

Übergangsmetallketen-Verbindungen, XVII [1]

Darstellung eines anionischen η^2 -Ketenylkomplexes

Compounds of Transition Metal Ketenes,
XVII [1]

Synthesis of an Anionic η^2 -Ketenyl Complex

Werner J. Sieber, Karl Eberl,
Mathias Wolfgruber und Fritz R. Kreißl*

Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **38b**, 1159–1160 (1983);
eingegangen am 14. Juni 1983

Anionic η^2 -Ketenyl Complex of Tungsten,
Synthesis

The η^2 -ketenyl compound
 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}[\text{O}=\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3]$ reacts
with tetrabutylammonium cyanide forming an
anionic η^2 -ketenyl complex.

In den durch Ligandenabspaltung aus den η^1 -
Ketenylverbindungen

$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_{3-n}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_n\text{M}-\text{C}(\text{CO})\text{R}$ [M = Mo, W;
R = alkyl, aryl, Fc, Si(C₆H₅)₃; n = 1–2] leicht zugänglichen η^2 -Ketenylkomplexen

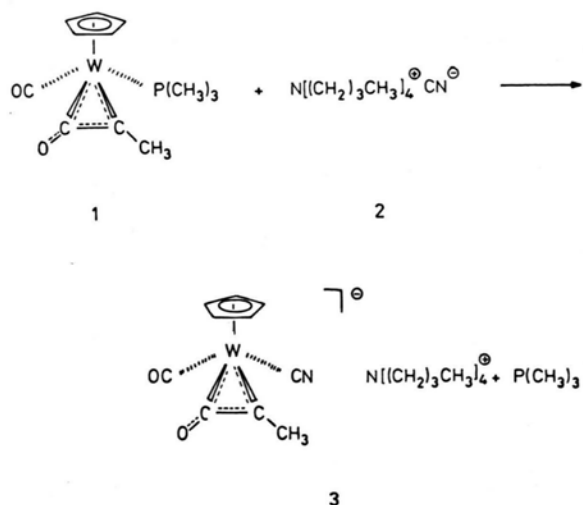
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{M}[\text{O}=\text{C}=\text{C}-\text{R}]$ [2, 3] zeigt der ungesättigte Metallkohlenstoffdreiring eine ausgeprägte Affinität gegenüber Nukleophilen. Bei der Addition von Phosphanen bzw. Kohlenmonoxid findet man von den möglichen Isomeren jeweils nur dasjenige, bei welchem gleiche Liganden (PR₃ bzw. CO) im gebildeten η^1 -Ketenylvertreter eine gegenseitige *trans*-Stellung einnehmen [4]. Lediglich bei der Verwendung von Chelatliganden wie (CH₃)₂P(CH₂)_nP(CH₃)₂ (n = 1, 2) oder (PF₂)₂NCH₃ kann eine *cis*-Stellung beider Phosphoratome in der η^1 -Ketenylverbindung erzwungen werden, wie die Umsetzungen dieser Phosphane mit η^2 -Ketenyl- oder auch mit Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-carbinkomplexen zeigen [5].

Zur Klärung des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens bei der Addition schien es von Interesse, welche Position ein neu eintretender, anionischer Ligand einnehmen würde.

Bei der Umsetzung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -methylketenyl)(trimethylphosphan)wolfram (1) [5] mit Tetrabutylammoniumcyanid in Dichlormethan beobachtet man statt der erwarteten Addition die Substitution des Phosphanliganden unter Ausbildung eines anionischen η^2 -Ketenylkomplexes (3) [6a, 6b].

Der Komplex 3 fällt als diamagnetischer, orange-roter, in Dichlormethan löslicher Feststoff an, der

sich auch durch Umsetzung von 2 mit Dicarbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)methylcarbinwolfram erhalten läßt.



Das IR-Lösungsspektrum (CH₂Cl₂) von 3 zeigt neben der CN-Absorption bei 2088 cm⁻¹ (w) die Metallcarbonyl- (1865 cm⁻¹ (s)) und die Ketenyl-CO-Schwingung (1693 cm⁻¹ (m)) gegenüber in 1 leicht nach tieferen Wellenzahlen verschoben.

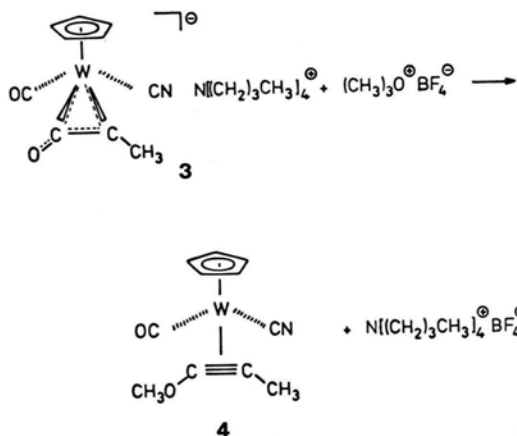
Im ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂; chem. Verschiebung rel. CDHCl₂ = 5,4 ppm) findet man für die Cyclopentadienyl- und die Methylprotonen jeweils ein Singulett bei $\delta = 5,57$ bzw. $\delta = 2,80$ ppm. Die Protonen des Tetrabutylammoniumions erscheinen als Multipletts im Bereich von 3,50–3,07 bzw. 1,97–0,80 ppm.

Charakteristisch für 3 sind die Signale des ¹³C-{¹H}-NMR-Spektrums (CD₂Cl₂; -20 °C; chem. Verschiebung in ppm rel. CD₂Cl₂ = 54,20 ppm; ¹⁸³W-¹³C-Kopplungskonstanten in Hz in Klammern): W-CO 231,6 (170,9); Keten-CO 201,5; Keten-C 188,8 (63,3); CN 142,2 (169,2); C₅H₅ 92,8; CH₃ 23,3; NC₄H₉ 58,6, 24,0, 20,0, 13,9. Verglichen mit 1 ändern sich bei der Substitution die chemischen Verschiebungen nur geringfügig, ausgenommen die signifikante Hochfeldverschiebung für das Signal des terminalen Ketenkohlenstoffatoms (OCCCH₃). Wie im Ausgangskomplex 1 beobachtet man im anionischen η^2 -Ketenylvertreter nur eine ¹⁸³W-¹³C-Kopplung am terminalen, nicht jedoch am zentralen Keten-C-Atom (OCCCH₃).

Gegenüber Alkylationen zeigt der anionische η^2 -Ketenylkomplex (3) das bereits von den neutralen Vertretern her bekannte Reaktionsverhalten [7]. Er addiert bei der 1:1-Umsetzung mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat ein Methylkation am Ketenauerstoff unter gleichzeitiger Umwandlung des η^2 -Ketenyl- in einen η^2 -Alkinliganden.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. F. R. Kreißl.
0340-5087/83/0900-1159/\$ 01.00/0

Bei der äquimolaren Umsetzung erhält man den neutralen Alkinkomplex **4**, der in Form eines orangenen Kristallpulvers anfällt.



Im IR-Spektrum (CH_2Cl_2) von **4** erscheinen die Schwingungen der Cyano- (2109 cm^{-1} (w)) und der Metallcarbonylgruppe (1966 cm^{-1} (s)) gegenüber **3** bei höheren Wellenzahlen. Aus dem Fehlen einer Keten-CO-Bande folgt eindeutig die Methylierung am Ketenylsauerstoffatom.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2 ; Standard s.o.) weist gegenüber dem anionischen η^2 -Ketenylkomplex (**3**) drei leicht tieffeldverschobene Signale auf: C_5H_5 $\delta = 5,73$ (s, 5); OCH_3 $4,33$ (s, 3); CH_3 $3,00$ ppm (s, 3).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon und mit getrockneten (Na/K , P_4O_{10}), argongesättigten Lö-

sungsmitteln durchgeführt. IR-Spektrum: Perkin-Elmer-Spektrometer 283 b mit LiF-Optik; $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: Jeol PMX 60; $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum: Jeol FX 90-Q.

Tetrabutylammonium-[carbonyl(cyano)-(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -methylketenyl)wolfram] (**3**)

Eine Lösung von $2,04\text{ g}$ (5 mmol) **1** in Dichlormethan wird bei -78°C mit $1,34\text{ g}$ (5 mmol) Tetrabutylammoniumcyanid versetzt. Anschließend läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen, fällt das Rohprodukt mit Ether/Pentan aus, wäscht mehrmals mit Pentan und kristallisiert aus Dichlormethan um. Die orangefarbenen Kristalle werden anschließend 5 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Ausb. $2,61\text{ g}$ (87% bez. auf **1**).

$\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{W}$ (600,50)

Ber. C 52,01 H 7,39 N 4,67 O 5,33 W 30,62,
Gef. C 51,96 H 7,42 N 4,75 O 5,56 W 30,37.

Carbonyl(cyano)(η^5 -cyclopentadienyl)-(η^2 -1-methoxypropin-(1))wolfram (**4**)

Zu einer Lösung von $0,60\text{ g}$ (1 mmol) **3** in Dichlormethan gibt man bei 25°C die äquimolare Menge an Trimethylxoniumtetrafluorborat. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ether/Pentan und Trocknen am Hochvakuum. Ausb. $0,28\text{ g}$ (76% bez. auf **3**).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{W}$ (373,07)

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt, Universität Bayreuth, für die Aufnahme des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums.

- [1] 17. Mitteilung. – 16. Mitteilung: F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. J. Sieber und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **252**, C 39 (1983).
[2] F. R. Kreißl, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.* **89**, 110 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 102 (1977).
[3] F. R. Kreißl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Chem. Ber.* **110**, 3782 (1977).
[4] W. Uedelhoven, K. Eberl und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **112**, 3376 (1979).
[5] K. Eberl, W. Uedelhoven, H. H. Karsch und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **113**, 3377 (1980).

- [6] a) Die homologen Komplexe mit Molybdän sowie mit Toly- und Cyclopropylsubstituenten wurden ebenfalls dargestellt. W. J. Sieber und F. R. Kreißl, unveröffentl. Ergebnisse;
b) $\text{Br}(\text{CO})_2(\text{ophen})\text{WCC}_6\text{H}_5$ reagiert mit KCN / $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{NCl}$ zu $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{N}[\text{ophen}](\text{CO})(\text{CN})_2\text{W}(\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5)$, E. O. Fischer, IUPAC-Tagung, Köln 1983.
[7] F. R. Kreißl, W. Sieber und M. Wolfgruber, *Angew. Chem.* **95**, 503 (1983); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, 493 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 631.