

Übergangsmetallketen-Verbindungen, VIII¹⁾

Reduktion von übergangsmetallsubstituierten Ketenen zu Acetylenen

Karl Eberl, Wolfgang Uedelhoven, Mathias Wolfgruber
und Fritz Roland Kreißl*

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

Eingegangen am 13. Mai 1981

Die Umsetzung von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -ketenyl)(trimethylphosphan)molybdän und -wolfram (**1d**, **2a–d**) mit Kohlenmonoxid führt unter Reduktion des Ketenylliganden zu σ -gebundenen Acetylenverbindungen (**3d**, **4a–d**). Spektroskopische Untersuchungen und Markierungsexperimente sprechen für eine maßgebliche Beteiligung des Zentralmetalls und erlauben Rückschlüsse auf einen Reaktionsmechanismus.

Transition Metal Ketene Compounds, VIII¹⁾

Reduction of Transition Metal-substituted Ketenes to Acetylenes

The reaction of dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -ketenyl)(trimethylphosphane)molybdenum and -tungsten (**1d**, **2a–d**) with carbon monoxide leads to reduction of the ketene moiety with formation of σ -bonded acetylene compounds (**3d**, **4a–d**). Spectroscopic investigations and labelling experiments indicate a significant participation of the metal and give hints for a possible reaction mechanism.

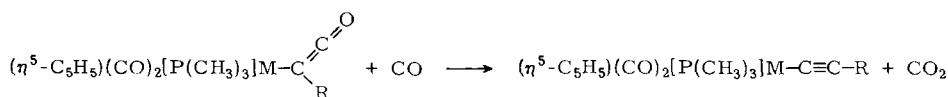
Übergangsmetall-substituierte Ketene η^5 -C₅H₅(CO)₂PR₃M–C(CO)R' (**1d**, **2a–d**)^{2,3)} zeichnen sich wie ihre organischen Analoga durch eine ausgeprägte Reaktionsbereitschaft aus⁴⁾. So führt ihre Umsetzung mit protischen Nucleophilen, wie Wasser, Alkoholen und sek. Aminen, sehr rasch zu den entsprechenden metallsubstituierten Essigsäurederivaten⁵⁾.

Dagegen reagieren metallsubstituierte Vertreter mit CO in einer für Ketene bisher neuartigen Weise unter Reduktion der Keten- zu einer Acetylenfunktion⁶⁾.

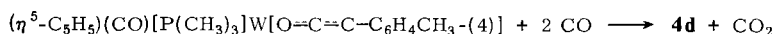
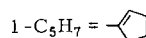
Im folgenden wird über die Darstellung und spektroskopische Untersuchung neuer übergangsmetallsubstituierter Acetylene berichtet.

Präparative Ergebnisse

Während bei den üblichen Darstellungsmethoden für σ -gebundene Acetylenkomplexe jeweils eine bereits vorhandene Alkinkomponente^{7,8,9)} mit einem Metallfragment zur Reaktion gebracht wird, gelingt durch Reduktion von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -ketenyl)(trimethylphosphan)-Komplexen von Molybdän und Wolfram **1**, **2** mit Kohlenmonoxid die Bildung einer Acetylengruppierung erst am Metall⁶⁾.

**1d:** M = Mo**3d:** M = Mo**2a-d:** M = W**4a-d:** M = W

	a	b	c	d
R	CH ₃	1-C ₅ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)

**5d**

Die Acetylenverbindung **4d** bildet sich auch bei der Umsetzung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -4-methylphenylketenyl)(trimethylphosphan)wolfram (**5d**) mit Kohlenmonoxid unter CO-Druck.

Die in hohen Ausbeuten entstehenden η^1 -Acetylenverbindungen fallen in Form gelber, diamagnetischer Kristalle an. Sie lösen sich gut in Aceton und Dichlormethan, nahezu nicht in Pentan oder Ether. Unter N₂-Schutzgas lassen sie sich sowohl in Substanz als auch in Lösung längere Zeit handhaben.

Spektren

1. IR-Spektren

Die Umwandlung des Ketenyl- in einen Ethynylliganden läßt sich leicht am Verschwinden der sehr starken νCO -Keten-Bande verfolgen (Tab. 1). Die bei etwa 2080 cm⁻¹ neu auftretende Absorption geringer Intensität kann anhand vergleichbarer Daten^{7,8)} der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Streckschwingung zugeordnet werden. Die sich ihrer Lage nach nur geringfügig ändernden Metall- νCO -Frequenzen deuten auf eine mit den η^1 -Ketenylkomplexen vergleichbare Elektronendichte am Zentralmetall hin. Auffallend jedoch ist das neue Intensitätsverhältnis beider Carbonylabsorptionen, welches nun auf eine *cis*-Anordnung der CO-Liganden in **3d** und **4a-d** hindeutet.

Tab. 1. νCO -Absorptionen der Ethinylverbindungen **3d** und **4a-d** in Dichlormethan (in cm⁻¹)

Komplex	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	$\nu\text{CO}_{\text{Metall}}$	
3d	2088 w	1956 vs	1863 vs
4a	2021 w	1937 vs	1855 vs
4b	2078 w	1939 vs	1845 vs
4c	2082 w	1931 vs	1834 vs
4d	2080 w	1935 vs	1839 vs

2. ¹H-NMR-Spektren

Die Protonenkernresonanzspektren der Alkinkomplexe **3d** und **4a-d** weisen gegenüber denen der η^1 -Ketenylverbindungen nur geringe Unterschiede auf, die am Beispiel des tolylsubstituierten Komplexes **4d** diskutiert seien (Tab. 2). Die chemischen Verschiebungen der Toly- und der Trimethylphosphanprotonen ändern sich nicht signifikant. Lediglich für den Cyclopentadienylring sind eine Entschirmung und eine gleich-

zeitige Verkleinerung der Phosphor-Wasserstoff-Kopplungskonstante von 2.2 Hz in **2d** auf 0.6 Hz in **4d** zu verzeichnen.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ethinylverbindungen **3d** und **4a-d** in CD_3COCD_3 bei 20°C . Chemische Verschiebungen relativ zu $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H} = 2.10$ ppm; Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern

Verb.	$\text{H}_{\text{aromat./olef.}}$	C_5H_5	$\text{H}_{\text{aliph.}}$	PCH_3
3d	7.17 (4, s)	5.60 (5, s)	2.31 (3, s)	1.73 (9, d/9.8)
4a		5.55 (5, d/0.8)	1.94 (3, d/5.2)	1.68 (9, d/10.0)
4b	5.58 (1, d/0.6)	5.51 (5, d/0.6)	2.34 - 1.89 (6, m)	1.68 (9, d/9.9)
4c	7.47 (5, s)	5.85 (5, s)		1.97 (9, d/10.8)
4d	7.19 (4, s)	5.56 (5, d/0.6)	2.36 (3, s)	1.75 (9, d/9.6)

Im Protonenspektrum von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ (**4a**) fällt die mit $J(^1\text{P}-^1\text{H}) = 5.2$ Hz bemerkenswert große Dublettaufspaltung des Methylsignals auf, die wahrscheinlich auf eine Long-range-Kopplung zurückgeführt werden kann.

3. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektrum von **4d** (Tab. 3) finden sich in CD_3COCD_3 insgesamt elf Signale. Die mit 247.70 und 232.65 ppm am stärksten entschirmten werden aufgrund mehrerer Kriterien dem zum Ethinylrest *trans*- bzw. dem *cis*-ständigen Carbonylkohlenstoff zugeordnet. In vergleichbaren Komplexen, wie $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$)¹⁰, wird jeweils das Kohlenstoffsignal des *trans*-Carbonyliganden mit 229.7 bzw. 230.2 ppm weiter nach tiefen Feldstärken verschoben als dies für die *cis*-ständige CO-Gruppe mit 217.7 bzw. 215.7 ppm der Fall ist. [Farnell et al.¹¹ treffen in Abweichung hierzu für $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{WCH}_3$ eine entgegengesetzte Zuordnung!].

Die Unterscheidung der Carbonylresonanzen kann weiterhin mit Hilfe der Wolfram-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten erfolgen¹⁰. Diese liegen für *cis*-ständige CO-Kohlenstoffatome im Bereich von 160 Hz, wogegen für die zum Rest R in *trans*-Position befindlichen Carbonyl-C-Atome Werte von rund 129 Hz gemessen werden. Bei den η^1 -Ketenylverbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{WC}(\text{CO})\text{R}$ bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{WC}(\text{CO})\text{R}$ zeigen die zum Ketenylrest *cis*-ständigen Carbonylkohlenstoffatome ebenfalls kleinere Aufspaltungen.

Für die getroffene Zuordnung spricht weiterhin ein Vergleich der Phosphor-Carbonylkohlenstoff-*cis*-Kopplungskonstanten von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{M}-\text{C}(\text{CO})-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ³ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{M}[\text{O}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$ ³ mit den Aufspaltungen in **4d**. Die chemischen Verschiebungen der aromatischen und aliphatischen Kohlenstoffatome ändern sich bei der Umwandlung des Ketens in ein Alkin nicht signifikant.

Die verbleibenden Resonanzen bei 96.34 und 127.41 ppm werden den zum Zentralmetall α - bzw. β -ständigen Alkinkohlenstoffatomen zugeordnet. Die Unterscheidung

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Spektren der Ethinylverbindungen **3d** und **4a-d** in CD_3COCD_3 bei 20°C . Chemische Verschiebungen relativ zu $\text{CD}_3\text{COCD}_3 = 206.50$ ppm, Kopplungskonstanten in Hz in Klammern

	CO_{trans}		CO_{cis}	$\text{C}_{Aromat/Olefin}$	Alkynyl			C_3H_5	$\text{C}_{Aliph.}$	PCH_3
					C_β	C_α				
3d	254.92 (35.3) ^b	241.43 (1.5) ^b	135.47	131.18 (2.9)	127.47 ^x (2.9)	127.08 ^x (2.9)	109.60 (47.1) ^b	93.35	21.67	19.75 (33.8) ^a
4a	249.98 (23.5) ^b	233.41 (5.9) ^b			119.61 (2.9) ^c	76.00 (41.2) ^b		91.79	7.50 (2.9) ^e	19.56 (36.8) ^a
4b	247.96 (23.5) ^b	232.53 (4.4) ^b	129.13 (4.4)	93.94	130.17 (4.4) ^c	97.64 (41.2) ^b		91.86	38.11 31.93	19.29 (36.8) ^a
4c	247.44 (23.5) ^b	232.46 (4.4) ^b	131.31 (2.9)	129.55	129.16	127.47 (2.9) ^c	98.39 (39.7) ^b	91.92		19.43 (36.8) ^a
4d	247.70 (23.5) ^b (139.7) ^d	232.65 (5.9) ^b (142.7) ^d	135.47	131.31 (2.9)	129.88	127.41 (2.9) ^c	96.34 (41.2) ^b (97.1) ^d	91.92	21.73	19.49 (36.8) ^a

a) $J(^3\text{P}-^{13}\text{C})$. — b) $^2J(^3\text{P}-^{13}\text{C})$. — c) $^3J(^3\text{P}-^{13}\text{C})$. — d) $J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$. — e) $^4J(^3\text{P}-^{13}\text{C})$. — x = Signal konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

erfolgt hierbei aufgrund einer Gegenüberstellung mit Phenylacetylen, bei welchem ebenfalls das an den Arylsubstituenten gebundene Alkinkohlenstoffatom die stärkere Entschirmung aufweist. Als weiterer, wohl wichtigerer Hinweis sind die jeweiligen Signalaufspaltungen anzusehen. Während das zum Metall benachbarte α -Kohlenstoffatom sowohl eine große Wolfram-Kohlenstoff-Kopplung mit $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) = 97.1$ Hz als auch eine signifikante Phosphor-Kohlenstoff-Wechselwirkung mit $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 41.2$ Hz aufweist, sind für das β -C-Atom nur weitaus kleinere Aufspaltungen [$^2J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C}) < 2.4$ Hz und $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 2.9$ Hz] erkennbar.

Eine bereits im Protonen-NMR-Spektrum von **4a** auftretende Long-range-Kopplung zwischen dem Trimethylphosphanliganden und der Methylgruppe zeigt sich auch im ^{13}C -NMR-Spektrum mit einem Betrag von $^4J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 2.9$ Hz.

4. ^{31}P -NMR-Spektren

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -PFT-Spektren der Ethinylverbindungen enthalten jeweils ein scharfes Singulett (Tab. 4), welches bei den Wolframvertretern von Satelliten begleitet wird. Die Größe der ^{183}W - ^{31}P -Wechselwirkung gleicht mit rund 230 Hz der Wolfram-Phosphor-Kopplung in den η^1 -Ketenylkomplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{W}-\text{C}(\text{CO})\text{R}^3$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, 1-Cyclopenten-1-yl, C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -**(4)**), wenn auch die chemische Verschiebung mehr den Entschirmungswerten der η^1 -Ketenylverbindungen **2a–d** ähnlich ist. Jedoch sprechen beide Informationen für nahezu identische Bindungsverhältnisse in den Alkynyl- und den η^1 -Ketenylderivaten.

Tab. 4. ^{31}P -NMR-Spektren der Ethinylverbindungen **3d** und **4a–d** in CD_3COCD_3 bei -40°C . Chemische Verschiebungen relativ H_3PO_4 extern

	δP	$^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P})$
3d	20.61	
4a	-21.78	235.0
4b	-21.95	231.9
4c	-15.58	225.8
4d	-20.52	225.8

5. Massenspektren

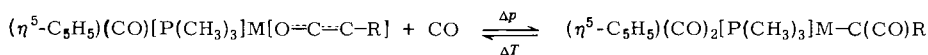
Bei der massenspektroskopischen Untersuchung wird für die Verbindungen **3d** und **4a–d** das jeweilige Molekül-Ion gefunden. Abgesehen von der Fragmentierung des Ethinliganden zeigen alle Komplexe einen einheitlichen Abbau im Massenspektrometer. Einen Überblick gibt Tab. 5.

Diskussion

Bei der Umwandlung der übergangsmetallsubstituierten Ketene in Acetylene sind unter den gewählten Bedingungen vorerst sowohl der η^1 - als auch der η^2 -Ketenvertreter als reaktive Spezies in Betracht zu ziehen. Die Verbindungen stehen in Gegenwart von Kohlenmonoxid miteinander im Gleichgewicht³⁾, wobei eine Temperaturerhöhung den η^2 -, eine Drucksteigerung hingegen den η^1 -Ketenylkomplex begünstigt.

Tab. 5. Massenspektren von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ (3d: M = Mo, R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; 4c: M = W, R = C_6H_5 ; 4d: R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; 4a: R = CH_3 ; 4b: R = $1\text{-C}_5\text{H}_7$)

	3d			4c			4d			4a			4b		
	m/z	rel. Int.	m/z	rel. Int.	m/z	rel. Int.	m/z	rel. Int.	m/z	rel. Int.	m/z	rel. Int.	m/z	rel. Int.	
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{MC}_2\text{R}^{\dagger+}$	410	66.7	482	60.0	496	100.0	420	91.3	472	85.7					
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{MC}_2\text{R}^{\dagger+}$	—	—	467	2.0	—	—	405	6.9	—	—					
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{MC}_2\text{R}^{\dagger+}$	382	71.1	454	90.0	468	35.6	392	95.7	444	100.0					
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{MC}_2\text{R}^{\dagger+}$	—	—	439	4.0	453	0.8	377	4.3	429	4.3					
$\text{C}_3\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{MC}_2\text{R}^{\dagger+}$	354	100.0	426	100.0	440	57.7	364	100.0	416	71.4					
$\text{C}_3\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_3)\text{MC}_2\text{R}^{\dagger+}$	352	0.1	424	52.1	438	41.6	362	40.0	414	51.6					
$\text{C}_3\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3)\text{MC}_2\text{R}^{\dagger+}$	350	95.0	422	30.8	436	40.0	360	29.1	412	20.8					
$\text{C}_3\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{MC}_2\text{R}^{\dagger+}$	339	17.8	411	14.0	425	0.6	349	6.1	401	10.0					
$\text{C}_3\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{MC}_2\text{R}^{\dagger+}$	337	6.7	409	64.9	423	32.1	347	16.9	399	38.6					
$\text{C}_3\text{H}_5\text{P}(\text{H}_2\text{CH}_3)\text{MC}_2\text{R}^{\dagger+}$	326	46.7	398	2.4	412	7.7	336	13.9	388	45.7					
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{PCH})\text{MC}_2\text{R}^{\dagger+}$	—	—	394	33.8	408	12.1	332	56.7	—	—					
$\text{C}_5\text{H}_5\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{MC}_2\text{R}^{\dagger+}$	309	15.5	381	10.0	395	9.6	319	47.9	371	8.6					
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{MC}_2\text{R}^{\dagger+}$	—	—	365	25.3	379	21.2	303	43.5	355	35.7					
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CH})\text{MC}_2\text{R}^{\dagger+}$	291	88.9	363	6.8	377	21.3	301	5.3	353	52.9					
$\text{C}_3\text{H}_5\text{MC}_2\text{R}^{\dagger+}$	—	—	350	24.0	364	7.3	288	60.9	340	18.6					
∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴					
∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴					
∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴					



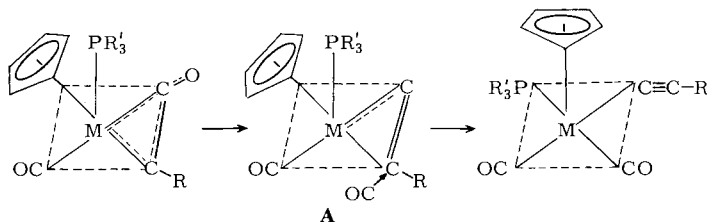
6d: M = Mo

5a-d: M = W

1d: M = Mo

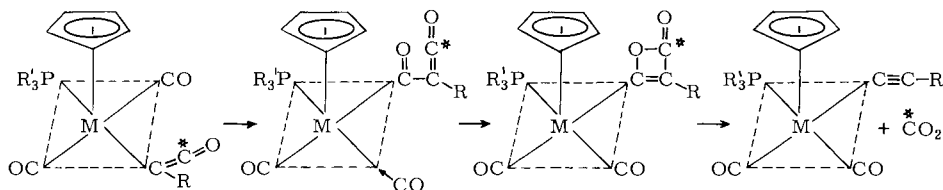
2a-d: M = W

Für die eigentliche Reduktion des Ketens müssen somit mindestens zwei verschiedene Reaktionswege diskutiert werden. Die erste Variante könnte über eine Sauerstoffabspaltung aus dem η^2 -Ketenylkomplex zu einer η^2 -vinylidenartigen Zwischenstufe **A** führen. Die nachfolgende Addition von Kohlenmonoxid an das Zentralmetall sollte dann unter Öffnung des intermediären Metall-Kohlenstoffdreirings den Acetylenkomplex ergeben.



Einen hiermit vergleichbaren Mechanismus postulieren *Lutsenko et al.*¹²⁾ bei der Reaktion von Keten mit Trialkylphosphit und Kupfer(I)-bromid.

Ein zweiter Weg könnte von der η^1 -Ketenylverbindung ausgehen. In diesem Komplex sollte dann als erster Schritt eine 1,2-Wanderung des σ -gebundenen Ketenylliganden zu einer der beiden benachbarten Carbonylgruppen erfolgen. Das hierbei intermediär entstehende α -Ketoketen **B** könnte unter Valenzisomerisierung in ein ebenfalls nur als Zwischenstufe aufzufassendes, ungesättigtes β -Lacton **C** übergehen. In ihm wären sowohl die Abgangsgruppe CO_2 als auch die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einheit bereits vorgebildet. Die Abspaltung von Kohlendioxid ergibt dann schließlich das übergangsmetallsubstituierte Acetylen.



M = Mo, W

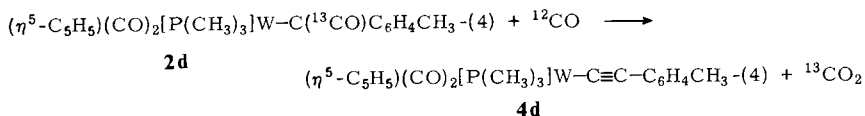
R = Alkyl, Aryl;

* = ^{13}C -Markierung

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die durch die Wanderung der Ketenylgruppe entstandene Koordinationslücke, und damit auch das neu eintretende Kohlenmonoxidmolekül, sich immer in *cis*-Stellung zu dem im Komplex verbliebenen CO-Liganden befinden. Ein weiteres Indiz für den letztgenannten Mechanismus ist darin zu sehen, daß bei der Durchführung der Reaktion in einer IR-Hochdruckkuvette (60°C, 60 bar) zu keinem Zeitpunkt ein η^2 -Komplex nachgewiesen werden konnte¹³⁾.

Dies schließt allerdings dessen Auftreten als kurzlebige Zwischenstufe mit letzter Sicherheit nicht aus.

Für einen Insertionsmechanismus spricht ferner die Beobachtung, daß bei der Umsetzung von in der Ketten-CO-Gruppe ^{13}C -markiertem **2d** mit ^{12}CO stark ^{13}C -angereichertes Kohlendioxid massenspektroskopisch nachgewiesen werden kann. Darüber hinaus findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum des gebildeten Alkins **4d** keine ^{13}C -Anreicherung mehr in der Acetyleneinheit; im Falle eines Ablaufs über eine vinylidenartige Zwischenstufe sollte aber die ursprüngliche ^{13}C -Markierung der Ketengruppe in der Acetyleneinheit wiedergefunden werden.



Weitere Beispiele für die Desoxygenierung eines Ketens in Gegenwart eines Übergangsmetallkomplexes sind in der Umsetzung von Octacarbonyldicobalt oder Pentacarbonylisen mit Diphenylketen zu sehen^{14,15}. Als Reduktionsmittel wirkt hierbei zusätzlich eingesetztes oder aus dem Metallcarbonyl stammendes Kohlenmonoxid.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Bereitstellung wertvoller Institutsmittel, Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen, Herrn Dr. F. J. Müller und Herrn Dr. W. Steiner, BASF AG, Ludwigshafen, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 21, LiF-Optik, Beckman IR 10 (KBr). – ^1H -NMR-Spektren: Jeol C 60 HL, Varian EM 360. – ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker HFX 90 bei 22.63 bzw. 36.43 MHz, Auflösung 0.11 bzw. 0.08 ppm. – Massenspektren: Varian MAT 311 A, kombinierte EI/FI/FD-Quelle. Die angegebenen Massen beziehen sich auf die Isotope ^{98}Mo und ^{184}W .

Darstellung der Verbindungen: Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (K/Na-Legierung, P_4O_{10}) und stickstoffgesättigt. Die Ausgangsverbindungen **1d**, **2a–d** wurden nach Literaturangaben dargestellt.

a) *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(4-methylphenylethynyl)(trimethylphosphan)molybdän (**3d**): Auf eine Lösung von 2.12 g (5.00 mmol) **1d** in 40 ml Dichlormethan in einem 100-ml-Handautoklaven preßt man 80 at Kohlenmonoxid und beläßt 24 h bei 60°C. Nach Entspannen filtriert man die gelbbraune Lösung und chromatographiert bei –30°C in Dichlormethan über Kieselgel (Säule 80 × 1.5 cm). Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Pentan trocknet man die Substanz 5 h i. Hochvak. Ausb. 1.41 g (69%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{MoO}_2\text{P}$ (408.3) Ber. C 55.89 H 5.18 Mo 23.50 Gef. C 55.60 H 5.25 Mo 24.02
Molmasse Ber. 410.0333 Gef. 410.0290
(MS, „peak matching“, bez. auf ^1H , ^{12}C , ^{16}O , ^{98}Mo)

b) *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(1-propinyl)(trimethylphosphan)wolfram (**4a**): Wie bei a) werden 1.74 g (4.00 mmol) **2a** umgesetzt. Gelbe Kristalle. Ausb. 1.24 g (74%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{PW}$ (420.1) Ber. C 37.17 H 4.08 P 7.32
Gef. C 37.25 H 4.31 P 7.98 Molmasse 420 (MS)

c) *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(1-cyclopenten-1-ylethynyl)(trimethylphosphan)wolfram (**4b**): Auf eine Lösung von 2.44 g (5.00 mmol) **2b** in 40 ml Dichlormethan in einem Handautoklaven (100 ml) preßt man 60 at CO und beläßt 24 h bei 60°C. Nach Entspannen filtriert man die gelbbraune Lösung und chromatographiert bei -30°C mit Ether/Dichlormethan (1:1) über Kieselgel. Umkristallisieren aus Aceton und Trocknen i. Hochvak. ergeben reines **4b**. Ausb. 1.68 g (69%).

C₁₇H₂₁O₂PW (472.2) Ber. C 43.24 H 4.48 Gef. C 43.12 H 4.52 Molmasse 472 (MS)

d) *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(phenylethynyl)(trimethylphosphan)wolfram (**4c**): Analog c) werden 2.50 g (5.00 mmol) **2c** unter CO-Druck umgesetzt. Gelbe Kristalle, Ausb. 1.50 g (62%).

C₁₈H₁₉O₂PW (482.2) Ber. C 44.84 H 3.97 P 6.42
Gef. C 44.86 H 4.04 P 6.23 Molmasse 482 (MS)

e) *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(4-methylphenylethynyl)(trimethylphosphan)wolfram (**4d**)

α) Wie unter c) werden 2.50 g (4.88 mmol) **2d** reduziert. Gelbe Kristalle. Ausb. 2.1 g (87%).

C₁₉H₂₁O₂PW (496.2) Ber. C 45.99 H 4.26 P 6.24
Gef. C 46.06 H 4.28 P 6.27 Molmasse 496 (MS)

β) Aus **5d**. Analog c) werden 0.46 g (1.0 mmol) **5d** mit Kohlenmonoxid umgesetzt. Gelbe Kristalle, Ausb. 0.41 g (85%). Identifizierung durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen von **4d**. - Molmasse 496 (MS).

f) *Markierungsexperiment*: Wie unter c) beschrieben, setzt man 0.44 g (1.00 mmol) ¹³C-markiertes **2d** mit Kohlenmonoxid um. Zum Nachweis des entstandenen Kohlendioxids leitet man das Gasgemisch beim Entspannen des Autoklaven durch eine gesättigte Bariumhydroxidlösung. Das dabei entstandene Bariumcarbonat wird abfiltriert, mit N₂-gesättigtem Wasser gewaschen und getrocknet. Zum massenspektroskopischen Nachweis setzt man das Kohlendioxid mit konz. Schwefelsäure frei.

-
- 1) VII. Mitteil.: K. Eberl, W. Uedelhoven, H. H. Karsch und F. R. Kreißl, Chem. Ber. **113**, 3377 (1980).
 - 2) F. R. Kreißl, K. Eberl und W. Uedelhoven, Chem. Ber. **110**, 3782 (1977).
 - 3) W. Uedelhoven, K. Eberl und F. R. Kreißl, Chem. Ber. **112**, 3376 (1979).
 - 4) S. Patai, The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds, Bd. 1, Wiley, New York 1980.
 - 5) K. Eberl und F. R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - 6) F. R. Kreißl, K. Eberl und W. Uedelhoven, Angew. Chem. **90**, 980 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 860 (1978).
 - 7) M. L. H. Green und T. Mole, J. Organomet. Chem. **12**, 404 (1968).
 - 8) W. J. Schlientz und J. K. Ruff, J. Chem. Soc. A **1971**, 1139.
 - 9) K. Sonogshira, T. Yatake, Y. Tohoda, S. Takahashi und N. Hagihara, Chem. Commun. **1977**, 291.
 - 10) F. H. Köhler, H. J. Kalder und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **85**, C 19 (1975).
 - 11) L. F. Farnell, E. W. Randall und E. Rosenberg, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971**, 1078.
 - 12) I. F. Lutsenko, M. A. Kazankova und I. G. Malykhina, Zh. Obshch. Khim. **39**, 2253, russ. 2364 (1969) [Chem. Abstr. **68**, 83 937 q (1968)].
 - 13) Messungen von F. J. Müller und W. Steiner, BASF AG, Ludwigshafen.
 - 14) P. Hong, K. Sonogshira und N. Hagihara, Nippon Kagaku Zashi **89**, 74 (1968).
 - 15) O. S. Mills und A. D. Redhouse, Chem. Commun. **1966**, 444.

[194/81]