

gekühlt war und 0.1 mol Benzylalkohol sowie 0.15 mol  $\text{CCl}_4$  enthielt. Nach Eingießen der vereinigten Lösungen in eine eisgekühlte Lösung von 0.1 mol  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in 40 ml Wasser fiel (5) sofort als weißer Niederschlag aus, der erst mit 50 ml eiskaltem Wasser, danach mit 50 ml Äther gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet (28.1 g; 68% Ausbeute) und aus Äthanol umkristallisiert wurde (farblose Plättchen,  $\text{Fp} = 124\text{--}126^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.45$  (s, 5H), 5.25 (d, 2H,  $J_{\text{PH}} = 9.0$  Hz), 2.80 ppm (d, 18H,  $J_{\text{PH}} = 2.80$  Hz)).

#### Phenoxyneopentan (7)

50 ml über  $\text{CaH}_2$  getrocknetes DMF wurden unter Rühren zu 0.02 mol pulverisiertem KOH gegeben. Anschließend wurden unter weiterem Rühren 0.01 mol Phenol und danach 0.02 mol Tris(dimethylamino)neopentylphosphoniumhexafluorophosphat zugegeben und die Mischung 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Eingießen in 100 ml Wasser und Extrahieren mit Äther ( $3 \times 50$  ml) wurde jeder Extrakt dreimal mit 30 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten Ätherauszüge wurden zweimal mit Natronlauge gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die anschließende Destillation ergab 1.24 g (75% Ausbeute) (7) ( $\text{Kp} = 55\text{--}58^\circ\text{C}/1.5$  Torr;  $^{151}\text{I}$ :  $82\text{--}83^\circ\text{C}/12$  Torr);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.40\text{--}6.80$  (m, 5H), 3.60 (s, 2H), 1.0 ppm (s, 9H).

Eingegangen am 9. Dezember 1974,  
ergänzt am 27. Januar 1975 [Z 189]

#### CAS-Registry-Nummern:

K-2-(2-Nitrophenyl)phenolat: 54738-99-7 /  
K-4-Nitrophenolat: 1124-31-8 / K-4-Methoxyphenolat: 1122-93-6 /  
K-Phenolat: 100-67-4 / K-Thiophenolat: 3111-52-2 / K-4-Methyl-  
(thiophenolat): 31367-69-8 / Tris(dimethylamino)neopentylphosphonium- $\text{PF}_6^-$ : 54739-01-8 / (3): 54739-03-6 / (5): 54774-06-0 /  
Allyloxytris(dimethylamino)phosphonium- $\text{PF}_6^-$ : 54739-05-8 /  
2-Neopentyl-2'-nitrobiphenyl: 54739-06-9 / 4-Nitrophenoxineopentan:  
14225-16-2 / 1-Methoxy-4-neopentylbenzol: 14225-17-3 /  
(6): 2189-88-0 / 2-(2'-Nitro-2-biphenyloxy)octan: 54739-07-0 /  
2-(4-Methoxyphenoxy)octan: 54739-08-1 / 2-(4-Nitrophenoxy)octan:  
54739-09-2 / 2-Phenylthiooctan: 13921-16-9 / 2-(p-Tolylthio)octan:  
54739-10-5 / Benzylthiobenzol: 831-91-4 / 4-Benzylthiotoluol:  
5023-60-9 / 4-Allylthiotoluol: 1516-28-5 / 1-Allylthiobenzol: 5296-64-0 /  
1-Allyloxybenzol: 1746-13-0 / (1): 1608-26-0 / (+)-4: 54739-11-6 /  
(-)-4: 39998-99-7 / (R)-(-)-2-Octanol: 5978-70-1 /  
Benzylalkohol: 100-51-6.

[1] A. J. Copson, H. Heaney, A. A. Logan u. R. P. Sharma, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 315.

[2] I. M. Downie, J. B. Lee u. M. F. S. Matough, Chem. Commun. 1968, 1350.

[3] D. Brett, I. M. Downie, J. B. Lee u. M. F. S. Matough, Chem. Ind. (London) 1969, 1017.

[4] J. Kenyon, H. Phillips u. V. Pittman, J. Chem. Soc. 1935, 1072.

[5] B. Danrée u. J. Seyden-Penne, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 415; B. Stephenson, G. Solladié u. H. S. Mosher, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4184 (1972).

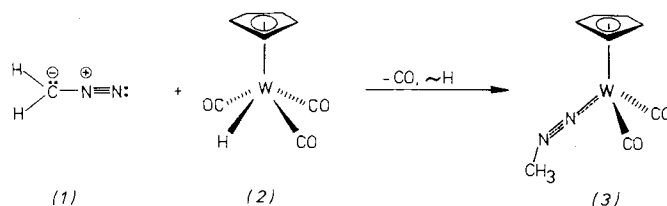
### Metallstabilisiertes, C-protoniertes Diazomethan: ein Methandiazonium-Komplex<sup>[1]</sup>

Von Wolfgang A. Herrmann<sup>[\*]</sup>

Übergangsmetall-Hydride werden gewöhnlich durch Umsetzung mit einfachen aliphatischen Diazoverbindungen in die entsprechenden Alkyl-Derivate übergeführt, was formal als Carben-Insertion in die polaren Metall-Wasserstoff-Bindun-

gen erklärt werden kann<sup>[2, 3]</sup>. Bei Untersuchungen zur Aufklärung der zu Übergangsmetall-Carben-Komplexen führenden Diazomethode<sup>[4]</sup> konnte nun Diazomethan als intaktes, nachträglich protoniertes Molekül durch Koordination an ein Metall stabilisiert werden.

Wirkt überschüssiges Diazomethan (1) bei  $-85^\circ\text{C}$  auf eine THF-Lösung von Cyclopentadienyltricarbonylwolframhydrid (2) ein, so bildet sich bei allmählicher Temperaturerhöhung auf  $+25^\circ\text{C}$  eine durch Säulenchromatographie isolierbare tiefrote, in Lösung extrem luftempfindliche Neutralverbindung (3), die sich im abgeschmolzenen Röhrchen oberhalb ihres Schmelzbereichs von  $36\text{--}39^\circ\text{C}$  langsam unter Gasentwicklung zersetzt.



Nach Totalanalyse und spektroskopischen Daten besitzt der neue Komplex als charakteristisches Strukturelement einen am ursprünglich  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom protonierten, über den terminalen Stickstoff gebundenen Diazomethan-Liganden: Während im bandenarmen IR-Spektrum (Benzol) die den beiden Metallcarbonyl-Gruppen zugehörigen Valenzschwingungen bei  $1968$   $\text{cm}^{-1}$  und  $1886$   $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden, sind die Banden bei  $1635$   $\text{cm}^{-1}$  und  $1595$   $\text{cm}^{-1}$  in den Valenzschwingungen der komplexierten Azofunktion zuzuordnen<sup>[5, 6]</sup>. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ; ext.-TMS) beweist die Anwesenheit des Cyclopentadienylrings ( $\tau = 4.17$  ppm, Singulett) neben der neu gebildeten Methylgruppe ( $\tau = 6.37$  ppm, Singulett); im Hochfeld-Bereich der Hydrid-Spinsysteme tritt keine Absorption mehr auf. Der Strukturvorschlag wird schließlich durch das Massenspektrum von (3) gestützt, das neben dem intensiven Molekül-Ion ( $m/e = 350$  für  $^{186}\text{W}$ ) die schrittweise Eliminierung der  $\text{CH}_3$ -, der  $\text{N}_2$ - sowie der beiden CO-Gruppen zeigt (70 eV; Direktionlaß bei  $10^\circ\text{C}$ ; Ionenquelle  $30\text{--}40^\circ\text{C}$ ).

Die hier beschriebene<sup>[9]</sup>, unter Erniedrigung der Koordinationszahl am Zentralmetall verlaufende Reaktion ist das erste Beispiel einer durch Diazomethan bewirkten CO-Substitution, wenngleich diese mit einer 1,4-Wasserstoffverschiebung einhergeht<sup>[7]</sup>. Der Ligand  $\text{CH}_3\text{N}_2$ , der dem extrem instabilen Methandiazonium-Ion entspricht, übernimmt im Metall-Komplex die Funktion eines neutralen Dreielektronen-Donors.

#### Arbeitsvorschrift:

Alle Operationen unter rigorosem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit (Schutzgas:  $\text{N}_2$ ). Im thermostatisierbaren, abgedunkelten Schlenk-Kolben wird bei  $-85^\circ\text{C}$  zur magnetisch gerührten Lösung von 1.67 g (5 mmol) (2)<sup>[12]</sup> in 100 ml Tetrahydrofuran eine auf  $-35^\circ\text{C}$  vorgekühlte, ca. 0.25 M (äthanolfreie) Lösung von 10 mmol (1) in Diäthyläther<sup>[8]</sup> tropfenweise zugegeben (programmgesteuerter Kryomat LAUDA K 120 W). Nach 1 h bei  $-85^\circ\text{C}$  erwärmt man das Gemisch während 12 h auf Raumtemperatur und rührt zur Vervollständigung der Umsetzung weiter (12 h). Aus dem eingeeengten Rohprodukt läßt sich durch Chromatographie bei  $+10^\circ\text{C}$  an Kieselgel 60 (Merck 7734;  $1 = 80$ ,  $\varnothing = 1.8$  cm) mit Benzol eine rasch wandernde gelbe Zone eluieren, aus deren Rückstand durch Hochvakuum-Sublimation bei  $55^\circ\text{C}$  26 mg (1.5%)

[\*] Dr. W. A. Herrmann  
Chemisches Institut der Universität  
84 Regensburg 1, Universitätsstraße 31

des Methyl-Derivates  $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ <sup>[2]</sup> erhalten werden. Eine zweite, rote Zone wird eingengt und unter gleichen Bedingungen erneut chromatographiert. Der zunächst als rotes Öl erhältliche Komplex (3) wird durch Umfällen (Diäthyläther/n-Pentan; 0°C) feinkristallin und ist nach Kristallisation aus Diäthyläther/n-Pentan (1:2) bei -100°C sowie mehrstündiger Trocknung im Hochvakuum (0°C) analysenrein. Ausbeute 1.08 g (62 %).

Eingegangen am 24. Januar 1975 [Z 192]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 334-88-3 / (2): 12128-26-6 / (3): 54774-63-9.

[1] 7. Mitteilung der Reihe: Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. 6. Mitteilung: W. A. Herrmann, J. Organometal. Chem. 84, C 25 (1975).

[2] E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. Anorg. Allg. Chem. 282, 47 (1955).

[3] M. F. Lappert u. J. S. Poland, Advan. Organometal. Chem. 9, 397 (1970); zit. Lit.

[4] W. A. Herrmann, Angew. Chem. 86, 556 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 599 (1974); Chem. Ber. 108, 486 (1975).

[5] R. B. King u. M. B. Bisnette, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5694 (1964); Inorg. Chem. 5, 300 (1966).

[6] M. F. Lappert u. J. S. Poland, Chem. Commun. 1969, 1061.

[7] Aus dem Verhalten höherer Diazoalkane gegenüber (2) geht eindeutig hervor, daß der Primärschritt der Reaktion eine CO-Substitution ist. Die intermediär gebildeten Diazo-Komplexe  $C_5H_5W(CO)_2(H)(N_2=CRR')$  können sich entweder intra- oder intermolekular unter Beteiligung des Hydrid-Liganden stabilisieren (W. A. Herrmann u. H. Biersack, noch unveröffentlicht).

[8] T. J. DeBoer u. H. J. Backer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 73, 229 (1954).

[9] Anmerkung bei der Korrektur (18. März 1975): Inzwischen gelang auch die Darstellung der zu (3) analogen Molybdän-Verbindung [Rotes Öl,  $T_p = 17-18^\circ C$ ,  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ; ext.-TMS): Singulets bei  $\tau = 4.30$  und  $6.58$  ppm, Int. 5:3; IR (Benzol): 1978 sst, 1887 sst, 1643  $cm^{-1}$  sst, Sch; Summenformel  $C_8H_8MoN_2O_2$  (aus MS und Elementaranalyse)].

## Kationische Carbin-Metall-Komplexe – *trans*-Trimethylphosphan-methylcarbin-tetra- carbonylchrom(1)-tetrahalogenoborate aus *trans*-Trimethylphosphan-methylmethoxycarben- tetracarbonylchrom(0) und Bortrihalogeniden<sup>[1]</sup>

Von Ernst Otto Fischer und Konrad Richter<sup>[\*]</sup>

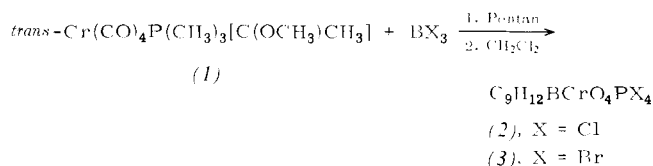
Durch Umsetzung von Methyl(Phenyl)methoxycarben-pentacarbonyl-Komplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram<sup>[2]</sup> mit Bortrihalogeniden in Alkanen bei tiefer Temperatur konnten in unserem Laboratorium erstmals stabile Vertreter einer Verbindungsklasse isoliert werden<sup>[3]</sup>, die als Ligand den dreifach am Metall gebundenen Rest  $\equiv C-R$  ( $R = CH_3$ ,  $C_6H_5$ ), einen Carbinliganden, aufweist. Seither wurden durch Reaktion von Lithium-benzoylpentacarbonylwolframat(1) mit Triphenyldibromphosphoran<sup>[4]</sup> und durch Wasserabspaltung aus Organylhdroxycarben-pentacarbonylwolfram(0)-Komplexen mit Dicyclohexylcarbodiimid<sup>[5]</sup> zwei neue Möglichkeiten zur Synthese von Carbinkomplexen eröffnet. Ungeachtet des Weges, auf dem diese Verbindungen entstehen, zeigt der Reaktionsablauf ihrer Bildung drei prinzipiell analoge Schritte:

1. Abspaltung der  $OR'$ -Gruppe ( $R' = CH_3$ <sup>[3]</sup>,  $Li$ <sup>[4]</sup>,  $H$ <sup>[5]</sup>) mit dem die Bindung zum ehemaligen Carbenkohlenstoff vermittelnden Elektronenpaar;
2. Eliminierung eines CO-Moleküls aus dem Komplex;
3. Eintritt einer formal anionischen Gruppe  $X^-$  ( $X = Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ <sup>[3,4]</sup> oder  $(CO)_5WCRO$ <sup>[5]</sup>) in die zum neuentstandenen Carbinliganden *trans*-ständige Position.

[\*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. K. Richter  
Anorganisches Laboratorium der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

Es stellte sich die Frage, wie Carbenkomplexe reagieren würden, in denen ein Ligand mit anderem, höherem  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-Verhältnis in *trans*-Stellung zum Carbenliganden Schritt 3 zumindest erschweren würde.

Durch Umsetzung von *trans*- $Cr(CO)_4P(CH_3)_3[C(OCH_3)CH_3]$ <sup>[6]</sup> mit  $BX_3$  ( $X = Cl$ ,  $Br$ ) in Pentan bei tiefer Temperatur erhielten wir in einer Reaktion, die ähnlich der Darstellung von Carbinkomplexen verlief, bei der jedoch CO-Entwicklung nicht beobachtet wurde, gelbe, diamagnetische Produkte, für die nach sorgfältiger Reinigung durch Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2$  bei Totalanalysen die Summenformel  $C_9H_{12}BCrO_4PX_4$  gefunden wurde.



Ihre Struktur konnte durch IR-,  $^1H$ -NMR- und  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie sowie aufgrund ihres chemischen Verhaltens aufgeklärt werden.

Die IR-Spektren von (2) und (3) (in  $CH_2Cl_2$ , LiF-Prisma) weisen im  $\nu_{CO}$ -Bereich eine sehr intensive Bande ( $E_u$ ) bei 2045 bzw. 2044  $cm^{-1}$  auf, daneben eine sehr schwache Absorption ( $A_{1g}$ ) bei 2116 bzw. 2115  $cm^{-1}$  sowie eine Schulter ( $B_{1g}$ ) bei 2070  $cm^{-1}$ . Die Zahl der Banden und deren Intensitätsverhältnisse sprechen für oktaedrisch *trans*-disubstituierte Tetracarbonylkomplexe. Die Verschiebung der sehr intensiven  $E_u$ -Bande gegenüber der entsprechenden Bande von (1) beträgt rund 150  $cm^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren von (2) und (3), die in Tabelle 1 dem von (1) gegenübergestellt sind, zeigen, daß durch die Reaktion zwar einerseits die Methoxygruppe entfernt worden ist, andererseits jedoch der *trans*-ständige Phosphanligand im Komplex verblieben ist. Die besonders bei den Protonen der an den ehemaligen Carbenkohlenstoff gebundenen Methylgruppe, aber auch bei den Phosphanprotonen beobachtbaren Verschiebungen nach tieferem Feld weisen auf eine Positivierung des gesamten Komplexes hin.

Die  $^{13}C$ -NMR-Spektren von (2) und (3) enthalten vier Resonanzsignale (Zuordnung in Tabelle 2). Das Auftreten nur

Tabelle 1.  $^1H$ -NMR-Daten der Komplexe (1)–(3) in  $CD_2Cl_2$  bei  $-40^\circ C$  ( $\tau$ -Werte bez. auf  $CH_2Cl_2 = 4.57$ ; Intensitäten und Multiplizität (s = Singulett, d = Dublett; Kopplungskonstanten in Hz).

	$OCH_3$	$CH_3$	$PCH_3$
(1)	5.34 (1s)	7.09 (1s)	8.51 (3d) $^2J_{PH} = 7.5$
(2)	—	6.75 (1d) $^2J_{PH} = 4.5$	8.32 (3d) $^2J_{PH} = 9.5$
(3)	—	6.72 (1d) $^2J_{PH} = 4.5$	8.30 (3d) $^2J_{PH} = 9.5$

Tabelle 2.  $^{13}C$ -NMR-Daten der Komplexe (1)–(3) in  $CD_2Cl_2$  bei  $-40^\circ C$  (ppm bez. auf TMS int. [(1)] bzw.  $CD_2Cl_2 = 54.26$  ppm [(2), (3)]; Kopplungskonstanten in Hz).

	CrC	CO	$OCH_3$	$CCH_3$	$PCH_3$
(1)	352.07 $^2J_{PC} = 12.2$	222.94 $^2J_{PC} = 12.2$	65.16	48.87	19.96 $J_{PC} = 24.4$
(2)	365.42 [a]	209.38 $^2J_{PC} = 17.9$	—	47.03	17.30 $J_{PC} = 29.8$
(3)	[b]	209.35 $^2J_{PC} = 17.1$	—	46.61	17.10 $J_{PC} = 26.9$

[a] J nicht feststellbar; [b] Resonanz wurde nicht gefunden.