

## Darstellung und Eigenschaften von metallocyclischen 3-Oxo-1-alkenyl-Komplexen des Molybdäns und Wolframs

Helmut Guido Alt

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 9. November 1976

Tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylmolybdän (1) und -wolfram (2) addieren bei UV-Bestrahlung in Lösung verschiedene Alkine, wobei fünfgliedrige Metallocyclen **3a–d** und **4a–d** erhalten werden. Die Verbindungen, die am formal 7-fach koordinierten Metall 2 terminale CO-Liganden und einen  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylring tragen, werden spektroskopisch charakterisiert.

### Preparation and Properties of Metallocyclic 3-Oxo-1-alkenyl Complexes of Molybdenum and Tungsten

Upon UV irradiation in solution, both tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylmolybdenum (1) and -tungsten (2) add various alkynes to give five-membered metallocycles **3a–d** and **4a–d**. In these compounds the metal possesses the formal coordination number 7 and carries 2 terminal CO-ligands and a  $\pi$ -bonded cyclopentadienyl ring. The complexes are characterized by their spectra.

Bei der photochemischen Umsetzung von  $C_5H_5M(CO)_3CH_3$  [ $M = Mo$  (1),  $W$  (2)] mit Acetylen in Pentanlösung wird formal  $C_2H_2$  addiert<sup>1)</sup>. Dabei entstehen die metallocyclischen Komplexe **3a** und **4a**, die als 2,2-Dicarbonyl-2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-5-methyl-1,2-oxametallol-Komplexe aufzufassen sind. Die Struktur von **3a** und **4a** ergab sich aus IR-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektren<sup>1)</sup>; sie wurde auch an den zu **3a** und **4a** analogen 2-Butin-Komplexen gefunden<sup>2)</sup>. Im vorliegenden Beitrag soll nun über die photoinduzierte Reaktion von 1 und 2 mit weiteren Acetylenen berichtet und die Frage geklärt werden, ob der Substituent R in einem unsymmetrischen Alkin  $H-C\equiv C-R$  bei der Addition an 1 bzw. 2 die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Position im metallocyclischen Fünfring bevorzugt.

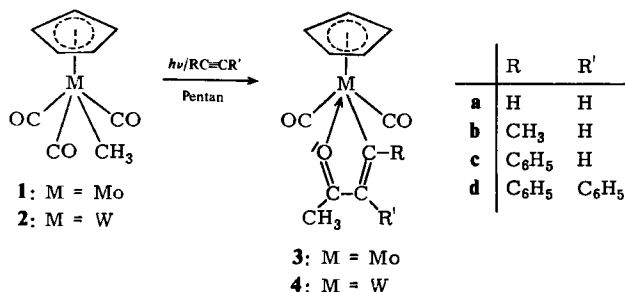
### Darstellung der Komplexe

Wie mit Acetylen selbst, reagieren die gelben Ausgangsverbindungen 1 und 2 in Pentanlösung unter Bestrahlung mit Methyl-, Phenyl- und Diphenylacetylen, wobei sich die Lösung innerhalb kurzer Zeit rot färbt. Bei der Chromatographie der Produkte an Kieselgel läßt sich mit Hexan/Benzol (10:1) zunächst in sehr geringer Menge eine intensiv weinrote Komponente eluieren, die im Fall der Wolframverbindungen als ein 16-Elektronenkomplex

<sup>1)</sup> H. G. Alt, *Angew. Chem.* **88**, 800 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 759 (1976).

<sup>2)</sup> J. L. Davidson, M. Green, J. Z. Nyathy, C. Scott, F. G. A. Stone, A. J. Welch und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 714.

des Typs  $C_5H_5W(CO)(L)CH_3$  ( $L = \text{Alkin}$ ) identifiziert werden konnte<sup>3,4</sup>. Als Hauptfraktion wird anschließend mit viel Benzol eine orangefarbene Zone ausgewaschen, aus der sich jeweils die roten Addukte  $C_5H_5M(CO)_2(CR=CR'COCH_3)$  (**3a–d** und **4a–d**) isolieren lassen.



Als weiterer Weg zur Darstellung von 2,2-Dicarbonyl-2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-5-methyl-1,2-oxawolframol-Verbindungen bietet sich auch die Addition von Kohlenmonoxid an Komplexe des Typs  $C_5H_5W(CO)(L)CH_3$  an, die nahezu quantitativ verläuft<sup>3</sup>.

### Spektroskopische Untersuchungen

**IR-Spektren:** Die IR-Lösungsspektren von **3a–d** und **4a–d** (in Hexan) zeigen im Bereich von  $2000 - 1850\text{ cm}^{-1}$  jeweils zwei Banden, die eindeutig terminalen CO-Liganden zugeordnet werden können und daher als  $\nu(C\equiv O)$ -Banden identifiziert sind. Im Bereich ketonischer Carbonyl-Funktionen ( $1800 - 1600\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet man keine Absorption. Dies schließt die Struktur von isomeren  $\sigma$ -Acetyl- $\pi$ -Acetylen-Komplexen der Zusammensetzung  $C_5H_5M(CO)_2(L)COCH_3$  aus. Dagegen erscheinen die Absorptionen der vorhandenen Carbonylgruppe im Bereich  $1510 - 1470\text{ cm}^{-1}$ . Diese starke Frequenzverschiebung gegenüber dem normalen Bereich ist – außer durch die Konjugation mit der C=C-Doppelbindung – auf die Donorfunktion des Carbonylsauerstoffs gegenüber dem Metall zurückzuführen und beweist die C=O→M-Koordination. Die Komplexe **3c, d, 4c, d**, die am Olefingüst des metallocyclischen Liganden eine Phenylgruppe tragen, zeigen eine Aufspaltung der längerwelligen CO-Valenzschwingung, deren Ursache noch nicht geklärt ist.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektren:** Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **3a–c** und **4a–c** erlauben zusammen mit <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Messungen an **4a** eine Konstitutionsbestimmung dieser Verbindungen. Insbesondere läßt sich dabei die Frage klären, ob bei der Addition von unsymmetrischen Alkinen H–C≡C–R die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Position vom Rest R im metallocyclischen Fünfring bevorzugt wird. Alle dargestellten Derivate zeigen stets 2 Singulets der relativen Intensitäten 5:3, die dem  $\pi$ -gebundenen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ring und der CH<sub>3</sub>-Gruppe zugeordnet werden können (vgl. Tab. 1). In den ausgehend von Acetylen dargestellten Komplexen **3a** und **4a** weist der große Unterschied der chemischen Verschiebungen der beiden olefinischen Protonen ( $\Delta\delta \approx 5$ ) im Metallozyclus auf eine sehr hohe Polarität der C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Einheit hin. Die unterschiedliche Ladungsverteilung an den

<sup>3)</sup> H. G. Alt, J. Organomet. Chem. **127**, 349 (1977).

<sup>4)</sup> H. G. Alt und W. Stadler, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 144 (1977).

beiden C-Atomen des  $\sigma$ -gebundenen Vinylrests wird auch durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **4a** bestätigt, das stark unterschiedliche chemische Verschiebungen der  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Kohlenstoffatome zeigt ( $\Delta\delta = 106.0$ ). Mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ - $^{183}\text{W}$ -Kopplungskonstanten läßt sich gleichzeitig das  $^{13}\text{C}$ -Signal bei sehr tiefem Feld ( $\delta = 237.67$ ) dem C-Atom zuordnen, das im Metallozyclus **4a** an das Wolframatom gebunden ist und somit die  $\alpha$ -Position einnimmt. Es ist deshalb naheliegend, auch das stärker entschirmte Signal des  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Bausteins im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4a** ( $\delta = 11.88$ ) dem olefinischen Proton in der  $\alpha$ -Position zuzuschreiben.

Tab. 1. IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten metallocyclischer Komplexe des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{CR}=\text{CR}'\text{COCH}_3)$  (**3a-d**, **4a-d**)

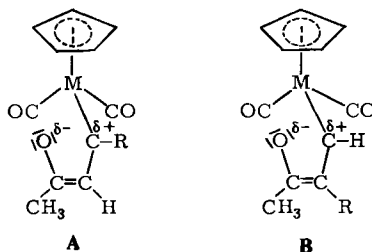
Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{a)}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{b)}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)^{\text{c)}$	$\delta(\text{CH}_3)^{\text{c)}$	$\delta(\text{Alkenyl})^{\text{c)}$ [ $J(\text{H,H})$ (Hz)]
<b>1</b>	2022/1938		5.51	0.35	
<b>2</b>	2020/1932		5.63	0.41	
<b>3a</b>	1980/1905	1488	5.42	2.36	$\text{H}^{\text{a}}$ 11.64 (d), $\text{H}^{\text{b}}$ 6.98 (d) [8.3]
<b>4a</b>	1972/1897	1470	5.53	2.40	$\text{H}^{\text{a}}$ 11.88 (d), $\text{H}^{\text{b}}$ 7.00 (d) [9.2]
<b>3b</b>	1976/1890	1510	5.42	2.26	$\text{H}^{\text{b}}$ 6.78 (q), $\text{CH}_3$ 2.93 (d) [0.9] <sup>5)</sup>
<b>4b</b>	1965/1883	1498	5.55	2.30	$\text{H}^{\text{b}}$ 6.75 (q), $\text{CH}_3$ 3.01 (d) [0.8] <sup>5)</sup>
<b>3c</b>	1982/1910; 1887	1480	5.46	2.36	$\text{H}^{\text{b}}$ 6.89 (s), $\text{C}_6\text{H}_5$ 7.34 (m)
<b>4c</b>	1968/1897; 1874	1480	5.64	2.40	$\text{H}^{\text{b}}$ 6.88 (s), $\text{C}_6\text{H}_5$ 7.31 (m)
<b>3d</b>	1978/1905; 1887	1490	5.47	2.21	$\text{C}_6\text{H}_5$ 7.02 (m)
<b>4d</b>	1968/1898; 1883	1480	5.60	2.24	$\text{C}_6\text{H}_5$ 7.20 (m)

<sup>a)</sup> In Hexan (Perkin-Elmer, Modell 21, LiF-Optik).

<sup>b)</sup> In KBr (Beckman-IR 10).

<sup>c)</sup> In [ $\text{D}_6$ ]Aceton (Jeol C-60 HL). s = Singulett, d = Dublett, q = Quartett, m = Multiplett.

Diese Zuordnungen sind in der Tat verständlich, wenn die bei  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen beteiligte polare Grenzstruktur **A** in Betracht gezogen wird. Das Kohlenstoffatom  $\text{C}^{\alpha}$



$\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$      $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

(bzw.  $\text{H}^{\text{a}}$ ), das in  $\beta$ -Position zur Ketogruppe steht, ist demnach wesentlich stärker entschirmt als  $\text{C}^{\beta}$  (bzw.  $\text{H}^{\text{b}}$ ). Methyl- und phenylsubstituierte Acetylene sollten daher bevorzugt so in den Ring eintreten, daß die Reste  $\text{R}$  ( $\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) die  $\alpha$ -Position neben dem Metall einnehmen. Auf diese Weise kann ein gewisser Ladungsausgleich am  $\alpha$ -ständigen C-Atom durch den Methyl- bzw. Phenylsubstituenten erreicht werden. Diese Annahmen wurden durch das Experiment bestätigt. Während in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3b** bzw. **4b** noch

schwache Quartett-Signale bei  $\delta = 11.15$  bzw.  $11.47$  beobachtet werden<sup>5)</sup>, die als  $\alpha$ -ständige Protonen der jeweiligen Isomeren **B** (15 bzw. 10%) interpretiert werden können, findet man bei den Komplexen **3c** und **4c** nur noch H-C=C-Signale im Bereich von  $\delta = 6.75 - 7.00$ , die Protonen in der  $\beta$ -Position des metallocyclischen Rings zugeordnet werden müssen.

Im *Massenspektrum* zeigen die Komplexe **3a-d** und **4a-d** jeweils das Molekül-Ion und eine Reihe von Fragmenten, die zunächst durch Abspaltung der beiden terminalen CO-Liganden und anschließenden Verlust des Ringsystems entstehen.

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. h. c. *E. O. Fischer* und Herrn Dozent Dr. *M. Herberhold* bin ich für die Bereitstellung wertvoller Institutsmittel und Chemikalien zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. *F. R. Kreißl* danke ich für die Aufnahme und Interpretation der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, den Herren Dr. *H. Fischer* und Dipl.-Chem. *G. Süß* für hilfreiche Diskussionen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die eingesetzten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und unter Argon destilliert, das verwendete Kieselgel (Merck, Kieselgel 60, Korngröße 0.063 - 0.200 mm) 5 h lang bei 250°C ausgeheizt, anschließend entgast und über Argon aufbewahrt.

Die Ausgangsverbindungen **1** und **2** wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt<sup>6)</sup>.

Tab. 2. Charakterisierung der metallocyclischen Komplexe  $C_5H_5M(CO)_2(CR=CR'COCH_3)$  (**3a-d** und **4a-d**)

Nr.	2,2-Dicarbonyl-2-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-	Schmp. Ausb.		Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
		(°C) <sup>a)</sup>	(%) <sup>b)</sup>		C	H	Mo
<b>3a</b>	-5-methyl- 1,2-oxamolybdänol	65	9	MoC <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> (286.2) Gef. 286 (MS)	Ber. 46.17 Gef. 46.31	3.52 3.58	33.53 32.75
<b>3b</b>	-3,5-dimethyl- 1,2-oxamolybdänol	77	9	MoC <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> (300.2) Gef. 300 (MS)	Ber. 48.02 Gef. 47.69	4.03 3.91	31.96 31.31
<b>3c</b>	-5-methyl-3-phenyl- 1,2-oxamolybdänol	147	10	MoC <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> (362.3) Gef. 362 (MS)	Ber. 56.37 Gef. 56.60	3.90 4.02	26.49 26.44
<b>3d</b>	-5-methyl-3,4-diphenyl- 1,2-oxamolybdänol	134	4	MoC <sub>23</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> (438.3) Gef. 438 (MS)	Ber. 63.02 Gef. 65.27	4.14 4.51	21.89 19.11 <sup>c)</sup>
<b>4a</b>	-5-methyl- 1,2-oxawolframol	74	5	WC <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> (374.1) Gef. 374 (MS)	Ber. 35.32 Gef. 35.46	2.70 2.74	
<b>4b</b>	-3,5-dimethyl- 1,2-oxawolframol	106	15	WC <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> (388.1) Gef. 388 (MS)	Ber. 37.14 Gef. 37.43	3.12 3.12	
<b>4c</b>	-5-methyl-3-phenyl- 1,2-oxawolframol	162	10	WC <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> (450.2) Gef. 450 (MS)	Ber. 45.36 Gef. 45.66	3.14 3.17	
<b>4d</b>	-5-methyl-3,4-diphenyl- 1,2-oxawolframol	149	5	WC <sub>23</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> (526.3) Gef. 526 (MS)	Ber. 52.50 Gef. 52.49	3.45 3.66	

<sup>a)</sup> An Luft.

<sup>b)</sup> Die Ausbeute ist nicht optimiert.

<sup>c)</sup> Die Substanz adsorbiert hartnäckig Diphenylacetylen.

<sup>5)</sup> Die Isomeren **B** von **3b** und **4b** unterscheiden sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in [D<sub>6</sub>]Aceton) nur in den chemischen Verschiebungen von H<sup>a</sup> und H<sup>β</sup>.

<sup>6)</sup> *T. S. Piper* und *G. Wilkinson*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 104 (1956).

*Darstellung der Verbindungen 3a–d und 4a–d: Allgemeine Vorschrift:* Die gelbe Lösung von 3 mmol **1** bzw. **2** in 300 ml Pentan wird in Gegenwart des entsprechenden Alkins [bei flüssigen und festen Alkinen (Phenyl- und Diphenylacetylen) werden 10 mmol des Alkins eingesetzt, bei gasförmigen Alkinen (Acetylen und Methylacetylen) ein schwacher Gasstrom durch die Lösung geleitet] 20 min mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia L-450W) bestrahlt und die Lösung gerührt. Dann wird die rote Suspension auf eine Fritte gegeben, die 10 cm hoch mit Kieselgel/Hexan beschichtet ist. Zunächst lassen sich mit ca. 200 ml Hexan Spuren von unverändertem Ausgangsmaterial und dann mit ca. 100 ml einer Benzol/Hexan-Mischung (1:10) geringe Mengen einer roten Komponente eluieren. Schließlich wird mit ca. 500 ml Benzol eine gelborange Zone aufgefangen, die den jeweiligen metallocyclischen Komplex (**3a–d** und **4a–d**) enthält. Die Benzollösung wird i. Wasserstrahlvak. zur Trockne gebracht und der meist ölige Rückstand mit wenig Pentan (ca. 50–150 ml) wieder gelöst. Die Pentanlösung wird über Filterflocken filtriert und das klare Filtrat über Nacht auf Trockeneistemperatur (etwa  $-78^{\circ}\text{C}$ ) gehalten. Es kristallisieren die leuchtend roten bis dunkelroten Produkte **3a–d** und **4a–d** aus, die nach dem Dekantieren der Mutterlauge i. Hochvak. getrocknet werden (s. Tab. 2).

[477/76]