

gekühlt war und 0.1 mol Benzylalkohol sowie 0.15 mol CCl_4 enthielt. Nach Eingießen der vereinigten Lösungen in eine eisgekühlte Lösung von 0.1 mol NH_4PF_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 CaCl_2 getrocknet (28.1 g; 68 % Ausbeute) und aus Äthanol umkristallisiert wurde (farblose Plättchen, $\text{Fp} = 124\text{--}126^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ (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 CaH_2 getrocknetes DMF wurden unter Röhren zu 0.02 mol pulverisiertem KOH gegeben. Anschließend wurden unter weiterem Röhren 0.01 mol Phenol und danach 0.02 mol Tris(dimethylamino)neopentyloxyphosphoniumhexafluorophosphat zugegeben und die Mischung 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Eingießen in 100 ml Wasser und Extrahieren mit Äther (3×50 ml) wurde jeder Extrakt dreimal mit 30 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten Ätherauszüge wurden zweimal mit Natronlauge gewaschen, über 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}I : 82–83°C/12 Torr); $^1\text{H-NMR}$ (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)neopentyloxyphosphonium- PF_6^- : 54739-01-8 / (3): 54739-03-6 / (5): 54774-06-0 /
Allyloxytris(dimethylamino)phosphonium- PF_6^- : 54739-05-8 /
2-Neopentyloxy-2'-nitro biphenyl: 54739-06-9 / 4-Nitrophenoxyneopentan: 14225-16-2 / 1-Methoxy-4-neopentyloxybenzol: 14225-17-3 /
(6): 2189-88-0 / 2-(2'-Nitro-2-biphenyloxy)octan: 54739-07-0 /
2-(4-Methoxyphenyl)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-Benzylthiobenzol:
5023-60-9 / 4-Allylthiobenzol: 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. Logun 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. Danréé 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^[1]

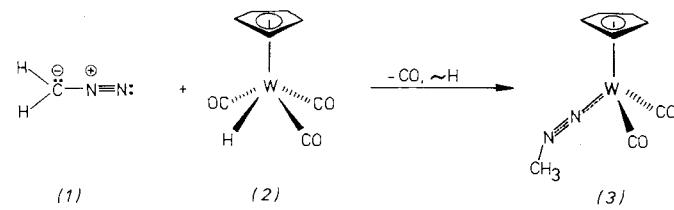
Von Wolfgang A. Herrmann^[*]

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-

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

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

Wirkt überschüssiges Diazomethan (1) bei -85°C auf eine THF-Lösung von Cyclopentadienyltricarbonylwolfram-hydrid (2) ein, so bildet sich bei allmäßlicher 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 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 cm^{-1} und 1886 cm^{-1} sst beobachtet werden, sind die Banden bei 1635 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} m den Valenzschwingungen der komplexierten Azofunktion zuzuordnen^[5, 6]. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz; CDCl_3 ; ext.-TMS) beweist die Anwesenheit des Cyclopentadienylrings ($\tau = 4.17$ ppm, Singulett) neben den 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}W) die schrittweise Eliminierung der CH_3^- , der N_2 -sowie der beiden CO-Gruppen zeigt (70 eV; Direkteinlaß bei 10°C ; Ionenquelle 30–40 °C).

Die hier beschriebene^[9], 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^[7]. Der Ligand CH_3N_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: N_2). Im thermostatisierbaren, abgedunkelten Schlenk-Kolben wird bei -85°C zur magnetisch gerührten Lösung von 1.67 g (5 mmol) (2)^[2] in 100 ml Tetrahydrofuran eine auf -35°C vorgekühlte, ca. 0.25 M (äthanolfreie) Lösung von 10 mmol (1) in Diäthyläther^[8] tropfenweise zugegeben (programmgesteuerter Kryomat LAUDA K 120 W). Nach 1 h bei -85°C erwärmt man das Gemisch während 12 h auf Raumtemperatur und röhrt zur Vervollständigung der Umsetzung weiter (12 h). Aus dem eingegangenen Rohprodukt läßt sich durch Chromatographie bei $+10^\circ\text{C}$ an Kieselgel 60 (Merck 7734; $l = 80$, $\varnothing = 1.8$ cm) mit Benzol eine rasch wandernde gelbe Zone eluieren, aus deren Rückstand durch Hochvakuum-Sublimation bei 55°C 26 mg (1.5 %)

des Methyl-Derivates $C_5H_5W(CO)_3CH_3$ ^[2] erhalten werden. Eine zweite, rote Zone wird eingeengt 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-Pantan (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 intermedial gebildeten Diazo-Komplexe $C_5H_5W(CO)_2(H)(N_2=CCR')$ 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. Bucker, 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, Fp = 17–18°C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; ext.-TMS): Singulets bei τ = 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^[1]

Von Ernst Otto Fischer und Konrad Richter^[*]

Durch Umsetzung von Methyl(Phenyl)methoxycarben-pentacarbonyl-Komplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram^[2] mit Bortrihalogeniden in Alkanen bei tiefer Temperatur konnten in unserem Laboratorium erstmals stabile Vertreter einer Verbindungsklasse isoliert werden^[3], die als Ligand den dreifach am Metall gebundenen Rest $\equiv\text{C}\text{—R}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_6H_5), einen Carbinliganden, aufweist. Seither wurden durch Reaktion von Lithium-benzoylpentacarbonylwolframat(I) mit Triphenyldibromphosphoran^[4] und durch Wasserabspaltung aus Organylhydroxycarben-pentacarbonylwolfram(0)-Komplexen mit Dicyclohexylcarbodiimid^[5] zwei neue Möglichkeiten zur Synthese von Carbinkomplexen eröffnet. Ungeachtet des Weses, auf dem diese Verbindungen entstehen, zeigt der Reaktionsablauf ihrer Bildung drei prinzipiell analoge Schritte:

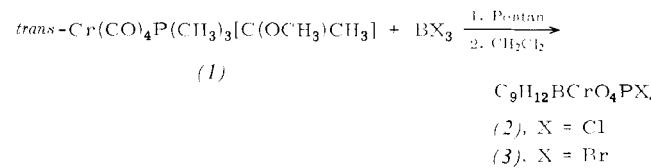
1. Abspaltung der OR'-Gruppe ($\text{R}'=\text{CH}_3$ ^[3], $\text{Li}^{[4]}$, $\text{H}^{[5]}$) mit dem die Bindung zum ehemaligen Carbenkohlenstoff vermittelnden Elektronenpaar;
2. Eliminierung eines CO-Moleküls aus dem Komplex;
3. Eintritt einer formal anionischen Gruppe X^- ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , $\text{J}^{[3,4]}$ oder $(\text{CO})_5\text{WCRO}^{[5]}$) in die zum neu entstandenen Carbinliganden *trans*-ständige Position.

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. K. Richter

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

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

Durch Umsetzung von *trans*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_3[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ ^[6] mit BX_3 ($\text{X}=\text{Cl}$, 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 $C_9H_{12}\text{BCrO}_4\text{PX}_4$ gefunden wurde.



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

Die IR-Spektren von (2) und (3) (in CH_2Cl_2 , LiF-Prisma) weisen im ν_{CO} -Bereich eine sehr intensive Bande (E_u) bei 2045 bzw. 2024 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 -Banden gegenüber den entsprechenden Banden von (1) beträgt rund 150 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -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 $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von (2) und (3) enthalten vier Resonanzsignale (Zuordnung in Tabelle 2). Das Auftreten nur

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe (1)–(3) in CD_2Cl_2 bei –40°C (τ -Werte bez. auf $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 4.57$; Intensitäten und Multiplizität ()), s = Singulett, d = Dublett; Kopplungskonstanten in Hz.

	OCH_3	CH_3	PCH_3
(1)	5.34 (s)	7.09 (s)	8.51 (3d) $^2J_{\text{PH}} = 7.5$
(2)		6.75 (1d) $^4J_{\text{PH}} = 4.5$	8.32 (3d) $^2J_{\text{PH}} = 9.5$
(3)	—	6.72 (1d) $^4J_{\text{PH}} = 4.5$	8.30 (3d) $^2J_{\text{PH}} = 9.5$

Tabelle 2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Komplexe (1)–(3) in CD_2Cl_2 bei –40°C (ppm bez. auf TMS int. [(1)] bzw. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.26$ ppm [(2), (3)]; Kopplungskonstanten in Hz).

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

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