

η^1 - und η^2 -Ketenyl-Verbindungen des Wolframs

Fritz Roland Kreißl*, Karl Eberl und Wolfgang Uedelhoven

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

Eingegangen am 2. Februar 1977

Wolfram-substituierte Ketene des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{W}[\text{C}(\text{CO})\text{ar}]$ **2a–d** (ar = C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(4), $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -(4), $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_3\text{H}_5$) bilden sich bei der Umsetzung von Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)carbinwolfram-Komplexen **1a–d** mit Trimethylphosphin. Die Abspaltung eines Phosphinliganden aus **2a–d** führt zu einer weiteren Ketenart $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}[\text{O}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\text{-ar}]$ **3a–d**, welche auch auf direktem Weg aus **1a–d** mit äquimolarer Menge Phosphin zugänglich ist. Letztere Reaktion erlaubt ferner die Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}[\text{O}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -(2,4,6)] (**3e**) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{W}[\text{O}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(4)] (**3f**). Die diamagnetischen, teilweise sehr thermolabilen Komplexe wurden durch IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren und, im Fall von **2b** und **3b**, durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

η^1 - and η^2 -Ketenyl Compounds of Tungsten

Tungsten-substituted ketens of the type $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{W}[\text{C}(\text{CO})\text{ar}]$ **2a–d** (ar = C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(4), $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -(4), $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_3\text{H}_5$) are formed on treatment of dicarbonyl- $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)carbyne tungsten complexes **1a–d** with trimethylphosphine. Elimination of one phosphine ligand from **2a–d** leads to a further ketene type $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}[\text{O}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\text{-ar}]$ **3a–d**, which is also available by the reaction of **1a–d** with an equimolar amount of phosphine. The latter way allows also the synthesis of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}[\text{O}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\text{-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -(2,4,6)] (**3e**) and $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{W}[\text{O}\equiv\text{C}\equiv\text{C}\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -(4)] (**3f**). The diamagnetic compounds, some of which are very thermolabile, were characterized by IR, ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopy, and in the case of **2b** and **3b** by an X-ray analysis.

Darstellung

trans-Halogenotetracarboxyl(arylcabin)wolfram-Komplexe reagieren mit Trimethylphosphin unter schonenden Bedingungen zu metall-substituierten Yliden^{1,2}. Im Gegensatz hierzu setzen sich Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)carbin-Komplexe des Wolframs (**1a–d**)^{3,4} mit Phosphinen zu erstmals dargestellten metall-substituierten Ketenen **2a–d** um^{5,6}.

¹) F. R. Kreißl, W. Uedelhoven und A. Ruhs, J. Organomet. Chem. **113**, C55 (1976).

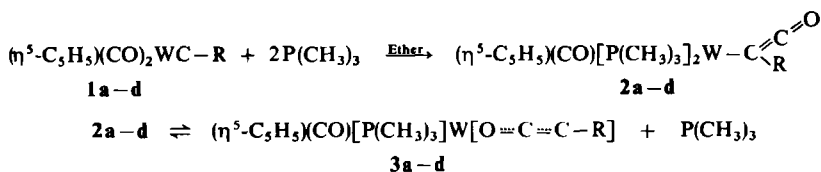
²) E. O. Fischer, A. Ruhs und F. R. Kreißl, Chem. Ber. **110**, 805 (1977).

³) E. O. Fischer, T. L. Lindner und F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. **112**, C27 (1976).

⁴) E. O. Fischer, T. L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F. R. Kreißl und J. O. Besenhard, Chem. Ber. **110**, 3397 (1977).

⁵) F. R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T. L. Lindner und G. Huttner, Angew. Chem. **88**, 649 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 632 (1976).

⁶) F. R. Kreißl, P. Friedrich und G. Huttner, Angew. Chem. **89**, 110 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 102 (1977).



	a	b	c	d	e
R	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	C ₅ H ₄ FeC ₅ H ₅	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)

2a-d spalten in Dichlormethan bei Raumtemperatur wieder einen Phosphinliganden ab und gehen dabei in Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -ketenyl)(trimethylphosphin)-wolfram-Verbindungen **3a-d** über.

Die Komplexe **3a-d** sind auch direkt durch äquimolare Umsetzung von **1a-d** mit $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ in Dichlormethan darstellbar. So erhielten wir ferner noch durch Zugabe von Trimethylphosphin zu einer Lösung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{WC-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -(2,4,6) (**1e**) den entsprechenden η^2 -Ketenyl-Komplex. Mit überschüssigem Phosphin wurde hier keine weitere Addition beobachtet, während **3a-d** unter diesen Bedingungen wieder in **2a-d** übergehen.

Bei Verwendung von Triphenyl- statt Trimethylphosphin konnte am Beispiel **1b** der entsprechende η^2 -Ketenyl-Komplex **3f** isoliert und charakterisiert werden.



Die in hohen Ausbeuten entstehenden η^1 - und η^2 -Ketenyl-Verbindungen fallen als orangegelbe (**2a-d**) bzw. ziegelrote (**3a-e**) oder violette (**3f**) Kristalle an; sie lösen sich gut in Dichlormethan, in Ether oder *n*-Pentan jedoch nahezu nicht. In Substanz sind beide Ketenarten **2** und **3** bei Raumtemperatur stabil, während bei **2a-d** in Lösung rasch Abspaltung eines Phosphinliganden erfolgt. Ähnlich verhalten sich η^1 -Ketenyl-Vertreter, welche als Substituenten R eine Alkyl- oder eine olefinische Gruppe tragen⁷⁾, wie z. B. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{W}[\text{C}(\text{CO})\text{CH}_3]$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{W}[\text{C}(\text{CO})\text{-C}_5\text{H}_7\text{(1)}]$ ($\text{C}_5\text{H}_7\text{(1)} = 1\text{-Cyclopenten-1-yl}$).

Erste Vorversuche lassen eine ausgeprägte Reaktionsbereitschaft gegenüber dipolaren Reagentien erkennen⁷⁾.

Spektroskopische Untersuchungen

a) *IR-Spektren*: Erste Hinweise auf eine erfolgte Wanderung eines Carbonylliganden vom Metallatom zum ehemaligen Carbinkohlenstoff erhielten wir aus den IR-Lösungsspektren: Während die Ausgangscarbinkomplexe **1a-e** zwei νCO -Absorptionen (eine totalsymmetrische A_1 - und eine antisymmetrische B_1 -Schwingung) zeigen, tritt bei den Ketenyl-Komplexen **2a-d** jeweils nur eine stark nach kleineren Wellenzahlen verschobene Bande für den Carbonylliganden auf. Zusätzlich beobachtet man zwischen 1966 und 2028 cm^{-1} eine Streckschwingung, welche der Keten-CO-Gruppe zuzuordnen ist (Tab. 1).

⁷⁾ K. Eberl und F. R. Kreißl, unveröffentl. Ergebnisse.

Tab. 1. IR-Absorptionen in Dichlormethan (in cm^{-1}) der Komplexe **2a–d**

Komplex	$\nu\text{CO}_{\text{Keten}}$	νCO	Komplex	$\nu\text{CO}_{\text{Keten}}$	νCO
2a	2006 vs	1766 s	2c	1966 vs	1761 s
2b	1998 vs	1751 s	2d	2028 vs	1761 s

Erwartungsgemäß beeinflussen die aromatischen Substituenten am Ketenylliganden die Lage der Metallcarbonyl-Frequenzen. In der Reihe $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_5\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -**(4)** und $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -**(4)** ist eine zunehmende Ladungsübertragung von der Ketenyleinheit auf das Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphin)wolfram-Fragment erkennbar, welche sich in einer Abnahme der νCO -Wellenzahlen äußert.

Der Übergang von **2a–d** zu den entsprechenden η^2 -Ketenen **3a–d** bewirkt eine starke Verschiebung beider νCO -Absorptionen (Tab. 2).

Tab. 2. IR-Absorptionen in KBr (in cm^{-1}) der Komplexe **3a–f**

Komplex	νCO	$\nu\text{CO}_{\text{Keten}}$	Komplex	νCO	$\nu\text{CO}_{\text{Keten}}$
3a	1886 vs	1682 s	3d	1876 vs	1695 s
3b	1878 vs	1684 s	3e	1880 vs	1695 s
3c	1880 vs	1678 s	3f	1890 vs	1695 s

In dieser Reihe, **3a–f**, üben die Substituenten des η^2 -Ketens keinen signifikanten Einfluß auf die Lage beider Carbonylschwingungen aus.

b) $^1\text{H-NMR-Spektren}$: Bei einem Vergleich der Protonenspektren der Verbindungen **2a–d** mit denen der Ausgangscarbinkomplexe erkennt man deutliche Unterschiede.

Tab. 3. $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der η^1 - und η^2 -Ketenyl-Verbindungen in CD_2Cl_2 (chem. Verschiebungen in δ , relat. CDHCl_2 $\delta = 5.4$; relat. Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (in Hz) in Klammern)

Komplex	H_{Aromat}	$\text{W}-\text{C}_5\text{H}_5$	CH_3	PCH_3	$T(^{\circ}\text{C})$
2a	7.18 (5, m)	5.12 (5, t/2.2)	—	1.43 (18, t/8.6)	–60
2b	7.03 (4, s)	5.01 (5, t/2.2)	2.20 (3, s)	1.43 (18, t/8.6)	–60
2c	7.03 (2, m), 6.78 (2, m)	5.02 (5, t/1.9)	3.75 (3, s)	1.44 (18, t/8.0)	–60
2d	4.16 (2, m), 3.98 (2, m) 4.16 (5, s)	4.83 (5, t/2.0)	—	1.59 (18, t/8.6)	–60
3a	7.78 (3, m), 7.55 (2, m)	5.81 (5, d/1.5)	—	1.45 (9, d/10.2)	–20
3b	7.75 (2, m), 7.38 (2, m)	5.81 (5, d/1.2)	2.35 (3, s)	1.43 (9, d/10.5)	–20
3c	7.80 (2, m), 7.03 (2, m)	5.77 (5, d/0.9)	3.90 (3, s)	1.43 (9, d/10.0)	–20
3d	4.84 (2, m), 4.50 (2, m) 4.09 (5, s)	5.79 (5, d/0.9)	—	1.48 (9, d/9.8)	–20
3e	6.98 (2, s)	5.59 (5, d/1.2)	2.31 (3, s), 1.98 (6, s)	1.53 (9, d/10.2)	–20
3f	7.53 (19, m)	5.88 (5, d/0.9)	2.28 (3, s)	—	+20

Im Spektrum der η^1 -Ketenyl-Verbindung **2b** beobachtet man vier Signale mit den relativen Intensitäten 4:5:3:18, welche den Aryl- ($\delta = 7.03$), den Cyclopentadienyl- ($\delta = 5.01$), den Methyl- ($\delta = 2.20$) und den *P*-Methylprotonen ($\delta = 1.43$) zuzuordnen sind. Das

Signal bei $\delta = 5.01$ wird infolge einer Wechselwirkung mit beiden Phosphorkernen mit $J = 2.2$ Hz in ein Triplett aufgespalten, für die *P*-Methylprotonen beobachtet man ein $A_9XX'A'_9$ -System⁸⁾ mit $N = 8.6$ Hz (Tab. 3). Die Umwandlung vom Carbin- zu einem η^1 -Ketenyl-Komplex verursacht beim Cyclopentadienyl-Signal eine Hochfeldverschiebung von 0.7 bis 1.0 ppm, welche der Donorwirkung beider Phosphinliganden zuzuschreiben ist.

Die Abspaltung einer Phosphingruppe aus **2b** zum η^2 -Ketenyl-Komplex **3b** wirkt sich in einer Tieffeldverschiebung der aromatischen sowie der Cyclopentadienyl- und der Methylprotonen-Signale aus. Die Lage der PCH_3 -Resonanzen ändert sich hierbei unmerklich. Das Cyclopentadienyl- und das *P*-Methyl-Signal erscheinen nun als Dubletts mit einer ^{31}P - 1H -Kopplungskonstante von 1.2 bzw. 10.5 Hz.

c) ^{13}C -NMR-Spektren: Die Keten-Struktur der neuartigen Liganden in den Komplexen **2a**–**d** ließ sich auch anhand der ^{13}C -NMR-Spektren sichern. Die erhaltenen Daten sind zusammen mit den Werten der Verbindungen **3a**–**f** in Tab. 4 angeführt.

Die Zuordnung der ^{13}C -Signale wurde einerseits aufgrund der chemischen Verschiebungen und relativen Intensitäten, andererseits mit Hilfe des protonengekoppelten Spektrums bei **3b** getroffen.

Die Diskussion soll für die Reihe **2a**–**e** stellvertretend am Beispiel der Tolylderivat **2b** erfolgen. Diese zeigt in CD_2Cl_2 insgesamt zehn Linien. Das Hauptinteresse beanspruchen hierbei die Signale des terminalen und des zentralen C-Atoms in der Ketenylgruppe und das des Wolfram-Carbonylkohlenstoffatoms. Ersteres, welches aus der Wanderung eines Carbonylliganden vom Wolfram zum ehemaligen Carbinkohlenstoff hin resultiert, erfährt eine starke diamagnetische Verschiebung um 295.1 ppm und erscheint nun bei $\delta = 4.96$. Die im Vergleich zu Diphenylketen ($\delta = 47.0$)^{9,10)} zusätzlich erfolgende Abschirmung ist auf den Einfluß des Wolframatoms zurückzuführen. Gleichzeitig wird dieses Signal infolge einer Kernspinwechselwirkung mit beiden Phosphoratomen mit $^2J(^{31}P-^{13}C) = 14.7$ Hz in ein Triplett aufgespalten. Das entsprechende Kohlenstoffatom des Ferrocenylketen-Komplexes stellt mit $\delta = -6.58$ in dieser Reihe das am stärksten abgeschirmte sp^2 -C-Atom dar.

Das Zentralatom Wolfram übt auch auf das mittlere C-Atom in der Ketengruppierung einen abschirmenden Einfluß aus. Gegenüber $(C_6H_5)_2C=C=O$ ¹⁰⁾ wird es um ca. 37 ppm nach höheren Feldstärken verschoben. Eine Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung wurde hierbei nicht beobachtet.

Das Signal des Carbonylliganden erfährt eine paramagnetische Verschiebung um 24.0 ppm, die ^{13}C -Resonanzen des Tolylderivats und des Cyclopentadienyl-Liganden ändern ihre Lage nur wenig.

Für die im Komplex **2b** annähernd zueinander *trans*-ständigen Trimethylphosphin-Liganden erhält man das Bild eines A_3XX' -Systems¹¹⁾, welches infolge einer „virtuellen Kopplung“ ein Triplett mit $N = 29.3$ Hz zeigt.

⁸⁾ R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).

⁹⁾ J. Firl und W. Runge, Angew. Chem. **85**, 671 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 662 (1973).

¹⁰⁾ J. Firl und W. Runge, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 393 (1974).

¹¹⁾ D. A. Redfield, J. H. Nelson und L. W. Cary, J. Inorg. Nucl. Chem. Lett. **10**, 727 (1974).

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Spektren der η^1 - und η^2 -Ketenyl-Verbindungen in CD_2Cl_2 , Chem. Verschiebungen relat. CD_2Cl_2 , $\delta = 54.2$, Kopplungskonstanten (in Hz) in Klammern

Verb.	W-CO	CO_{keten}	C_{keten}	$\text{C}_{\text{Aromat}}/\text{C}_5\text{H}_4\text{Fe}/\text{FeC}_3\text{H}_5$	W-C ₃ H ₅	CH ₃	PCH ₃	T(°C)
2a	245.22 (17.1) ^e	164.20	5.50 (12.2) ^e	145.43 130.00 127.95 121.96	87.17	—	18.02 (29.3) ^b	-40
2b	245.65 (18.3) ^e	164.52	4.96 (14.7) ^e	142.08 131.08 130.00 128.71	87.28	20.93	18.02 (29.3) ^b	-40
2c	245.54 (17.1) ^e	164.75	3.56 (13.4) ^e	154.81 136.90 130.65 113.17	87.17	55.88	18.02 (29.3) ^b	-40
2d	251.80 (19.5) ^e	164.09	-6.58 (13.4) ^e	91.81 70.77 65.70 / 68.72	87.93	—	18.56 (26.9) ^b	-50
3a	229.52 (7.3) ^e	203.14	198.18 (49) ^e	141.65 129.68 128.38 126.66	93.54	—	21.79 (34.2) ^a	+20
3b	229.63 (7.4) ^e (166.0) ^d	203.68	197.59 (5.9) ^e (68.4) ^d	138.63 138.41 130.22 126.66	93.32	21.90	21.63 (35.3) ^a	+20
3c	229.63 (7.3) ^e	204.44	197.37 (7.3) ^e	160.21 134.40 128.49 114.90	93.32	55.88	21.74 (36.6) ^a	+20
3d	230.06 (7.3) ^e	203.58	197.59 (7.3) ^e	86.41 70.77 68.18 / 70.12	93.43	—	22.01 (34.2) ^a	+20
3e	229.83 (8.8) ^e (166.0) ^d	199.93	200.00 (8.8) ^e (63.5) ^d	143.78 135.14 130.65 128.18	94.53	21.92	20.95 (35.3) ^a	+20
3f	228.12 (7.3) ^e	202.50	201.80 (7.3) ^e	139.28 138.41 136.26 133.88 (9.8)	94.94	22.12	—	+20
				130.86 129.07 126.87 (14.7) (9.8)				

a) $^1J(^{13}\text{P}, ^{13}\text{C})$.b) = $N(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$.c) = $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$.d) = $^1J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C})$.

Die Abspaltung eines Phosphinliganden führt zur (η^2 -Ketenyl)wolfram-Verbindung. Diese weist, wie Beispiel **3b** deutlich zeigt, ein zu **2b** unterschiedliches ^{13}C -NMR-Spektrum auf.

Das terminale Ketenkohlenstoffatom erscheint nun als Dublett bei $\delta = 197.59$. Während hier eine starke Tieffeldverschiebung um 192.6 ppm zu verzeichnen ist, beobachtet man für das zentrale Keten-C-Atom nur eine paramagnetische Verschiebung um 39.1 ppm.

Die Zuordnung der Signale bei $\delta = 197.59$ und 203.68 zum terminalen bzw. zentralen Ketenkohlenstoffatom erfolgte aufgrund der Phosphor-Kohlenstoff- und der Wolfram-Kohlenstoff-Kopplungen. Während man für die Resonanz bei $\delta = 203.68$ weder eine Wechselwirkung mit dem ^{183}W - noch mit dem ^{31}P -Kern beobachten kann, zeigt der terminale Kohlenstoff eine Kopplung zu beiden Kernen. Für $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ wurden 68.4 Hz, für $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ 5.9 Hz gemessen. Die Größe der Wolfram-Kohlenstoff-Kopplung liegt hierbei zwischen der einer W-C- π -Bindung und dem Wert einer W=C-Doppelbindung¹²⁾.

Die Abspaltung eines als Donor wirkenden Phosphinliganden spiegelt sich auch in einer diamagnetischen Verschiebung des Signals des Carbonylliganden wider. Hierfür wird zusätzlich eine Phosphor-Kohlenstoff-Wechselwirkung von 7.4 Hz beobachtet.

Der Cyclopentadienylring erscheint nun bei geringfügig tieferen Feldstärken, während für die C-Atome des Tolylysubstituenten eine schwache, diamagnetische Veränderung zu verzeichnen ist. Die *P*-Methyl-Kohlenstoffatome treten nun als Dublett mit $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 35.3$ Hz auf. Die Größe der Aufspaltung und der Betrag der chemischen Verschiebung stimmen mit den Werten für an Übergangsmetalle koordinativ gebundene Phosphinliganden überein.

d) ^{31}P -NMR-Spektren: Die η^1 -Ketenyl-Verbindungen **2a–d** zeigen im $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 jeweils ein scharfes von Satelliten begleitetes Singulett bei $\delta = -20$. Der Betrag der ^{183}W - ^{31}P -Kopplung liegt bei 225 Hz, steigt aber sprunghaft bei der Abspaltung eines Trimethylphosphin-Liganden auf ca. 410 Hz an. Diese Überführung in einen η^2 -Ketenyl-Komplex bewirkt ferner noch eine geringe Tieffeldverschiebung der Phosphorresonanz (Tab. 5).

Tab. 5. ^{31}P -NMR-Spektren und ^{183}W - ^{31}P -Kopplungskonstanten (in Hz) der Komplexe **2a–d** und **3a–f** (chem. Verschiebungen, bez. auf ext. H_3PO_4 , in CD_2Cl_2)

Komplex	δP	$^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$	$T(^{\circ}\text{C})$
2a	-19.9	225.8	-60
2b	-19.9	225.8	-60
2c	-20.0	225.8	-60
2d	-17.5	231.9	-40
3a	-13.1	415.0	-20
3b	-13.0	405.9	-20
3c	-13.2	418.1	-20
3d	-12.5	415.0	-20
3e	-14.4	402.8	-20
3f	39.3	412.0	-20

¹²⁾ F. H. Köhler, H. J. Kalder und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **113**, 11 (1976).

Diskussion

Die Bildung von Keten-Gruppierungen wurde bisher allein bei der metall-katalysierten Darstellung von Ketenid-Komplexen der allgemeinen Art $M_2C=C=O$ ($M = Cu, Ag, Au$)¹³⁾ beobachtet. Umsetzungen von Ketenen mit Übergangsmetallcarbonylkomplexen führten hingegen entweder unter Desoxygenierung und/oder Decarbonylierung zu meist mehrkernigen Metallverbindungen, z. B.: $2 Fe(CO)_5 + (C_6H_5)_2C=C=O \xrightarrow{h\nu} [(CO)_4Fe]_2C=C(C_6H_5)_2 + \dots$ ¹⁴⁾. Mit Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -diphenylketen)mangan¹⁵⁾ und (η^2 -Diphenylketen)bis(triphenylphosphin)platin¹⁶⁾ werden Übergangsmetallkomplexe beschrieben, welche einen π -gebundenen Diphenylketen-Liganden aufweisen.

Mit der Umsetzung von Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)carbinwolfram mit Trimethylphosphin gelang erstmals die Synthese zweier neuartiger Übergangsmetall-Ketenverbindungsarten. Diese Reaktionen waren unerwartet, da *trans*-Halogenotetracarboxylcarbinkomplexe von Chrom und Wolfram bzw. kationische Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)carbin-Komplexe von Mangan und Rhenium sich mit Trimethylphosphin zu metallsubstituierten, neutralen bzw. kationischen Phosphor-Yliden umsetzen^{1, 17, 18)}. Die Bindungsverhältnisse der von uns synthetisierten η^1 -Ketene sind denen im freien Keten recht ähnlich⁵⁾. In der $C=C=O$ -Gruppierung von **2b** betragen die Bindungslängen 124(3) pm für die $C=C$ - bzw. 121(3) pm für die $C=O$ -Doppelbindung. Sie weichen somit nicht entscheidend von den Daten in $H_2C=C=O$ 131(1) bzw. 116(1) pm¹⁹⁾ ab (Abb. 1).

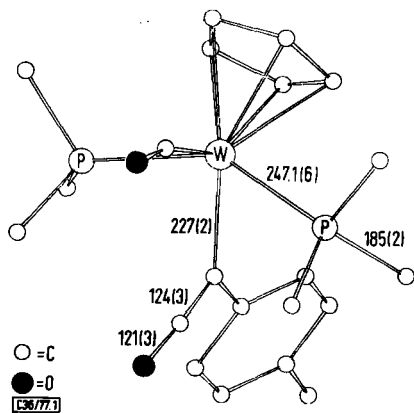


Abb. 1. Struktur von **2b**

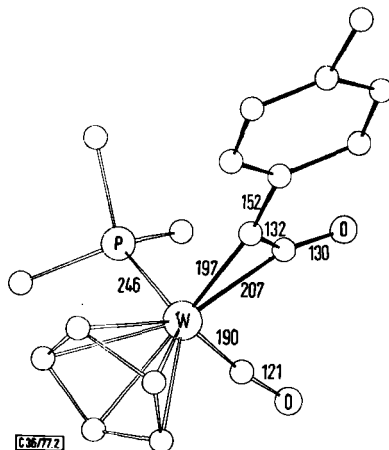


Abb. 2. Struktur von **3b**

¹³⁾ E. T. Blues, D. Bryce-Smith und I. W. Lawston, *Gold Bull.* **9**, 88 (1976); *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 513.

¹⁴⁾ O. S. Mills und A. D. Redhouse, *Chem. Commun.* **1966**, 444; *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1282.

¹⁵⁾ W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **86**, 345 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 335 (1974).

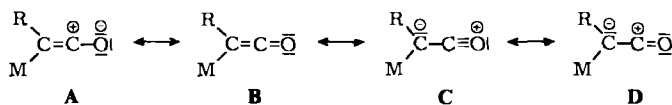
¹⁶⁾ K. Schorpp und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B* **28**, 738 (1973).

¹⁷⁾ F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **99**, 305 (1975).

¹⁸⁾ F. R. Kreißl, P. Stückler und E. W. Meineke, *Chem. Ber.* **110**, 3040 (1977).

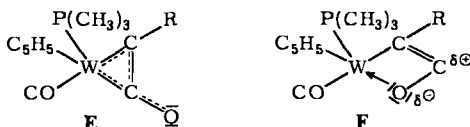
¹⁹⁾ A. P. Cox, L. F. Thomas und J. Sheridan, *Spectrochim. Acta* **15**, 542 (1959).

Die für die η^1 -Ketene **2a–d** erhaltenen ^{13}C -NMR-Daten lassen sich zwanglos mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **2b** in Einklang bringen. Von möglichen Grenzformen, einer vinylkationischen **A**, unpolaren **B** und zweier polarer **C** und **D**, muß den Resonanzstrukturen **C** und **D** aufgrund der hohen Abschirmung für das terminale



Kohlenstoffatom eine maßgebliche Beteiligung bei der Beschreibung der Bindungsverhältnisse zugemessen werden. Bei Alkyl- und Arylketenen wurden vergleichbare chemische Verschiebungen gefunden und hieraus ähnliche Bindungsverhältnisse gefolgert¹⁰⁾.

Bei den durch Abspaltung eines Phosphinliganden entstandenen η^2 -Ketenen **3a–f** gelangt das Zentralmetall Wolfram durch Inanspruchnahme der Keten-C=C-Doppelbindungs- π -Elektronen zur Edelgaskonfiguration. Hierbei erfahren die C=C- und die C=O-Doppelbindung eine geringe Aufweitung von 124(3) bzw. 121(3) pm in **2b** auf 132(4) bzw. 130(4) pm in **3b**⁶⁾ (siehe Abb. 2). Die Länge der komplexierten Doppelbindung gleicht der in Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -diphenylketen)mangan (135 pm)²⁰⁾.



Die bei **3b** und **3e** nur zum terminalen, nicht aber zum zentralen Kohlenstoffatom gefundenen Wolfram- und Phosphorkopplungen erlauben im Augenblick noch nicht eine Übertragung der aus der Röntgenstrukturanalyse gefundenen Konstitution von **3b** auf die in Lösung vorliegende Form. Neben der Spezies **E** sind dann sicherlich weitere Isomere wie z. B. **F** zu diskutieren. Eine Klärung dieser Frage erhoffen wir uns anhand weiterer ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Untersuchungen bei weitaus besser löslichen η^2 -Keten-Vertretern.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. D. Sc. h. c. E. O. Fischer danken wir für die Überlassung wertvoller Institutsmittel, Herrn M. Barth und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für analytische Untersuchungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, LiF-Optik; Beckman IR 10 (KBr). – ^1H -NMR-Spektren: Es wurden 10–15proz. Lösungen mit einem Jcol C 60 HL vermessen. – ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker Multikernspektrometer HFX 90 bei 22.63 bzw. 36.43 MHz, Auflösung 0.11 bzw. 0.08 ppm.

Darstellung der Verbindungen: Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (P_2O_5 , K/Na-Legierung) und N_2 -gesättigt.

²⁰⁾ A. D. Redhouse und W. A. Herrmann, Angew. Chem. **88**, 652 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 615 (1976).

Die Ausgangsverbindungen **1a**–**d**⁴⁾ und $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ²¹⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt. Triphenylphosphin war ein im Handel erhältliches Präparat.

a) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(2-oxo-1-phenylvinyl)bis(trimethylphosphin)wolfram (**2a**): 0.99 g (2.50 mmol) **1a** werden in 30 ml Ether gelöst und bei -40°C mit 0.5 g (6.6 mmol) Trimethylphosphin versetzt. Anschließend rührt man noch 36 h, wobei aus der anfangs rotorangen Lösung orangegelbe Kristalle ausfallen. Man dekantiert, kristallisiert aus Methylenchlorid/Ether/Pentan um, wäscht 3 mal mit 25 ml gekühltem Pentan und trocknet schließlich 10 h bei -30°C i. Hochvak. Orangegelbe Kristalle. Ausb. 1.23 g (90%, bez. auf **1a**).

$\text{WC}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{P}_2$ (546.2) Ber. C 43.98 H 5.17 P 11.34 Gef. C 44.12 H 5.22 P 11.33

b) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[1-(4-methylphenyl)-2-oxovinyl]bis(trimethylphosphin)wolfram (**2b**): Wie bei a) werden 1.02 g (2.50 mmol) **1b** mit 0.5 g (6.6 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ umgesetzt und aufgearbeitet. Orangegelbe Kristalle. Ausb. 1.20 g (86%, bez. auf **1b**).

$\text{WC}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{P}_2$ (560.3) Ber. C 45.02 H 5.40 P 11.06 Gef. C 44.93 H 5.44 P 11.28

Darstellung aus **3b**: 0.30 g (0.62 mmol) **3b** werden in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 0.25 g (3.3 mmol) Trimethylphosphin umgesetzt. Hierbei schlägt bei -30°C die Farbe der Lösung rasch von Dunkelrot nach Orange um. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. bei -30°C wäscht man 2 mal mit je 10 ml Ether und 10 ml Pentan und trocknet schließlich 10 h bei -30°C i. Hochvak. Orangegelbe Kristalle von **2b**. Ausb. 0.31 g (89%, bez. auf **3b**).

$\text{WC}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{P}_2$ (560.3) Ber. C 45.02 H 5.40 Gef. C 44.89 H 5.46

c) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[1-(4-methoxyphenyl)-2-oxovinyl]bis(trimethylphosphin)wolfram (**2c**): Analog a) gelangen 1.00 g (2.36 mmol) **1c** mit 0.5 g (6.6 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ zur Umsetzung. Hellgelbe Kristalle. Ausb. 1.09 g (80%, bez. auf **1c**).

$\text{WC}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{P}_2$ (576.3) Ber. C 43.77 H 5.25 P 10.75 Gef. C 43.88 H 5.39 P 10.74

d) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(1-ferrocenyl-2-oxovinyl)bis(trimethylphosphin)wolfram (**2d**): 1.00 g (1.99 mmol) **1d** werden bei -20°C in 25 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.5 g (6.6 mmol) Trimethylphosphin versetzt. Man rührt 24 h bei dieser Temperatur, fügt 20 ml Ether und 25 ml Pentan zu. Hierauf wird das Lösungsmittelgemisch bei -40°C i. Hochvak. entfernt und das Rohprodukt 3 mal mit 20 ml Ether und 20 ml Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen i. Hochvak. fällt **2d** in Form von gelborangen Kristallen an. Ausb. 1.07 g (82%, bez. auf **1d**).

$\text{WC}_{24}\text{H}_{32}\text{FeO}_2\text{P}_2$ (654.2) Ber. C 44.07 H 4.93 Fe 8.54 P 9.47

Gef. C 43.60 H 4.89 Fe 8.54 P 9.63

e) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -phenylketenyl)(trimethylphosphin)wolfram (**3a**): Bei 25°C werden 1.09 g (2.00 mmol) **2a** in 20 ml Dichlormethan aufgenommen, wobei ein rascher Farbumschlag von Gelb nach Dunkelrot auftritt. Anschließend entfernt man unter Rühren das Solvens i. Hochvak., zusammen mit aus **2a** abgespaltenem Trimethylphosphin. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt und dann das Rohprodukt **3a** 2 mal mit 10 ml Ether und 10 ml Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen i. Hochvak. erhält man **3a** analysenrein in Form ziegelroter Kristalle. Ausb. 0.81 g (86%, bez. auf **2a**).

$\text{WC}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$ (470.2) Ber. C 43.43 H 4.07 P 6.59 Gef. C 43.43 H 4.19 P 6.51

f) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -4-methylphenylketenyl)(trimethylphosphin)wolfram (**3b**): Wie bei e) gelangen 1.12 g (2.00 mmol) **2b** in Dichlormethan zur Umsetzung. Ziegelrote Kristalle. Ausb. 0.80 g (83%, bez. auf **2b**).

$\text{WC}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$ (484.2) Ber. W 37.97 C 44.65 H 4.37 O 6.61 P 6.40

Gef. W 37.80 C 44.55 H 4.30 O 6.40 P 6.78

²¹⁾ W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 4, 149 (1974).

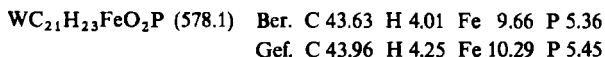
Darstellung aus 1b: 1.00 g (2.45 mmol) **1b** wird in 20 ml Dichlormethan gelöst und bei 25°C mit der äquimolaren Menge $P(CH_3)_3$ versetzt. Unter Rühren tritt ein Farbumschlag der Lösung nach Dunkelrot auf. Nach 1 h entfernt man das Lösungsmittel i. Hochvak., wäscht den Rückstand 2mal mit 20 ml Ether und 20 ml Pentan. Ziegelrote Kristalle von **3b**. Ausb. 1.09 g (92%, bez. auf **1b**).



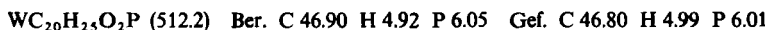
g) *Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -4-methoxyphenylketenyl)(trimethylphosphin)wolfram (3c):* Analog e) wird aus 1.09 g (1.89 mmol) **2c** Trimethylphosphin abgespalten. Ziegelrote Kristalle. Ausb. 0.84 g (89%, bez. auf **2c**).



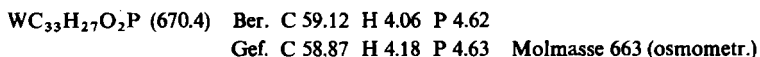
h) *Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -ferrocenylketenyl)(trimethylphosphin)wolfram (3d):* In gleicher Weise wie bei e) erhält man aus 1.20 g (1.83 mmol) **2d** ziegelrote Kristalle. Ausb. 0.93 g (87%, bez. auf **2d**).



i) *Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -2,4,6-trimethylphenylketenyl)(trimethylphosphin)wolfram (3e):* 1.50 g (3.44 mmol) **1e** werden bei 25°C in 20 ml Ether gelöst und mit 0.5 g (6.6 mmol) Trimethylphosphin versetzt. Innerhalb von 3 h ändert sich die Farbe der Reaktionsmischung von Orange nach Dunkelrot. Man entfernt nun das Solvens i. Hochvak., wäscht 2mal mit 10 ml Ether und 10 ml Pentan. Ziegelrote Kristalle. Ausb. 1.62 g (92%, bez. auf **1e**).



k) *Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -4-methylphenylketenyl)(triphenylphosphin)wolfram (3f):* 0.50 g (1.23 mmol) **1b** werden bei 25°C in 50 ml Ether aufgenommen und mit 0.4 g (1.52 mmol) Triphenylphosphin versetzt. Anschließend rührt man 2 d, wobei sich die Lösung langsam rotviolett färbt und violette Kristalle ausfallen. Man dekantiert, wäscht 5 mal mit 10 ml Pentan und trocknet 6 h i. Hochvak. Violette Kristalle. Ausb. 0.67 g (82%, bez. auf **1b**).



[36/77]