom von Alkoxy(alkyl)carben-Komplexen gebunden sind, wies zuerst C. G. Kreiter bei $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen nach^[67]. Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]-chrom(0) tauscht in CH_3OD -Lösung in Gegenwart katalytischer Mengen von Natrium-methanolat alle Wasserstoffatome der dem Carbenkohlenstoff direkt benachbarten Methylgruppe gegen Deuterium aus [Gl. (10)].



Deutung:



Die Base ist offensichtlich in der Lage, in α -Stellung zum Carbenkohlenstoff durch reversible Abspaltung eines Protons ein Anion auszubilden. Dies lässt sich auch ausnutzen, um an dieser Stelle neue Gruppen in den Carben-Liganden einzuführen^[40, 68].

Die α -CH-Acidität hängt naturnäher eng mit dem stark positiven Ladungscharakter des Carbenkohlenstoffatoms zusammen. Lassen Sie mich deshalb anhand einiger charakteristischer Chrom(0)-Komplexe noch einmal auf die ungewöhnlichen $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten dieses Atoms zurückkommen (Tabelle 1).

Gehen wir vom Methoxy(phenyl)carben-Komplex aus, für den 351.4 ppm gemessen wurden^[39], und ersetzen die Methoxy durch die besser stabilisierende Dimethylaminogruppe, so fin-

Tabelle 1. $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen für das C_{Carben} -Atom in einigen Chrom(0)-Carben-Komplexen (δ -Werte, bezogen auf int. TMS).

	δ [ppm]
$(OC)_5\text{CrC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{C}_6\text{H}_5$	270.6 [b]
$(OC)_5\text{CrC(OCH}_3\text{)}\text{C}_6\text{H}_5$	351.4 [a]
$(OC)_5\text{CrC(C}_6\text{H}_5\text{)}\text{C}_6\text{H}_5$	399.4 [b]

[a] In C_6D_6 ; [b] in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

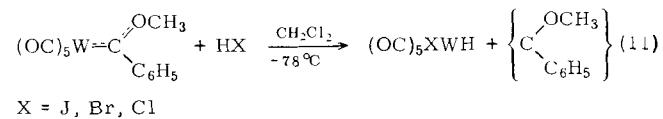
den wir folgerichtig eine Abnahme des δ -Wertes auf 270.6 ppm^[66]. Für den Diphenylcarben-Komplex ergibt sich andererseits ein Wert von 399.4 ppm^[69]. In dieser Verbindung, mit der wir uns gerade in letzter Zeit befasst haben, liegt also ein auch nach den Maßstäben der organischen Carbokationen-Chemie extrem positiviertes Kohlenstoffatom vor. Die beiden Phenylgruppen sind demnach kaum mehr fähig, dem Elektronenmangel am Carbenkohlenstoff abzuhelfen. Dieser Chrom-Carben-Komplex ist viel labiler als die vor kurzem von C. P. Casey beschriebene homologe Wolframverbindung^[70].

Abspaltung des Carben-Liganden (6)

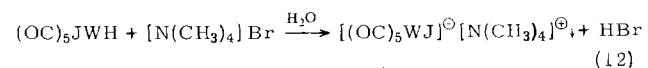
Reaktion mit Säuren

Ich glaube, die Zeit ist vorbei, in der man als Chemiker noch in den trennenden Begriffen „anorganisch“ und „organisch“ denken durfte. Vielmehr sollte man alle Möglichkeiten im Auge behalten, die einem die Natur anbietet.

Der Weg von unseren Carben-Komplexen in die organische Chemie sollte dann offen stehen, wenn es gelingt, den Carben-Liganden unter nicht allzu drastischen Bedingungen vom Metall abzuspalten. Dies lässt sich beispielsweise mit Halogenwasserstoffen in Methylenchlorid bereits bei -78°C erreichen^[71] [Gl. (11)].

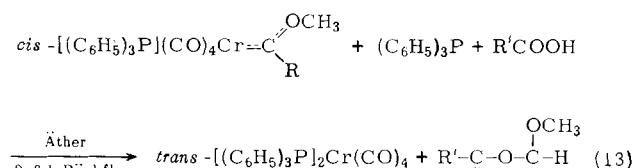


Dabei bilden sich Pentacarbonylhalogenowolframhydride, die im Gegensatz zu den entsprechenden Anionen unseres Wissens neu sind. Die neutralen Hydrid-Komplexe sind sehr unbeständig und dissoziieren in wässriger Lösung fast vollständig in Hydronium- und Pentacarbonylhalogenowolframat-Ionen. Letztere lassen sich als Tetramethylammonium-Salze fällen^[71] [Gl. (12)].



Hinweise auf das Schicksal des freigesetzten Carben-Liganden erhielten wir aus anderen Untersuchungen. Setzt man nämlich Tetracarbonyl[methoxy(organyl)carben]triphenylphosphorochrom(0) mit Benzoe- oder Essigsäure in siedendem Äther um, so lassen sich α -Methoxyorganylester dieser Säuren isolieren^[72] [Gl. (13)].

Die Abfangreaktion entspricht formal einer Insertion des Carbens in die OH-Gruppe der Carbonsäure. Das dem Reak-



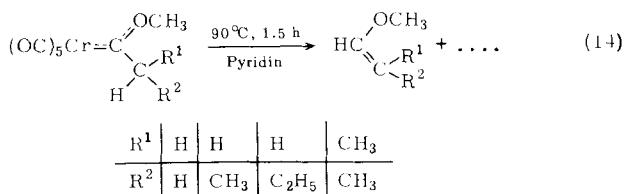
R, R' = CH_3 , C_6H_5 .

gemisch zugesetzte Triphenylphosphoran erleichtert lediglich die Abtrennung des komplexen Metall-Fragments als schwerlösliches Tetracarbonylbis(triphenylphosphoran)chrom(0). Die Umsetzung verläuft mit Chlorwasserstoff analog, allerdings reagieren die entstehenden Insertionsprodukte, α -Halogenorganyl(methyl)äther, mit dem anwesenden Phosphan sofort zu den entsprechenden Phosphonium-Salzen weiter^[72].

In diesem Zusammenhang drängt sich sofort die Frage auf: Was geschieht mit dem abgespaltenen Carben-Liganden, wenn kein geeigneter Reaktionspartner zur Verfügung steht? In diesem Fall sind die gewählten Reaktionsbedingungen von entscheidender Bedeutung.

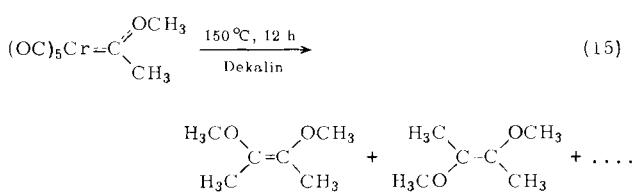
Reaktion mit Pyridin

Bereits zu Beginn unserer Untersuchungen über Carben-Komplexe konnten wir beobachten, daß sich der Carben-Ligand mit Pyridin leicht vom Metall abspalten und das Metall-Fragment in Form von Carbonylpyridinchrom-Komplexen isolieren läßt^[73]. Im Carben-Fragment erfolgt so bei Alkoxy(alkyl)-carben-Komplexen unter Mitwirkung der Base die Verschiebung eines Wasserstoffatoms zum ursprünglichen Carbenkohlenstoffatom hin unter Bildung der Enoläther^[73, 74] [Gl. (14)].



Thermische Zersetzung

Um zu prüfen, ob die Base einen wesentlichen Einfluß auf die Folgereaktion des Carben-Liganden ausübt, haben wir Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]chrom(0) auch rein thermisch bei 150°C in Dekalin zersetzt. Da wir unter diesen Bedingungen ausschließlich die Bildung des Carben-Dimeren – und zwar als Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomeren^[74] – beobachteten [Gl. (15)], ist dies zu folgern.

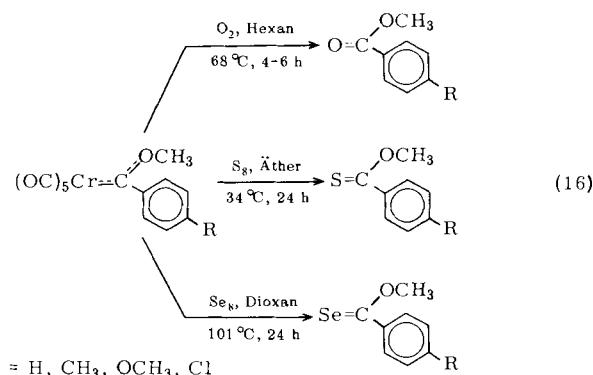


Da beim Methoxy(phenyl)carben-Liganden die Verschiebung eines Wasserstoffatoms nicht möglich ist, kann er sowohl bei der Reaktion mit Basen als auch bei der thermischen Freisetzung nur dimerisieren^[75].

Reaktion mit Elementen der VI. Hauptgruppe

Für uns sind natürlich solche Reaktionen besonders interessant, deren Produkte mit den Methoden der klassischen organischen Chemie nicht ohne weiteres zugänglich, mit unseren Komplexen jedoch einfach darstellbar sind. Ein Beispiel fanden wir in der Umsetzung von Pentacarbonyl[methoxy(aryl)carben]chrom(0)-Komplexen mit Sauerstoff, Schwefel oder Selen^[76]. Auf diesem Weg kommt man bequem zu den

entsprechenden Arenearbonsäure-methylestern, Arentho- sowie -selenocarbonsäure-*O*-methylestern, was uns in den beiden letzten Fällen synthetisch nutzbar erscheint [Gl. (16)].

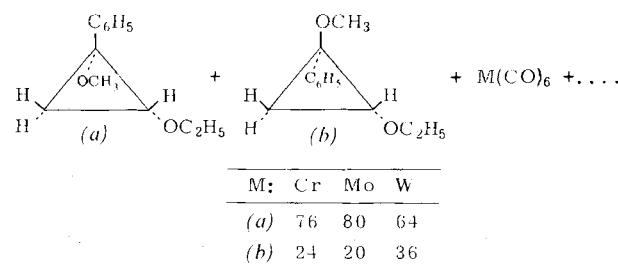
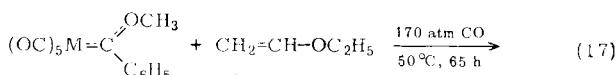


R = H, CH₃, OCH₃, Cl

Reaktion mit Vinyläthern und *N*-Vinylpyrrolidonen

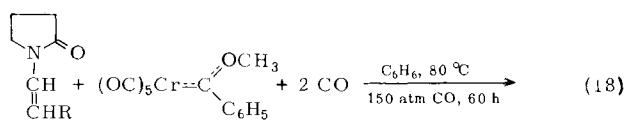
Schon in einem sehr frühen Stadium der Studien an Carben-Komplexen haben wir uns überlegt, daß diese Verbindungen ihren Namen eigentlich nur dann verdienen, wenn sie auch für Carbene typische Reaktionen eingehen.

In der organischen Chemie denkt man dabei sicherlich sofort an den Aufbau von Cyclopropanderivaten aus Olefinen und Carbenen. Es zeigte sich in der Tat, daß dies auch mit unseren Komplexen und solchen C=C-Doppelbindungen möglich ist, die elektronenarm und entweder polarisiert oder leicht polarisierbar sind^[77-81]. Als Beispiel hierfür möchte ich die Umsetzung von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0), -molybdän(0) und -wolfram(0) mit Äthylvinyläther anführen^[79]. Man erhält die entsprechenden Cyclopropanderivate hier jedoch nur, wenn man den Carben-Liganden unter einem CO-Druck von 170 atm im Autoklaven bei 50°C abspaltet [Gl. (17)].

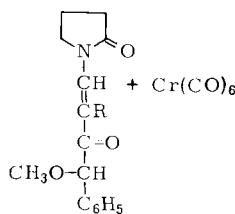


Erwartungsgemäß entstehen zwei Isomere [(a) und (b) in Gl. (17)], deren Verhältnis bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen von der Wahl des Zentralmetalls abhängt. Dies scheint uns ein recht gewichtiger Hinweis darauf zu sein, daß die Umsetzung nicht über „freies“ Methoxy(phenyl)carben abläuft, sondern daß das Metallatom am entscheidenden Reaktionsschritt beteiligt ist.

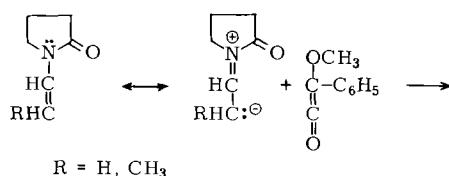
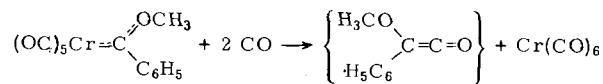
Als wir die analoge Reaktion mit *N*-Vinyl-2-pyrrolidon als Olefinkomponente unter ähnlichen Bedingungen versuchten, erhielten wir anstelle des erwarteten Cyclopropanderivats ganz überraschend 1-[4-Methoxy-4-phenyl-3-oxo-1-buteny]-2-pyrrolidon^[82] [Gl. (18)].



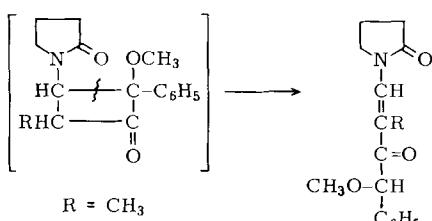
R = H, CH₃



Wie ist die Entstehung dieses Produktes zu erklären, in dem man außer dem ehemaligen Carben-Liganden sowie dem Pyrrolidon zusätzlich noch eine Carbonylgruppe vorfindet?



R = H, CH₃



A19.6

R = CH₃, H

Abb. 6. Hypothese zum Reaktionsablauf der Umsetzung von Pentacarbonyl-[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) mit N-Vinyl-2-pyrrolidon unter 150 atm CO-Druck.

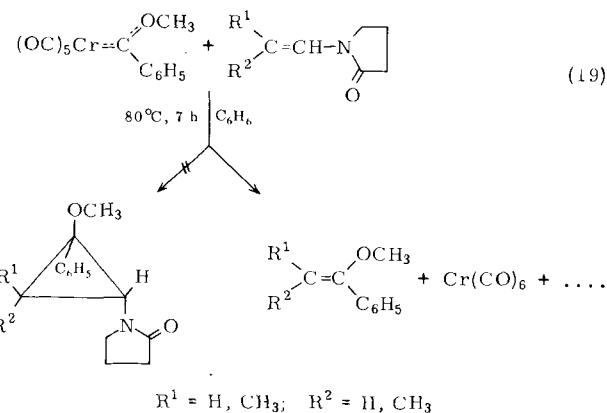
Es erscheint plausibel, daß der Carben-Ligand zunächst mit Kohlenmonoxid zu Methoxy(phenyl)keten reagiert. Dieses bildet mit dem polarisierten Olefin ein Cyclobutanon-Derivat, das unter Ringöffnung in das gefundene Produkt übergeht (Abb. 6).

Diese Hypothese wurde inzwischen dadurch erhärtet, daß sich mit dem N-(β-Methylvinyl)-2-pyrrolidon das postulierte Vierringsystem neben dem offenkettigen Endprodukt isolieren ließ^[82].

Unsere ursprüngliche Idee, Kohlenmonoxid lediglich zur Abspaltung des Carben-Liganden zu verwenden, führte also zu einem unerwarteten Ergebnis. Daraus geht hervor, daß das Reaktionsvermögen von Kohlenmonoxid gegenüber organischen Systemen nicht vernachlässigt werden darf.

Um dennoch zu den gesuchten Cyclopropanederivaten zu gelangen, setzten wir die gleichen Reaktanden in Abwesenheit von Kohlenmonoxid thermisch in Benzol miteinander um. Doch auch dabei erhielten wir nicht die gewünschten Verbindungen, sondern – wiederum überraschend – die entsprechend substituierten α-Methoxystyrole^[83] [Gl. (19)].

Als möglicher Reaktionsablauf bietet sich an: Das N-Vinyl-2-pyrrolidon besitzt auch am Sauerstoff ein nucleophiles Zentrum, welches den elektrophilen Carbenkohlenstoff angreifen



R¹ = H, CH₃; R² = H, CH₃

und den Carben-Liganden vom Metall abspalten könnte. Das so gebildete Intermediärprodukt – gleichgültig, ob es offenkettig oder als Sechsring vorliegt – erfährt dann eine der heterolytischen Fragmentierung nach C. A. Grob^[84] ähnliche Spaltung (Abb. 7).

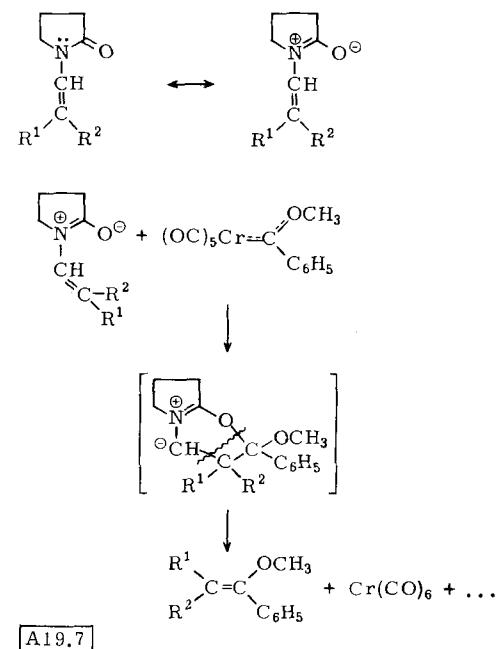
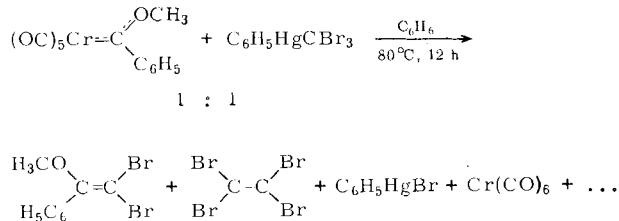
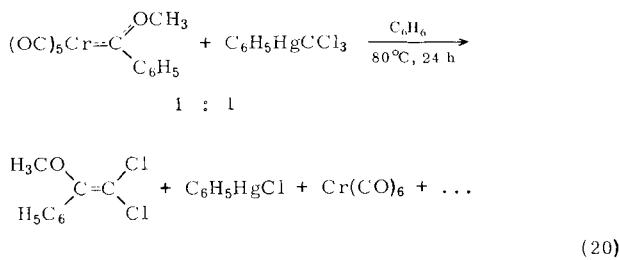


Abb. 7. Hypothese zum Reaktionsablauf der Umsetzung von Pentacarbonyl-[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) mit N-Vinyl-2-pyrrolidon und β-substituierten N-Vinylpyrrolidonen unter Normaldruck.

Reaktion mit elektrophilen Carbenen

Wie anfangs bereits gezeigt, verhält sich der Carben-Ligand in Komplexen unseres Typs „nucleophil“ gegenüber dem Metall-Fragment. Eine unserer Lieblingsideen war daher, ihn mit einem elektrophilen Carben zu kombinieren. Dazu setzten wir Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) mit Phenyl(trichlormethyl)quecksilber um^[85]. Verbindungen dieser Art wurden von D. Seyferth intensiv untersucht und sind als Quelle für Dihalogencarbone bekannt^[86]. Der Carben-Komplex reagierte mit der carbenoiden Verbindung bei 80 °C in Benzol zu β,β-Dichlor-α-methoxystyrol^[85] [Gl. (20)].

Diese Kombinationsreaktion ist bezüglich der Temperaturbedingungen sehr empfindlich. So stießen wir bereits bei Verwendung von Phenyl(tribrommethyl)quecksilber auf Komplikationen, da Gemische von Olefinen entstehen.



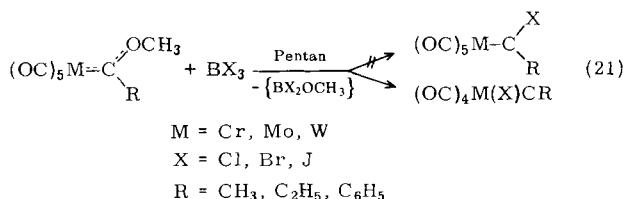
Ich hoffe, Ihnen mit dieser kleinen Auswahl aus unseren neuen Forschungsergebnissen gezeigt zu haben, welche Vielfalt an Reaktionsmöglichkeiten die Chemie der Übergangsmetall-Carben-Komplexe bietet.

Im folgenden möchte ich über ein Gebiet berichten, dessen Erschließung wir uns in allerjüngster Zeit besonders zur Aufgabe gemacht haben – das der Übergangsmetall-Carbin-Komplexe.

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe

Darstellung der ersten Carbin-Komplexe

Um die ganze Reichweite der Reaktionen von Übergangsmetall-Carben-Komplexen auszuloten, hatten wir schon vor Jahren den Versuch unternommen, unsere Komplexe außer mit nucleophilen auch mit elektrophilen Reaktionspartnern umzusetzen. Beabsichtigt war, mit Hilfe von Bortrihalogeniden die Methoxygruppe von Methoxy(organyl)carben-Komplexen gegen Halogen auszutauschen und so zu Halogen(organyl)carben-Komplexen zu gelangen. Wir beobachteten zunächst zwar eine rasche Reaktion, fanden aber nur Zersetzungsprodukte. Erst als wir vor kurzem mit G. Kreis diese Umsetzung bei sehr tiefen Temperaturen versuchten, konnten wir definierte, allerdings recht thermolabile Verbindungen isolieren^[87]. Ihre Zusammensetzung entsprach der Summe aus einem Tetracarbonylmetall-Fragment, einem Halogen und dem um die Methoxygruppe ärmeren Carben-Liganden [Gl. (21)].



Die IR-Spektren deuteten auf das Vorliegen disubstituierter Hexacarbonylmetall-Derivate mit zwei unterschiedlichen Liganden in *trans*-Stellung hin (*trans*-(CO)₄MR¹R²). Die

kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung bewies außerdem, daß die Komplexe monomer sein mußten.

Dies ließ sich zusammen mit weiteren spektroskopischen Befunden, besonders aus ¹³C- und ¹H-NMR-Untersuchungen, nur dahingehend interpretieren, daß neben den vier CO-Liganden ein Halogenatom und eine CR-Gruppe am Metall gebunden sind (Abb. 8).

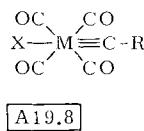


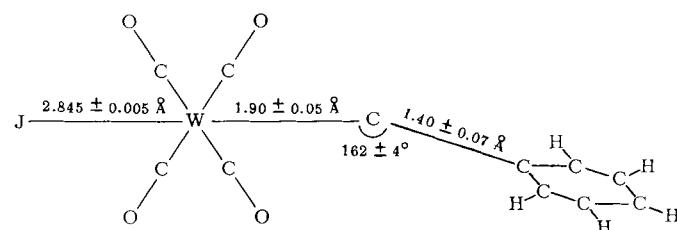
Abb. 8. Struktur- und Bindungsvorstellung für (CO)₄XMCR.

Für diesen neuen Verbindungstyp möchten wir den Namen „Carbin-Komplexe“ aus zwei Gründen vorschlagen: 1. in Analogie zu „Carben-Komplexe“, 2. in Anlehnung an „Alkin“, da aufgrund des Diamagnetismus dieser Verbindungen eine formale Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung zu postulieren war.

Röntgen-Strukturanalysen

Eine solche Dreifachbindung sollte einen sehr kurzen Abstand zwischen Metall und Carbinkohlenstoff zur Folge haben. Die Klärung dieser Frage sowie die endgültige Bestätigung unseres Strukturvorschlags konnten nur Röntgen-Strukturanalysen bringen, die dann in unserem Institut von G. Huttner und seinen Mitarbeitern an bisher drei Carbin-Komplexen durchgeführt wurden.

Die erste röntgenographische Untersuchung gelang an *trans*-(Jodo)tetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram(0)^[87, 88] (Abb. 9).

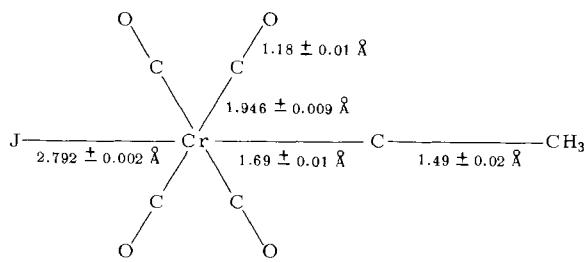


W-C_{CO} : 2.07 ± 0.06 Å (in W(CO)₆ : 2.058 Å)
W-C_{sp2}-Einfachbindung (in C₆H₅W(CO)₃C₆H₅) : 2.32 Å
W-C_{sp}-Einfachbindung (geschätzt aus r_{C_{sp}2} = 0.74 Å und r_{C_{sp}} = 0.69 Å) : 2.27 Å

A 19.9

Abb. 9. Molekülstruktur von *trans*-(Jodo)tetracarbonyl(phenylcarbin)wolfram(0).

Sie bestätigte im wesentlichen unsere Vorstellungen und ergab mit 1.90 Å einen extrem kurzen Wolfram-Kohlenstoff-Abstand. Statt der linearen Anordnung von Metall-, C_{Carbin}- und C_{1,4(Phenyl)}-Atomen fanden wir jedoch eine deutliche Abwinkelung (ca. 162°). Da wir vorerst nicht erklären können, ob dies auf elektronische oder auf Gitter-Effekte zurückzuführen ist, nahmen wir sofort die Untersuchung eines zweiten Komplexes in Angriff. Abbildung 10 zeigt das Ergebnis: die Struktur von *trans*-(Jodo)tetracarbonyl(methylcarbin)chrom(0)^[89].



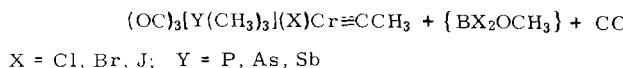
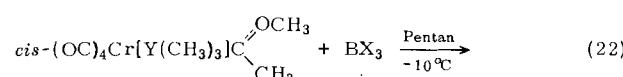
Cr-C_{sp2}-Einfachbindung: 2.22 Å
Cr-C_{sp}-Einfachbindung: 2.17 Å
Cr-C_{CO} in Cr(CO)₆: 1.91 Å

A19.10

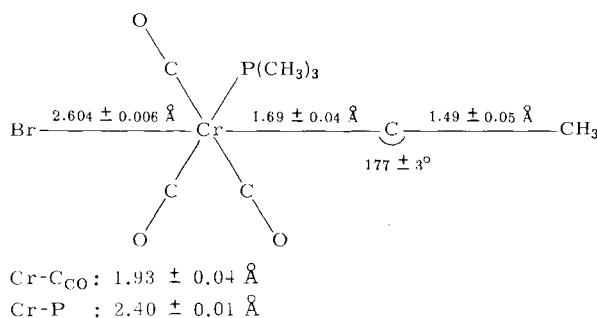
Abb. 10. Molekülstruktur von *trans*-(Jodo)tetracarbonyl(methylcarbin)chrom(0).

In dieser Verbindung findet man nun nicht nur die erwartete lineare Anordnung von Chrom, Kohlenstoff und Methylgruppe, sondern mit 1.69 Å den kürzesten bisher bekannten Chrom-Kohlenstoff-Abstand. Dieser Wert ist deutlich geringer als der für den Cr-C_{CO}-Abstand im gleichen Komplex (1.946 Å) oder in Hexacarbonylchrom (1.91 Å).

In der Folgezeit interessierte uns sodann die Frage, ob Drittliganden im Ausgangs-Carben-Komplex die Orientierung des Halogens im daraus entstehenden Carbin-Komplex beeinflussen können. Deshalb setzten wir zuerst *cis*-Tetracarbonyl-[methoxy(methyl)carben]trimethylphosphoran-, -arsan- und -stibanchrom(0) ebenfalls mit Bortrihalogeniden um^[19,21] [Gl. (22)].



Die Reaktion verlief ebenso glatt wie vorher, bei den Produkten der Zusammensetzung (CO)₃[(Y(CH₃)₃)(X)Cr≡CCH₃] (X = Cl, Br, J und Y = P, As, Sb) ließ sich jedoch die relative Position der Liganden zunächst nicht eindeutig klären. Es wurde deshalb auch von einem Vertreter dieses Typs eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt^[19,21] (Abb. 11).



Cr-C_{CO}: 1.93 ± 0.04 Å

Cr-P : 2.40 ± 0.01 Å

A19.11

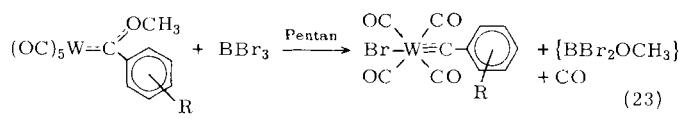
Abb. 11. Molekülstruktur von *mer*-(Bromo)tricarbonyl(methylcarbin)trimethylphosphanchrom(0).

Sie ergab für (Bromo)tricarbonyl(methylcarbin)trimethylphosphanchrom(0) eine meridionale Anordnung der drei Substi-

tuenten und erneut *trans*-Stellung von Halogen und Carbin-Ligand. Wie sich hingegen ein *trans*-konfigurierter Ausgangs-Carben-Komplex bei der Reaktion mit Bortrihalogeniden verhält, wird zur Zeit noch untersucht.

Reaktion weiterer Pentacarbonylcarben-Komplexe mit Bortrihalogeniden

Interessant scheint uns auch zu sein, wie sich Veränderungen im organischen Rest des Carbin-Liganden auf die Stabilität und das Verhalten der Carbin-Komplexe auswirken. Wir setzen dazu eine Reihe von am Phenylrest substituierten Pentacarbonyl[methoxy(aryl)carben]wolfram(0)-Komplexen mit Bortribromid um^[19,21] [Gl. (23)].



Als Sonde für elektronische Veränderungen sollte sich auch hier die ¹³C-NMR-Spektroskopie eignen. In Tabelle 2 sind die chemischen Verschiebungen der Carbinkohlenstoffatome der erhaltenen *trans*-(Bromo)tetracarbonyl(acrylcarbin)wolfram(0)-Komplexe einander gegenübergestellt^[18,7,93].

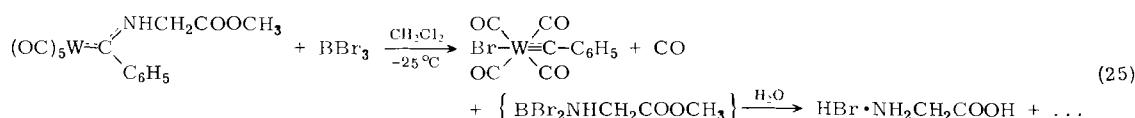
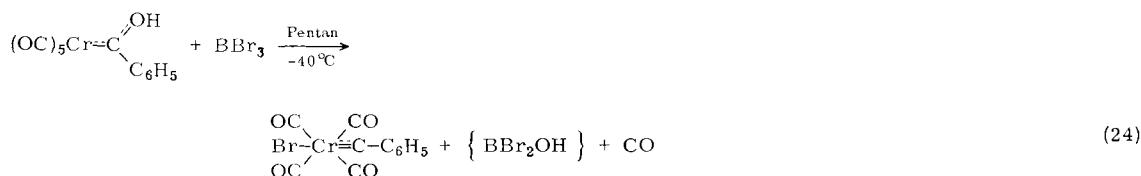
Tabelle 2. ¹³C-NMR-Verschiebungen für das C_{Carbin}-Atom in einigen *trans*-Br(CO)₄WC-Ar-Komplexen (CD₂Cl₂; δ-Werte, bezogen auf int. TMS).

	δ [ppm]
=C-	266.15
=C-	271.30
=C-	271.43
=C-	273.16
=C-	275.13

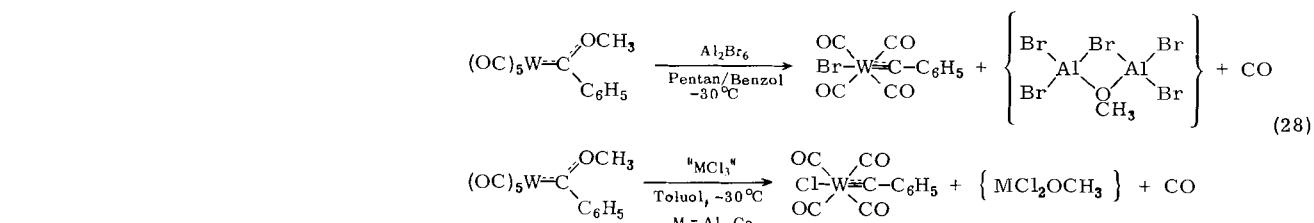
Wider Erwarten findet man in dieser Reihe für das *p*-CF₃-Derivat den niedrigsten δ-Wert, d.h. die stärkste Abschirmung des Carbinkohlenstoffatoms, für das 2,4,6-Trimethyl-Derivat dagegen eine deutlich schwächere. Für eine exakte Deutung dieses Ergebnisses erscheinen uns weitere, derzeit laufende Versuche notwendig.

Wir konnten weiterhin zeigen, daß nicht nur Methoxy-(organyl)carben-Komplexe mit Bortrihalogeniden im obigen Sinne reagieren. Es fand sich vielmehr, daß *trans*-(Bromo)tetracarbonyl(phenylcarbin)chrom(0) bzw. -wolfram(0) auch aus Pentacarbonyl[hydroxy(phenyl)carben]chrom(0)^[94] bzw. aus Pentacarbonyl[methoxycarbonylmethylamino(phenyl)carben]wolfram(0) (dem Glycinmethylester-Derivat)^[95] zugänglich sind [Gl. (24) bzw. (25)].

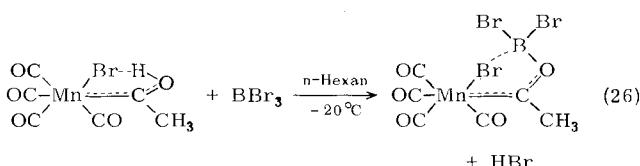
Ich möchte besonders darauf hinweisen, daß die Reaktion des Aminosäure-Carben-Komplexes mit Bortribromid eine gute Möglichkeit darstellt, die „Carbenyl“-Schutzgruppe bereits unter extrem milden Bedingungen, bei -25°C, wieder abzuspalten.



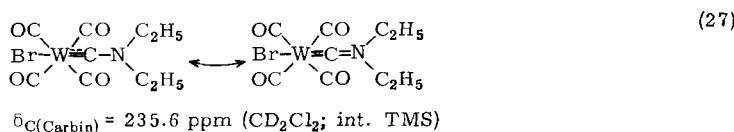
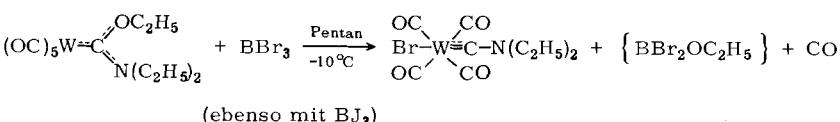
Daß sich experimentelle Ergebnisse nicht immer verallgemeinern lassen, zeigt die Umsetzung von *cis*-(Bromo)tetracarbonyl[hydroxy(methyl)carben]mangan mit Bortribromid. Sie führt nicht zum analogen Carbin-Komplex, sondern zu einem Produkt, bei dem das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe durch den BBr_2 -Rest substituiert ist^[96] [Gl. (26)].



Hier sind anscheinend die Bedingungen für die Bildung eines Carbin-Komplexes wegen der Fixierung der OH-Gruppe durch Brückenbildung zum *cis*-ständigen Brom-Liganden nicht gegeben.



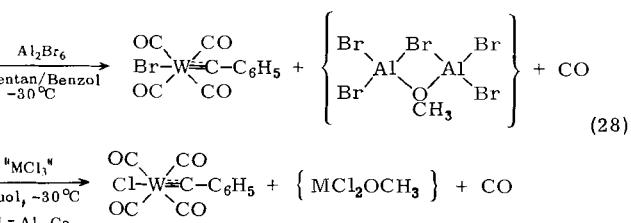
Eine offene Frage war auch, wie Pentacarbonyl[äthoxy(diäthylamino)carben]wolfram(0) mit Bortrihalogenid reagieren würde, da – wie wir zuvor gelernt haben – prinzipiell sowohl die Alkoxy- als auch die Aminogruppe abspaltbar ist. Die Antwort ergab sich aus der ausschließlichen Bildung von *trans*-(Bromo)tetracarbonyl(diäthylaminocarbin)wolfram(0)^[97], einer verhältnismäßig leicht zu handhabenden Verbindung. Ihre Stabilität dürfte auf die Wechselwirkung der Metall-Kohlenstoff-Bindung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs zurückzuführen sein. Diese Deutung wird durch ^{13}C -NMR-Befunde gestützt [Gl. (27)].



$$\delta_{\text{C(Carbin)}} = 235.6 \text{ ppm } (\text{CD}_2\text{Cl}_2; \text{ int. TMS})$$

Reaktion von Pentacarbonylcarben-Komplexen mit Aluminium- und Galliumhalogeniden

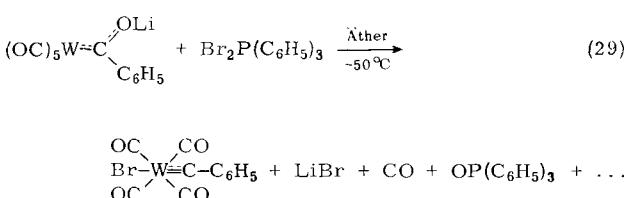
In Erweiterung unserer Synthesemethode lassen sich anstelle von Bortrihalogeniden auch Aluminiumtrichlorid und -bromid sowie Galliumtrichlorid verwenden^[98] [Gl. (28)].



Auch in diesen Fällen erhielten wir in guten Ausbeuten Carbin-Komplexe.

Reaktion von Lithium-benzoylpentacarbonylwolframat mit Triphenyldibromphosphoran

Ein prinzipiell neuer Syntheseweg ergab sich aus der Umsetzung von Lithium-benzoylpentacarbonylwolframat mit Triphenyldibromphosphoran bei tiefer Temperatur in Äther^[99] [Gl. (29)].

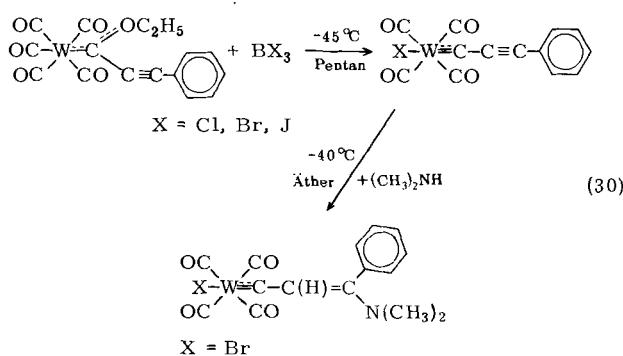


Als erster Schritt ist sicherlich unter Bildung von Lithiumbromid die Knüpfung einer $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}-\text{P}$ -Bindung anzunehmen. Das so entstandene Intermediärprodukt könnte sich durch Angriff des zweiten Bromatoms auf das Metall, Eliminierung

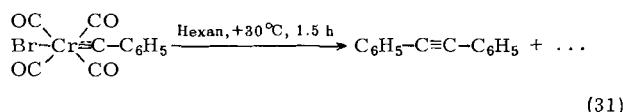
eines CO-Liganden und Abspaltung des thermodynamisch begünstigten Triphenyloxophosphorans zum Carbin-Komplex stabilisieren.

Reaktivität des Carbin-Liganden

Auch bei den Carbin-Komplexen wollen wir uns nicht darauf beschränken, nur neue Varianten dieses Verbindungstyps darzustellen und spektroskopisch zu untersuchen, sondern wir haben unterdessen auch begonnen, ihr Reaktionsverhalten zu studieren. Zunächst suchen wir nach einer Möglichkeit, eine solche Metall-Kohlenstoff- mit einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung zu vergleichen. Dazu bot sich die Umsetzung von Dimethylamin mit *trans*-(Halogeno)tetraacarbonyl(phenyläthinylcarbin)wolfram(0)^[100] an, einer Verbindung, die aus Pentacarbonyl[äthoxy(phenyläthinyl)carben]wolfram(0)^[21] und Bortrihalogeniden zugänglich ist. Wir fanden, daß bei -40 °C in Äther nur Addition an die „organische“ Dreifachbindung stattfindet, während die Carbin-Metall-Bindung unverändert bleibt^[101] [Gl. (30)].



Gleichzeitig haben wir uns mit der Frage beschäftigt, wie sich der Carbin-Ligand verhält, wenn er vom Metall abgespalten wird. Analog zu den Carben-Komplexen beobachtet man auch hier in Abwesenheit eines geeigneten Reaktionspartners Dimerisierung, in diesem Fall zu Alkinen^[102]. Die Bedingungen für die Abspaltung sind sehr mild. In unpolaren Lösungsmitteln sind Tolan oder Dimethylacetylen auf diesem Weg bereits bei 30 °C zugänglich. Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn der feste Methylcarbin-Komplex auf 50 °C erwärmt wird [Gl. (31)].



Damit scheint der Weg offen zu sein, Carbin-Komplexe für Synthesen organischer Verbindungen nutzbar zu machen. Da es unseres Wissens kaum eine gezielt einsetzbare „Carbin-Quelle“ für präparative Zwecke gibt, erschließt sich hier vermutlich ein breites Feld interessanter Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere aufgrund der milden Spaltungsbedingungen. Am Ende meiner Betrachtungen angelangt, hoffe ich, Ihnen gezeigt zu haben: Die metallorganische Chemie hat noch viele Möglichkeiten offen.

Dank

Das, worüber ich die Ehre hatte, Ihnen berichten zu dürfen, ist zu einem großen Teil das Werk meiner Mitarbeiter.

Fräulein Dipl.-Chem. K. Weiß sowie den Herren Dr. K. H. Dötz, Dr. H. Fischer, Dr. F. R. Kreißl, Dr. S. Riedmüller, Dr. K. Schmid, Dr. A. de Renzi, Dipl.-Chem. B. Dorrer, Dipl.-Chem. W. Kalbfus, Dipl.-Chem. H.-J. Kalder, Dipl.-Chem. G. Kreis, Dipl.-Chem. E. W. Meineke, Dipl.-Chem. D. Plabst, Dipl.-Chem. K. Richter, Dipl.-Chem. U. Schubert, Dipl.-Chem. A. Schwaner, Dipl.-Chem. T. Selmayr, Dipl.-Chem. S. Walz und cand. chem. W. Held möchte ich an dieser Stelle nochmals ganz herzlich für die Zusammenarbeit danken. Das gilt zugeleich auch für die Dozenten unseres Instituts und deren Mitarbeiter: Dr. J. Müller für die Auswertung der Massenspektren, Dr. C. G. Kreiter für die ¹³C-NMR-Untersuchungen und Dr. G. Huttner in Zusammenarbeit mit Dipl.-Chem. W. Gartzke sowie Dipl.-Chem. H. Lorenz für die Röntgen-Strukturanalysen.

Eingegangen am 18. Februar 1974 [A 19]

- [1] R. Bunsen, Liebigs Ann. Chem. 42, 41 (1842).
- [2] E. Frankland, Liebigs Ann. Chem. 71, 171, 213 (1849); 95, 36 (1855).
- [3] V. Grignard, C. R. Acad. Sci. 130, 1322 (1900).
- [4] K. Ziegler, Angew. Chem. 76, 545 (1964); zit. Lit.
- [5] E. O. Fischer u. H. Werner: Metall-π-Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden. Verlag Chemic, Weinheim 1963.
- [6] M. Herberhold: Metal-π-Complexes, Vol. II. Complexes with Monoolefinic Ligands. Elsevier, Amsterdam 1972.
- [7] W. C. Zeise, Poggendorfs Ann. 9, 632 (1827).
- [8] a) E. O. Fischer u. H. P. Fritz, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 1, 55 (1959); Angew. Chem. 73, 353 (1961); b) E. O. Fischer, Angew. Chem. 67, 475 (1955).
- [9] G. Wilkinson u. F. A. Cotton, Progr. Inorg. Chem. 1, 1 (1959).
- [10] E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforsch. 10b, 665 (1955).
- [11] W. Hübel in I. Wender u. P. Pino: Organic Syntheses via Metal Carbonyls. Wiley-Interscience, New York 1967.
- [12] E. O. Fischer u. A. Maashöl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964).
- [13] M. Ryang, I. Rhee u. S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jap. 37, 341 (1964).
- [14] E. O. Fischer, G. Kreis u. F. K. Kreißl, J. Organometal. Chem. 56, C 37 (1973).
- [15] R. Aumann u. E. O. Fischer, Chem. Ber. 101, 954 (1968).
- [16] H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning u. E. Pfeil, J. prakt. Chem. (2) 147, 257 (1937); H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil u. G. Willfang, ibid. 154, 83 (1940).
- [17] E. O. Fischer u. A. Maashöl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).
- [18] E. O. Fischer u. H. J. Kollmeier, Angew. Chem. 82, 325 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 309 (1970).
- [19] E. O. Fischer, E. Winkler, C. G. Kreiter, G. Huttner u. B. Krieg, Angew. Chem. 83, 1021 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 922 (1971).
- [20] E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller u. R. D. Fischer, J. Organometal. Chem. 28, 237 (1971).
- [21] E. O. Fischer u. F. R. Kreißl, J. Organometal. Chem. 35, C 47 (1972).
- [22] E. O. Fischer, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter u. E. W. Meineke, Chem. Ber. 105, 2558 (1972).
- [23] J. W. Wilson u. E. O. Fischer, J. Organometal. Chem. 57, C 63 (1973).
- [24] E. O. Fischer u. E. Offhaus, Chem. Ber. 102, 2449 (1969).
- [25] E. O. Fischer, E. Offhaus, J. Müller u. D. Nöthe, Chem. Ber. 105, 3027 (1972).
- [26] E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller u. E. Winkler, Chem. Ber. 105, 162 (1972).
- [27] E. O. Fischer, F. R. Kreißl, E. Winkler u. C. G. Kreiter, Chem. Ber. 105, 588 (1972).
- [28] E. O. Fischer u. A. Riedel, Chem. Ber. 101, 156 (1968).
- [29] E. O. Fischer u. R. Aumann, Chem. Ber. 102, 1495 (1969).
- [30] E. O. Fischer u. H.-J. Beck, Chem. Ber. 104, 3101 (1971).
- [31] O. S. Mills u. A. D. Redhouse, J. Chem. Soc. A 1968, 642.
- [32] F. A. Cotton u. D. C. Richardson, Inorg. Chem. 5, 1851 (1966).

- [33] E. Moser u. E. O. Fischer, J. Organometal. Chem. 13, 209 (1968).
- [34] C. G. Kreiter u. E. O. Fischer, Angew. Chem. 81, 780 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 761 (1969).
- [35] C. G. Kreiter u. E. O. Fischer, Chem. Ber. 103, 1561 (1970).
- [36] J. A. Connor u. E. O. Fischer, J. Chem. Soc. A 1969, 578.
- [37] E. O. Fischer u. H. J. Kollmeier, Chem. Ber. 104, 1339 (1971).
- [38] N. J. Hawkins, H. C. Mattraw, W. W. Sabol u. D. R. Carpenter, J. Chem. Phys. 23, 2422 (1955).
- [39] C. G. Kreiter u. V. Formáček, Angew. Chem. 84, 155 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 141 (1972).
- [40] E. O. Fischer, Pure Appl. Chem. 24, 407 (1970); 30, 353 (1972).
- [41] D. J. Cardin, B. Cetinkaya u. M. F. Lappert, Chem. Rev. 72, 545 (1972).
- [42] F. A. Cotton u. C. M. Lukehart, Progr. Inorg. Chem. 16, 487 (1972).
- [43] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. J. Doyle u. M. F. Lappert, Chem. Soc. Rev. 2, 99 (1973).
- [44] K. Öfele, Angew. Chem. 80, 1032 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 950 (1968).
- [45] G. Huttner, S. Schelle u. O. S. Mills, Angew. Chem. 81, 536 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 515 (1969).
- [46] E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards u. G. A. Sim, Chem. Commun. 1969, 1322.
- [47] E. O. Fischer u. H.-J. Beck, Angew. Chem. 82, 44 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 72 (1970).
- [48] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, Lj. Manojlović-Muir u. K. W. Muir, Chem. Commun. 1971, 400.
- [49] F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter u. H. Fischer, Chem. Ber. 106, 1262 (1973).
- [50] F. R. Kreißl u. E. O. Fischer, Chem. Ber. 107, 183 (1974).
- [51] U. Klabunde u. E. O. Fischer, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7141 (1967).
- [52] E. O. Fischer, B. Heckl u. H. Werner, J. Organometal. Chem. 28, 359 (1971).
- [53] E. O. Fischer u. M. Leupold, Chem. Ber. 105, 599 (1972).
- [54] E. O. Fischer u. S. Fontana, J. Organometal. Chem. 40, 367 (1972).
- [55] E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter u. J. Müller, Chem. Ber. 105, 150 (1972).
- [56] E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter u. J. Müller, Chem. Ber. 106, 3910 (1973).
- [57] H. Fischer, E. O. Fischer, C. G. Kreiter u. H. Werner, Chem. Ber. 107, 2459 (1974).
- [58] H. Fischer, E. O. Fischer u. F. R. Kreißl, J. Organometal. Chem. 64, C 41 (1974).
- [59] H. Werner u. H. Rascher, Inorg. Chim. Acta 2, 181 (1968).
- [60] E. O. Fischer u. H. Fischer, Chem. Ber. 107, 657 (1974).
- [61] H. Fischer u. E. O. Fischer, Chem. Ber. 107, 673 (1974).
- [62] H. Fischer, E. O. Fischer u. H. Werner, J. Organometal. Chem. 73, 331 (1974).
- [63] K. Weiß u. E. O. Fischer, Chem. Ber. 106, 1277 (1973).
- [64] K. Weiß u. E. O. Fischer, unveröffentlicht.
- [65] E. O. Fischer u. G. Kreis, Chem. Ber. 106, 2310 (1973).
- [66] E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfus u. C. G. Kreiter, Chem. Ber. 106, 3893 (1973).
- [67] C. G. Kreiter, Angew. Chem. 80, 402 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 390 (1968).
- [68] C. P. Casey, R. A. Boggs u. R. L. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8947 (1972).
- [69] E. O. Fischer, W. Held, S. Riedmüller u. F. Köhler, unveröffentlicht.
- [70] C. P. Casey u. T. J. Burkhardt, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5833 (1973).
- [71] E. O. Fischer, S. Walz u. G. Kreis, unveröffentlicht.
- [72] U. Schubert u. E. O. Fischer, Chem. Ber. 106, 3882 (1973).
- [73] E. O. Fischer u. A. Maasböhl, J. Organometal. Chem. 12, P 15 (1968).
- [74] E. O. Fischer u. D. Plabst, unveröffentlicht.
- [75] E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller u. H. Werner, J. Organometal. Chem. 16, P 29 (1969).
- [76] E. O. Fischer u. S. Riedmüller, Chem. Ber. 107, 915 (1974).
- [77] E. O. Fischer u. K. H. Dötz, Chem. Ber. 103, 1273 (1970).
- [78] K. H. Dötz u. E. O. Fischer, Chem. Ber. 105, 1356 (1972).
- [79] E. O. Fischer u. K. H. Dötz, Chem. Ber. 105, 3966 (1972).
- [80] M. D. Cooke u. E. O. Fischer, J. Organometal. Chem. 56, 279 (1973).
- [81] Vgl.: E. O. Fischer, K. Weiß u. K. Burger, Chem. Ber. 106, 1581 (1973).
- [82] B. Dorrer u. E. O. Fischer, Chem. Ber. 107, 2683 (1974).
- [83] E. O. Fischer u. B. Dorrer, Chem. Ber. 107, 374 (1974).
- [84] C. A. Grob, Angew. Chem. 81, 543 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 535 (1969).
- [85] A. de Renzi u. E. O. Fischer, Inorg. Chim. Acta 8, 185 (1974).
- [86] D. Seyforth, J. M. Burlitch, R. J. Minasz, J. Yick-Pui Mui, H. D. Simmons, Jr., A. J. H. Treiber u. S. R. Dowd, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4259 (1965).
- [87] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner u. H. Lorenz, Angew. Chem. 85, 618 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 564 (1973).
- [88] G. Huttner, H. Lorenz u. W. Gartzke, Angew. Chem. 86, 667 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 9 (1974).
- [89] G. Huttner u. W. Gartzke, unveröffentlicht.
- [90] E. O. Fischer u. K. Richter, unveröffentlicht.
- [91] G. Huttner u. H. Lorenz, unveröffentlicht.
- [92] E. O. Fischer u. A. Schwanzer, unveröffentlicht.
- [93] E. O. Fischer, A. Schwanzer u. C. G. Kreiter, unveröffentlicht.
- [94] E. O. Fischer u. G. Kreis, unveröffentlicht.
- [95] E. O. Fischer u. K. Weiß, unveröffentlicht.
- [96] E. O. Fischer u. E. W. Meineke, unveröffentlicht.
- [97] E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreißl, W. Kalbfus u. E. Winkler, J. Organometal. Chem. 65, C 53 (1974).
- [98] E. O. Fischer u. S. Walz, unveröffentlicht.
- [99] H. Fischer u. E. O. Fischer, J. Organometal. Chem. 69, C 1 (1974).
- [100] E. O. Fischer, G. Kreis, H. J. Kalder u. F. R. Kreißl, unveröffentlicht.
- [101] E. O. Fischer u. H. J. Kalder, unveröffentlicht.
- [102] E. O. Fischer u. D. Plabst, unveröffentlicht.