

Übergangsmetallketen-Verbindungen, VII¹⁾

Übergangsmetall-substituierte Ketene mit Chelatliganden

Karl Eberl, Wolfgang Uedelhoven, Hans H. Karsch und Fritz R. Kreißl*

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 17. März 1980

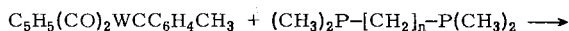
Transition Metal Ketene Compounds, VII¹⁾

Transition Metal Substituted Ketenes with Chelate Ligands

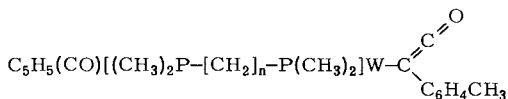
The title compounds can be obtained by the reaction of either ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO)₂WCC₆H₄CH₃-(4) (1) or ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)(CO)[P(CH₃)₃]W[O≡C≡C-C₆H₄CH₃-(4)] (5) with the chelate ligands (CH₃)₂P-[CH₂]_nP(CH₃)₂ (n = 1–2) or (PF₂)₂NCH₃.

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -ketenyl)trimethylphosphan- und geeignete Cyclopentadienyl-carbinkomplexe von Molybdän und Wolfram setzen sich mit Kohlenmonoxid bzw. mit Trimethylphosphan zu Übergangsmetall-substituierten Ketenen^{1–4)} um, wobei bisher immer nur dasjenige Isomere erhalten wurde, bei dem gleiche Liganden (CO bzw. P(CH₃)₃) gegenseitig die *trans*-Stellung am Zentralmetall einnehmen.

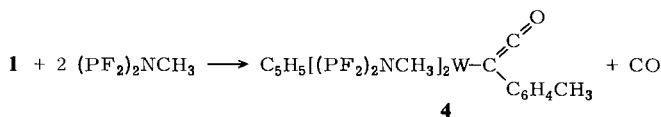
Bei Verwendung der Chelatliganden (CH₃)₂P-[CH₂]_n-P(CH₃)₂^{5,6)} (n = 1, 2) und (PF₂)₂NCH₃⁷⁾ läßt sich nun Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(4-methylphenylcarbin)wolfram (1) in η^1 -Ketenyl-



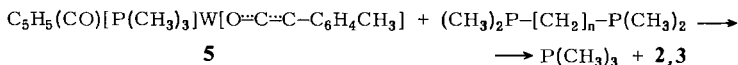
1



2: n = 1; 3: n = 2



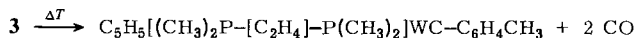
4



5

 $\longrightarrow \text{P}(\text{CH}_3)_3 + 2, 3$

2: n = 1; 3: n = 2



6

verbindungen überführen, welche erstmals zwei zueinander *cis*-ständige Phosphangruppen am Metall aufweisen.

Die Darstellung von **4** verläuft zuerst unter Bildung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[bis(difluorphosphino)methylamin][1-(4-methylphenyl)-2-oxovinyl]wolfram⁸⁾, das mit weiterem Bis(difluorphosphino)methylamin unter Kohlenmonoxidabspaltung in **4** übergeht.

Die η^1 -Ketenylverbindungen **2** und **3** werden ferner noch in einer Additions-Substitutionsreaktion bei der Umsetzung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -4-methylphenylketenyl)(trimethylphosphan)wolfram (**5**)³⁾ mit Bis(dimethylphosphino)methan bzw. -ethan gebildet.

Die gelben, diamagnetischen, kristallisierten η^1 -Ketenylverbindungen **2**–**4** lösen sich gut in Dichlormethan oder Aceton, schlecht hingegen in Ether oder Pentan. Gegenüber der ebenfalls am Metall diphosphan-substituierten η^1 -Ketenylverbindung (η^5 -C₅H₅)(CO)[P(CH₃)₂]₂WC(CO)-C₆H₄CH₃-(**4**)^{2,3)} zeichnen sich die Komplexe **2**–**4** durch eine sowohl in Substanz als auch in Lösung deutlich erhöhte thermische Beständigkeit aus.

3 geht bei der Pyrolyse im Vakuum unter Decarbonylierung in einen roten, in Pentan gut löslichen Feststoff über, dessen IR-Spektrum im ν CO-Bereich keine Absorptionen zeigt. Mit Hilfe eines EI-Massenspektrums läßt sich das entstandene Produkt als ein carbonyl-freier Carbinkomplex **6** identifizieren. Wegen der sehr geringen Ausbeute eignet sich diese pyrolytische Decarbonylierung eines η^1 -Ketens nur sehr bedingt zur präparativen Darstellung von **6**.

Spektroskopische Untersuchung

Im ν CO-Lösungsspektrum (CH₂Cl₂) zeigen die η^1 -Ketenylkomplexe **2** und **3** jeweils zwei intensive Banden bei 1920 und 1826 cm⁻¹ bzw. 2020 und 1817 cm⁻¹, welche in Übereinstimmung mit bis(trimethylphosphan)-substituierten η^1 -Ketenylverbindungen der Keten-CO- und der Metall-CO-Valenzschwingung zugeordnet werden.

Für **4** findet man dagegen nur eine Absorption bei 1909 cm⁻¹, die ihrer Lage nach von der Keten-CO-Gruppe herrührt. Das Fehlen einer Bande im Bereich von 1850 bis 1750 cm⁻¹ spricht für einen metallcarbonyl-freien Komplex.

Die ¹H-NMR-Spektren der η^1 -Ketenylverbindungen **2**–**4** stehen mit den angenommenen Konstitutionen im Einklang (Werte s. Tab. 1).

Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren der η^1 -Ketenylverbindungen **2**–**4** in CD₂Cl₂ bei –50°C. Chemische Verschiebungen relativ CDHCl₂ = 5.40 ppm. Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern

	C ₆ H ₄	C ₅ H ₅	CH ₃	PCH _n /NCH ₃
2	7.08 (4, s)	5.14 (5, d) (2.2)	2.19 (3, s)	1.70–1.21 (14, m)
3	7.13 (4, s)	5.10 (5, d) (2.7)	2.35 (3, s)	1.80–1.23 (16, m)
4	6.78 (4, m)	4.98 (5, br)	1.93 (3, s)	2.33 (6, br)

Die chemischen Verschiebungen und die Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen von **2** und **3** gleichen weitgehend denen in (η^5 -C₅H₅)(CO)[P(CH₃)₂]₂WC(CO)R^{1,2)}. Aufgrund der magnetischen Nichtäquivalenz der Protonen im Chelatliganden findet man im ¹H-NMR-Spektrum ein komplexes Multiplett.

Der Ersatz eines Carbonylliganden in **4** durch (PF₂)₂NCH₃ bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte am Zentralmetall, die zu einer diamagnetischen Verschiebung der Cyclopentadienyl- und Tolyprotonen um rund 0.3 ppm führt. Die NCH₃-Gruppen fallen zu einem breiten Signal bei $\delta = 2.33$ zusammen.

Das protonenrauschentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** enthält die zu erwartenden Signale (CD_2Cl_2 , -50°C , chemische Verschiebungen relativ $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$ ppm, Phosphor-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten in Hz in Klammern), welche den Carbonyl- [$\delta = 227.58$ (12.2)], den aromatischen [$\delta = 139.49$ (4.9); 129.89; 128.71], den Cyclopentadienyl- ($\delta = 88.03$) und den Phosphankohlenstoffatomen ($\delta = 22.12 - 16.83$ ppm, Multipletts) zuzuordnen sind. Für die sehr starken Aufspaltungen des letzten Signals sind sowohl virtuelle Kopplungen als auch eine magnetische Nichtäquivalenz der PCH_3 -Gruppen verantwortlich. Die Signale des terminalen und des zentralen Ketenkohlenstoffatoms finden sich bei $\delta = 5.50$ und 157.40 , wobei für das terminale Keten-C-Atom zusätzlich eine Aufspaltung von 24.4 Hz zu beobachten ist.

Für **2** und **3** erhält man im ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektrum (CD_2Cl_2 , chemische Verschiebung in ppm relativ H_3PO_4 extern, ^{183}W - ^{31}P -Kopplung in Hz in Klammern) jeweils zwei scharfe Singulets. [**2**: $\delta = -34.18$ (164.9), $\delta = -41.63$ (244.1); **3**: $\delta = -18.18$ (192.3), $\delta = -22.37$ ppm (263.3 Hz)], die auf zwei magnetisch verschiedene P-Atome hinweisen, wie sie bei deren *cis*-Anordnung zu erwarten sind.

Die Unterscheidung der beiden Signale erfolgt sowohl mit Hilfe der chemischen Verschiebungen als auch der $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten, die umso kleiner sind, je größer das σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis des jeweils *trans*-ständigen Liganden ist⁹). Danach kann das Signal bei $\delta = -34.18$ bzw. -18.18 jeweils dem Phosphoratom zugeordnet werden, welches *trans* zur Ketenylgruppe steht.

Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen die η^1 -Ketene **2** bis **4** erstmals das Molekülion, dessen Nachweis bei den am Metall dicarbonyl- bzw. bis(trimethylphosphan)-substituierten η^1 -Ketenen unter Anwendung verschiedener Ionisierungsmethoden (EI, FD, CI) bisher nicht gelungen ist. Den Basispeak des Spektrums bildet bei **2** und **3** jeweils das Ion $\text{M} - 2\text{CO}^{1+}$, bei **4** das Bruchstück $\text{M} - \text{CO} - (\text{PF}_2)_2\text{NCH}_3^{1+}$. Im Massenspektrum von **6** findet man als den intensivsten Peak das Molekülion bei $m/e = 502$ und hieran anschließend die Fragmentierung des Chelatliganden.

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten sind unter Stickstoffatmosphäre in getrockneten (Na/K , P_4O_{10}) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen.

1. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[bis(dimethylphosphino)methan][1-(4-methylphenyl)-2-oxovinyl]wolfram (**2**): a) Zu einer Lösung von 1.00 g (2.45 mmol) **1** in 30 ml Ether gibt man bei -40°C 0.5 g (3.50 mmol) Bis(dimethylphosphino)methan. Nach 18 h Rühren fällt man das Rohprodukt bei -78°C mit Ether und Pentan vollständig aus, dekantiert und wäscht 5 mal mit je 10 ml Ether und Pentan. Danach trocknet man 10 h bei -30°C i. Hochvak. Gelbe Kristalle, Ausb. 1.19 g (89%, bez. auf **1**).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$ (544.2) Ber. C 44.14 H 4.82 P 11.38

Gef. C 43.99 H 4.89 P 10.79 Molmasse 544 (MS, bez. auf ^{184}W)

b) 0.22 g (0.4 mmol) **5** werden in 40 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 0.1 g (0.7 mmol) Bis(dimethylphosphino)methan versetzt. Anschließend rührt man 2 h, wobei sich die anfangs rotviolette Lösung gelb färbt. Die Aufarbeitung wie unter 1 a) ergibt 0.18 g (82%, bez. auf **5**). Identifizierung durch IR- und ^1H -NMR-Spektren. Molmasse 544 (MS, bez. auf ^{184}W).

2. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[1,2-bis(dimethylphosphino)ethan][1-(4-methylphenyl)-2-oxovinyl]wolfram (**3**): a) Wie unter 1a) werden 0.87 g (2.13 mmol) **1** mit 0.31 g (2.20 mmol) 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan umgesetzt. Nach der Reinigung fällt **3** in gelben Kristallen an. Ausb. 1.07 g (90%, bez. auf **1**).

$C_{21}H_{28}O_2P_2W$ (558.3) Ber. C 45.18 H 5.09

Gef. C 45.27 H 5.38 Molmasse 558 (MS, bez. auf ^{184}W)

b) Wie bei 1b) werden 0.3 g (0.6 mmol) **5** mit 0.15 g (1 mmol) Bis(dimethylphosphino)ethan umgesetzt. Ausb. 0.3 g (90%, bez. auf **5**). Identifizierung durch IR- und 1H -NMR-Spektren. Molmasse 558 (MS, bez. auf ^{184}W).

3. (η^5 -Cyclopentadienyl)[1-(4-methylphenyl)-2-oxovinyl]bis[bis(difluorosphino)methylamin]wolfram (**4**): Analog 1a) bringt man 1.10 g (2.70 mmol) **1** mit 0.47 g (2.80 mmol) Bis(difluorosphino)methylamin zur Reaktion. Die Aufarbeitung ergibt ein gelbes Pulver. Ausb. 1.64 g (85%, bez. auf **1**).

$C_{16}H_{18}F_8N_2OP_4W$ (714.0) Ber. C 26.91 H 2.54

Gef. C 27.09 H 2.76 Molmasse 714 (MS, bez. auf ^{184}W)

4. (η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2-bis(dimethylphosphino)ethan][4-methylphenylcarbin]wolfram (**6**): 0.1 g (0.2 mmol) **3** werden unter 10^{-3} bar auf $150^\circ C$ erwärmt. Die sich auf einem Kühlfinger ($-78^\circ C$) abscheidende rote Substanz wird in Ether aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Durch Umkristallisieren aus Pentan erhält man ein rotes Pulver in sehr kleinen Ausbeuten. Identifizierung durch Massenspektrum.

$C_{19}H_{28}P_2W$ (502.2) Feinmassenbestimmung: Ber. 502.11762 (bez. auf ^{184}W , ^{31}P , ^{12}C , 1H)

Gef. 502.12116

Literatur

- 1) VI. Mitteil.: W. Uedelhoven, K. Eberl und F. R. Kreißl, Chem. Ber. **112**, 3376 (1979).
- 2) 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).
- 3) F. R. Kreißl, K. Eberl und W. Uedelhoven, Chem. Ber. **110**, 3782 (1977).
- 4) F. R. Kreißl, W. Uedelhoven und K. Eberl, Angew. Chem. **90**, 908 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 859 (1978).
- 5) H. H. Karsch und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 762 (1977).
- 6) J. Chatt und R. G. Hayter, J. Chem. Soc. **1961**, 896.
- 7) J. F. Nixon, J. Chem. Soc. **1968**, 2689.
- 8) K. Eberl und F. R. Kreißl, unveröffentlichte Arbeiten.
- 9) S. O. Grim und D. A. Wheatland, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **4**, 187 (1968).