

## Preliminary communication

### ÜBERGANGSMETALL–CARBIN-KOMPLEXE

#### LXXXIV\*. SYNTHESE EINES NEUEN FÜNFFACH-KOORDINIERTEN, ANIONISCHEN CARBIN-KOMPLEXES DES WOLFRAMS MIT EINEM 1,2-DITHIOLEN-LIGANDEN \*\*

ALEXANDER CONSTANTIN FILIPPOU und ERNST OTTO FISCHER\*

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 3. Dezember 1986)

#### Summary

The reaction of *trans*-I(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>WCNEt<sub>2</sub> [L<sub>2</sub> = 2,2'-bipyridyl (2,2'-bipy), 1,10-phenanthroline (ophen)] with (Na<sup>+</sup>)<sub>2</sub>[S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> leads, with substitution of the iodine ligand and elimination of the chelating ligand L<sub>2</sub>, to a five-coordinate anionic carbyne complex, [[S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>](CO)<sub>2</sub>WCNEt<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, which was isolated as the NEt<sub>4</sub><sup>+</sup> salt and characterised by IR, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy.

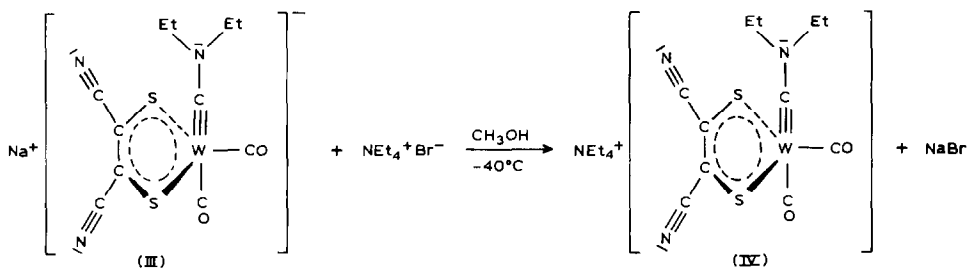
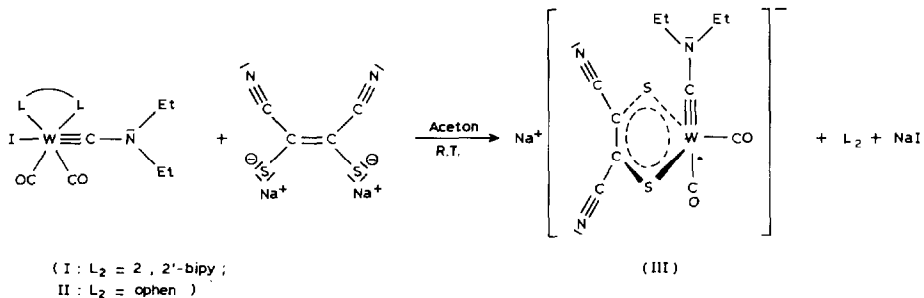
Bereits früher konnte gezeigt werden, dass die Art der Reaktionsprodukte, die bei der Umsetzung von substituierten Carbin-Carbonyl-Komplexen des Typs *trans*-X(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>WCR (X = Br, I; L<sub>2</sub> = 2,2'-Bipyridyl, 1,10-Phenanthrolin; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, NEt<sub>2</sub>) [2–4] mit anionischen Nucleophilen erhalten werden, sehr stark vom Rest R des Carbin-Liganden abhängen. Während die Umsetzung von substituierten Carbin-Carbonyl-Komplexen, die eine Phenyl- oder Methyl-Gruppe am Carbin-Liganden enthalten, mit anionischen Nucleophilen unter Einbau eines koordinierten CO-Liganden in die Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung zur Bildung anionischer η<sup>2</sup>-Ketenyl-Komplexe führt [5–7], bleibt eine solche Insertion bei der Reaktion substituiertes Carbin-Carbonyl-Komplexe, die eine Diethylaminogruppe am Carbin-Liganden enthalten, aus. So gelingt durch die Umsetzung von *trans*-X(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>WCNEt<sub>2</sub> (X = Br, I; L<sub>2</sub> = 2,2'-bipy, ophen) [8] mit dem dianionischen Komplex [cis-Mo(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> die Synthese des ersten anionischen Carbin-Komplexes, dessen hohe Reaktivität sich durch Additionsreaktionen ungesättigter Moleküle an die Metall–Kohlenstoff-Dreifachbindung demonstrieren liess [9].

\* LXXXIII. Mitteilung s. Ref. 1.

\*\* Dedicated to Professor Luigi Sacconi in recognition of his important contributions to organometallic chemistry.

Später konnte die geringe thermische Stabilität der Carbin-Komplexe vom Typ *trans*-X(CO)<sub>4</sub>WCR (X = Cl, Br, I; R = Me, Ph, NEt<sub>2</sub>) [10,11] zur Synthese weiterer, isolierbarer, anionischer Carbin-Komplexe ausgenutzt werden [1,12]. Um einen tieferen Einblick in das Reaktivitätsverhalten solcher Verbindungen zu erhalten, war jedoch die Variation der Koordinationssphäre am Metall durch Einführung von Liganden mit unterschiedlichem  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis erforderlich. In diesem Zusammenhang erschienen uns 1,2-Dithiolen-Liganden von besonderem Interesse, da sie spannungsfreie, fünfgliedrige Ringe mit dem Metall aufbauen, die zur Erhöhung der Stabilität der entstandenen Komplexe führen. Darüber hinaus haben sie die Eigenschaft, durch die Ausbildung eines weitgehend delokalisierten  $\pi$ -Elektronen-Systems im Fünfring, Metalle in verschiedenen Oxidationszahlen zu stabilisieren und ermöglichen somit die Isolierung von Komplexen, die an reversiblen Elektronenübertragungsprozessen teilnehmen [13,14]. Aufgrund seiner leichten Zugänglichkeit wurde zunächst das Dinatriumsalz des *cis*-1,2-Dimercapto-1,2-dicyanethens, (Na<sup>+</sup>)<sub>2</sub>[S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> [15,16], in seinem Reaktionsverhalten gegenüber substituierten Diethylaminocarbin-Komplexen des Wolframs untersucht.

Bei der Umsetzung von *trans*-I(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>WCNEt<sub>2</sub> (L<sub>2</sub> = 2,2'-bipy, ophen) (I, II) mit einem geringen Überschuss an (Na<sup>+</sup>)<sub>2</sub>[S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> in Aceton beobachtet man die unter Substitution des Iod-Liganden und gleichzeitiger Abspaltung des Chelat-Liganden erfolgende Bildung eines anionischen fünffach-koordinierten Carbin-Komplexes (III). Der Komplex III lässt sich nach sorgfältiger Reinigung durch Chromatographie und anschließender Kristallisation in Form roter, luftempfindlicher Kristalle (IV) mit NEt<sub>4</sub><sup>+</sup> als Gegenkation isolieren:



Der Komplex IV ist in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Aceton,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF gut, in  $\text{Et}_2\text{O}$  und gesättigten Kohlenwasserstoffen dagegen unlöslich. Die Lösungen von IV zersetzen sich langsam bei Raumtemperatur.

Aufgrund der Elementaranalyse und der IR- sowie NMR-spektroskopischen Daten schlagen wir für die Verbindung IV eine trigonal-bipyramidale Struktur vor, bei welcher der Dithiolen-Ligand und ein CO in der äquatorialen Ebene liegen, während der Carbin-Ligand und das zweite CO die apicalen Positionen besetzen.

So zeigt das IR-Spektrum von IV in Aceton (Carbonylbereich  $2200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ) drei Banden, zwei annähernd gleich intensive, starke Absorptionsbanden der kürzerwelligen, symmetrischen  $A_1$ -Schwingung bei  $1903\text{ cm}^{-1}$  und der längerwelligen, asymmetrischen  $B_1$ -Schwingung bei  $1821\text{ cm}^{-1}$ , die von den zwei *cis*-ständig zueinander angeordneten CO-Liganden stammen und eine Bande mittlerer Intensität bei  $2196\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Streckschwingung der chemisch äquivalenten Cyano-Gruppen des Dithiolen-Liganden zugeordnet wird. Im Vergleich zu den Komplexen I und II ( $\nu(\text{CO})$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; I:  $A_1$   $1951\text{ cm}^{-1}$ ,  $B_1$   $1853\text{ cm}^{-1}$ ; II:  $A_1$   $1951\text{ cm}^{-1}$ ,  $B_1$   $1856\text{ cm}^{-1}$ ) [17] verschieben sich die  $\nu(\text{CO})$ -Banden von IV aufgrund der Erhöhung der Elektronendichte am Metall und der damit verbundenen Verstärkung der Metall-CO-Rückbindung nach tieferen Wellenzahlen. Dagegen verschiebt sich die  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Bande des freien Dithiolat-Liganden ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  von  $(\text{Na}^+)_2[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]^{2-}$  in Aceton  $2179\text{ cm}^{-1}$ ) durch seine Komplexierung nach höheren Wellenzahlen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von IV ( $\text{DMF-}d_7$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ) beobachtet man eine Überlagerung der Triplets für die Methyl-Protonen und der Quartetts für die Methylen-Protonen der Diethylaminogruppen im Carbin-Liganden ( $\delta(\text{NCH}_2\text{CH}_3)$  1.27 ppm;  $\delta(\text{NCH}_2\text{CH}_3)$  3.44 ppm) und im  $\text{NEt}_4^+$ -Kation ( $\delta(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+)$  1.31 ppm;  $\delta(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+)$  3.44 ppm; chem. Verschiebungen rel.  $\text{DMF-}d_7$  ( $\delta$  2.74 ppm; 2.90 ppm; 8.04 ppm)).

Im  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von IV in  $\text{DMF-}d_7$  bei  $-10^\circ\text{C}$  sieht man neben den Signalen für das Methyl-C- und Methylen-C-Atom der Diethylaminogruppe im Carbin-Liganden bei 13.7 und 56.3 ppm und den analogen Signalen für das  $\text{NEt}_4^+$ -Kation bei 7.7 und 52.1 ppm zwei Signale für die chemisch nicht äquivalenten CO-Liganden bei 238.5 und 239.6 ppm und ein Signal für das Carbin-C-Atom bei 298.2 ppm. Im Einklang mit früheren Befunden, wonach eine Verstärkung der Metall-CO-Rückbindung mit der Tieffeldverschiebung der CO-Signale in Komplexen des Wolframs parallel läuft [18], sind die CO-Signale in IV im Vergleich zum CO-Signal in I ( $\delta(\text{CO})$  226.2 ppm;  $\text{DMF-}d_7$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ) [17] nach tieferem Feld verschoben. Bemerkenswert ist die vergleichbare, chemische Verschiebung der Carbin-C-Atome in IV und in  $\text{NEt}_4^+ [(\text{CO})_4\text{Mo}(\mu\text{-PPH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_2(\text{CNEt}_2)]^-$  ( $\delta(\text{C}(\text{Carbin}))$  290.8 ppm;  $\text{DMF-}d_7$ ,  $-20^\circ\text{C}$ ) [9]. Darüber hinaus beobachtet man ein Signal für die olefinischen C-Atome im Dithiolen-Liganden bei 139.2 ppm und ein Signal für die Cyano-Gruppen im Dithiolen-Liganden bei 120.7 ppm. Dies spricht für eine symmetrische Koordination des Dithiolen-Liganden in IV.

#### Experimenteller Teil

Sämtliche Lösungsmittel (Aceton über  $\text{CaCl}_2$  und Molekularsieb 3 Å; MeOH über Mg;  $\text{Et}_2\text{O}$  und THF über Na) waren sorgfältig getrocknet und mit  $\text{N}_2$  gesättigt. Das zur Ionenaustauschchromatographie verwendete Servacel (Fa. Serva, Typ TEAE 23) wurde entgast und mit Argon gesättigt.

$\text{NEt}_4^+ \{[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2](\text{CO})_2\text{WCNEt}_2\}^-$  (IV). 760 mg (1.25 mmol) I werden in 20 ml Aceton suspendiert und mit 290 mg (1.56 mmol) festem  $(\text{Na}^+)_2[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]^{2-}$  versetzt. Man rührt bei R.T. 2.5 h, wobei sich die violette Suspension in eine rotbraune Lösung umwandelt. Ein IR-Spektrum der Lösung zeigt, dass die Absorptionsbanden von I im Carbonylbereich verschwunden sind und dass die Umsetzung vollständig abgelaufen ist. Man zieht das Lösungsmittel bei  $-40^\circ\text{C}$  ab, nimmt den öligen Rückstand in 40 ml Methanol auf und chromatographiert bei  $-40^\circ\text{C}$  an Servacel ( $4 \times 40$  cm). Mit einer Lösung von 1.5 g  $\text{NEt}_4^+\text{Br}^-$  in 75 ml MeOH lässt sich die starke, dunkelrote Zone von IV deutlich von einer schwachen, langsamer wandernden, braunen Zone einer anionischen Verbindung unbekannter Zusammensetzung und der gelben Zone des im Überschuss eingesetzten Liganden  $[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]^{2-}$  abtrennen. Man entfernt das Lösungsmittel vom Eluat bei  $-40^\circ\text{C}$ , nimmt den öligen Rückstand in 100 ml THF auf, filtriert bei  $-40^\circ\text{C}$  vom unlöslichen  $\text{NEt}_4^+\text{Br}^-$  ab, engt das rote THF-Filtrat ein und fällt mit  $\text{Et}_2\text{O}$  den Komplex IV aus. Durch langsames Abkühlen einer bei  $-30^\circ\text{C}$  gesättigten Lösung von IV in Aceton/ $\text{Et}_2\text{O}$  (1/2.5) auf  $-78^\circ\text{C}$  gelingt es analysenreine, rote Kristalle von IV zu erhalten. Ausbeute: 450 mg (60% bez. auf I). Gef.: C, 37.90; H, 4.85; N, 9.98; O, 4.76; S, 11.51; W, 30.45.  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{W}$  (594.43)ber.: C, 38.39; H, 5.09; N, 9.43; O, 5.38; S, 10.79; W, 30.93%.

## Literatur

- 1 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 357.
- 2 E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805.
- 3 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 587.
- 4 A. Mayr, G.A. McDermott und A.M. Dorries, *Organometallics*, 4 (1985) 608.
- 5 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C21.
- 6 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 377.
- 7 A. Mayr, G.A. McDermott, A.M. Dorries, A.K. Holder, W.C. Fultz und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 310.
- 8 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 69.
- 9 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 203.
- 10 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564.
- 11 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfus und E. Winkler, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C53.
- 12 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) C13.
- 13 R. Eisenberg, *Prog. Inorg. Chem.*, 12 (1970) 295.
- 14 J.A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.*, 10 (1968) 49.
- 15 G. Bähr und G. Schleitner, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 1771.
- 16 G. Bähr und G. Schleitner, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 438.
- 17 A.C. Filippou, Dissertation, Techn. Univ. München 1984.
- 18 L.J. Todd und J.R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.