

Diarylallenyliden-Komplexe mit Pentacarbonylchrom- und -wolfram-Fragmenten

Heinz Berke*, Peter Härter, Gottfried Huttner und Laszlo Zsolnai

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

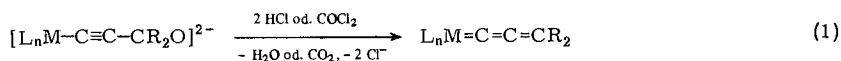
Eingegangen am 27. Mai 1981

Die Synthese von Diarylallenyliden-Komplexen mit Pentacarbonylchrom- und -wolfram-Fragmenten $(OC)_5M=C=C=CR_2$ ($M = Cr, W$; $R_2 = 2 C_6H_5, 2,2'$ -Biphenyldiyl) (**1a, b, 2a, b**) wird beschrieben. Die Wolframallenyliden-Verbindungen reagieren thermisch zu Allenyliden-verbrückten Komplexen $[(OC)_5W]_2C=C=CR_2$ ($R_2 = 2 C_6H_5, 2,2'$ -Biphenyldiyl) (**3a, b**). Die Struktur der Verbindung $[(OC)_5W]_2C=C=C(C_6H_5)_2$ (**3a**) wurde röntgenographisch bestimmt.

Diarylallenylidene Complexes with Pentacarbonylchromium and -tungsten Fragments

The syntheses of diarylallenylidene complexes with pentacarbonylchromium and -tungsten fragments $(OC)_5M=C=C=CR_2$ ($M = Cr, W$; $R_2 = 2 C_6H_5, 2,2'$ -biphenyldiyl) (**1a, b, 2a, b**) are reported. The tungstenallenylidene compounds react thermally to give allenylidene-bridged complexes $[(OC)_5W]_2C=C=CR_2$ ($R_2 = 2 C_6H_5, 2,2'$ -biphenyldiyl) (**3a, b**). The X-ray structure of the compound $[(OC)_5W]_2C=C=C(C_6H_5)_2$ (**3a**) was determined.

Organoübergangsmetall-Fragmente vermögen den ungesättigten Allenyliden-Rest, $|C=C=CR_2$, (vgl. Lit.¹⁾) zu stabilisieren. So gelang E. O. Fischer et al. die Darstellung von Allenyliden-Verbindungen mit Heteroatom-Substituenten²⁾. Unter den Synthesewegen zu weiteren Diorganylallenyliden-Komplexen³⁾ erwiesen sich Eliminierungsprozesse, wie die Desoxygenierung von metallgebundenen *tert*-Propargylat-Einheiten, als vorteilhafteste Routen (1).



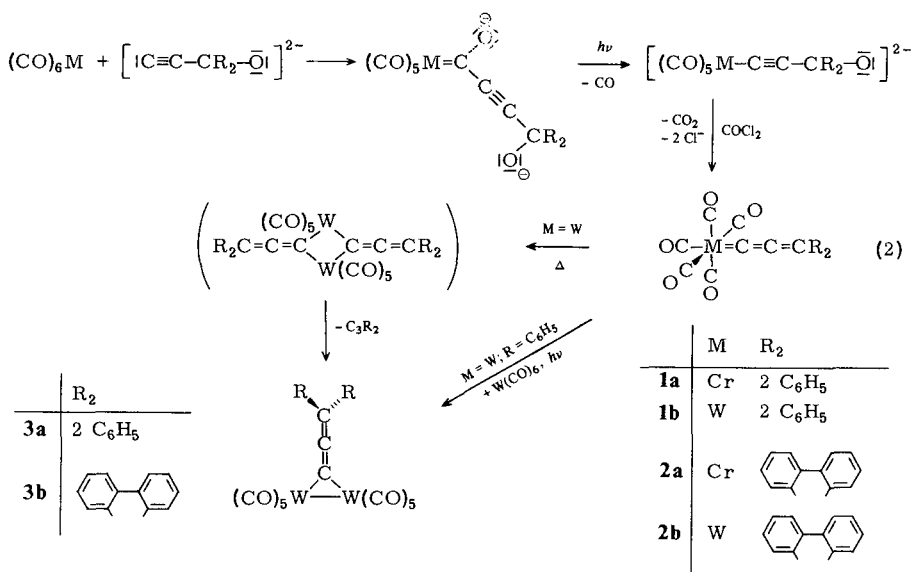
$L_nM = 16$ -Elektronen-Metallkomplexfragment wie $(OC)_5Cr, C_5H_5(OC)_2Mn$

Metallfragment-Propargylat-Verbindungen sind entweder durch Reaktion von π -Propiolsäure-methylester-Komplexen mit 3 Äquivalenten Organolithiumbase^{3a)} oder durch Photolyse von Acylpropargylaten^{3b,c)}, $[L_nM-C(O)-C\equiv C-CR_2O]^{2-}$, zugänglich. Zur Übertragung des letztgenannten Synthesepinzips auf die Darstellung von arylsubstituierten $(OC)_5M=C=C=CR_2$ -Komplexen ($M = Cr, W$; $R_2 = 2 C_6H_5, 2,2'$ -Biphenyldiyl) wurde zunächst die Fixierung entsprechender *tert*-Propargylat-Ionen an die Pentacarbonylmetall-Gerüste erprobt.

Resultate und Diskussion

Deprotonierte $HC\equiv C-CR_2OH$ -Derivate ($R_2 = 2 C_6H_5$ oder 2,2'-Biphenyldiyl) reagieren mit $M(CO)_6$ -Verbindungen ($M = Cr, W$) gemäß Gl. (2) zu Alkynylaclyat-Kom-

plexen, die durch Photolyse in entsprechende Alkynylkomplexe übergeführt werden können. Durch Behandlung mit Phosgen werden diese Verbindungen zu tiefblauen Pentacarbonyl(diarylallenyliden)metall-Spezies (**1a, b, 2a, b**) desoxygeniert.



Die Konstitutionen der Verbindungen **1a, b** und **2a** wurden auf spektroskopischem Wege sichergestellt. Die Komplexe **1a, b** und **2a, b** erweisen sich im Gegensatz zum Verhalten von Di-*tert*-butylallenyliden-Verbindungen^{3b)} als thermisch labil. Während **2a** das beständigste Derivat darstellt, konnte **2b** aus der Umsetzung nach Gl. (2) nicht isoliert werden, sondern nur an einer kurzfristig auftretenden tiefblauen Einfärbung der Reaktionslösung erkannt werden. **1b** ist als Festkörper auch bei tiefer Temperatur nur kurze Zeit beständig. Sehr verdünnte Lösungen von **1b** sind je nach Verdünnungsgrad sowohl in flüssiger wie in fester Phase (Lösungsphase W(CO)₆) beständiger.

1b und **2b** wandeln sich in Lösung in die sehr stabilen, roten Allenyliden-verbrückten Komplexe, μ-(Diarylallenyliden)-bis[pentacarbonylwolfram(0)](W–W), [W(CO)₅]₂C=C=CR₂ (R = C₆H₅, **3a**; R₂ = C₁₂H₈, **3b**) um. Aufgrund der erheblichen Konzentrationsabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von **1b** vermuten wir einen geschwindigkeitsbestimmenden bimolekularen Schritt, der zur Bildung von **3a** und **3b** führt. Die in Gl. (2) vorgeschlagene Dimetallacyclobutan-Zwischenstufe trägt dem Rechnung. Zugleich wird der leichte Verlust eines Allenylidenrestes durch die Möglichkeit der synchronen kompensativen Einrichtung einer W–W-Bindung unter Bildung von **3a** bzw. **3b** zwanglos erklärbar.

3a kann auch durch photolytische Umsetzung von **1b** in Gegenwart von W(CO)₆ erhalten werden [vgl. Gl. (2)].

Eine vergleichbare Reaktionsfolge wie die zu **3a** und **3b** nach Gl. (2) wurde für Wolfram-Germolen-Systeme beobachtet⁴⁾. Zu **3a** und **3b** strukturanaloge Alkyliden-verbrückte W₂L₁₀-Einheiten konnten von Rudler et al. dargestellt werden⁵⁾. Das besondere Bestreben von Allenyl-

iden-Resten, Brückenfunktionen auszubilden, wurde bereits mit der Synthese von isoelektronischen $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$ -Verbindungen manifestiert^{3a,b)}.

Die Strukturvorschläge für **3a** und **3b** sind mit den spektroskopischen Daten in Einklang. Von **3a** wurde die Struktur röntgenographisch ermittelt.

Spektren

Charakteristische strukturelle Merkmale der Komplexe **1–3** können mit Hilfe von Gruppenschwingungen in den IR-Spektren identifiziert werden. Im 5μ -Bereich treten nach Tab. 1 für die mononuclearen Komplexe **1a**, **1b** und **2a** vier $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden und eine Allenyliden-Absorption (vgl. Lit.^{3a)} auf.

Tab. 1. IR-Spektren der Verbindungen **1a**, **1b**, **2a**, **3a** und **3b** im Bereich von $2200-1800\text{ cm}^{-1}$

Verb.	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ [cm^{-1}] (Intensität)	$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ [cm^{-1}] (Intensität)	Lösung
1a	2065 (m), 1992 (m), 1981 (st), 1970 (st)	1930 (m)	<i>n</i> -Pentan
1b	2070 (m), 2007 (m), 1991 (st), 1977 (st)	1920 (m)	<i>n</i> -Pentan
2a	2070 (m), 1980 (st), 1964 (st, br)	1920 (m)	<i>n</i> -Hexan
3a	2100 (s), 2064 (m), 2017 (s), 1998 (st), 1992 (st), 1973 (m), 1961 (s)	1866 (s)	<i>n</i> -Hexan
3b	2100 (s), 2067 (m), 2022 (s), 2003 (m), 1993 (st), 1976 (m), 1963 (s)	1879 (s)	<i>n</i> -Hexan

Die Zahl, die Lage und die Intensität der CO-Banden ist in Übereinstimmung mit der Annahme von quadratisch-pyramidalen $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gerüsten. Die lokale C_{4v} -Symmetrie dieser Reste erscheint durch die enorme Verschiedenheit der π -Acceptorebenen des Allenyliden-Liganden so stark gestört, daß die kurzwellige A_1 -Schwingung der äquatorialen CO-Gruppen vergleichsweise intensiv absorbiert. Die E-Schwingung einer idealen C_{4v} -Anordnung spaltet außer bei **2a** in zwei fast gleich starke Banden mit einem Unterschied der Wellenzahl von $11-14\text{ cm}^{-1}$ auf⁷⁾. Die ungewöhnlich starke elektronenanziehende Wirkung des Allenyliden-Systems wird durch weitere Indizien bekräftigt: Der Schwerpunkt der $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen in den Verbindungen **1a**, **1b** und **2a** erfährt im Vergleich zu denjenigen von Heteroatom-substituierten Carbenkomplexen^{7,8)} eine sehr kurzwellige Verschiebung. Außerdem findet man die Bande der A_1 -Schwingung der axialen CO-Gruppen stets kürzerwellig als die Absorption der aufgespaltenen E-Schwingung.

Die Komplexe **3a** und **3b** sind durch 7 $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen charakterisiert, die belegen, daß ein relativ niedrigsymmetrischer Metall-Metall-verknüpfter Aufbau vorliegt. Die Bande der

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **1a**, **1b**, **2a**, **3a** und **3b**

Verb.	δ [ppm] rel. TMS m = Multiplett	Lösungsmittel, Temperatur	Verb.	δ [ppm] rel. TMS m = Multiplett	Lösungsmittel Temperatur
1a	7.35–7.8 (m)	CDCl_3 , -20°C	3a	7.2–7.5 (m)	CDCl_3 , 0°C
1b	7.3–7.9 (m)	CDCl_3 , 0°C	3b	7.1–7.7 (m)	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -10°C
2a	7.0–7.4 (m)	CDCl_3 , -10°C			

Cumulenyliden-Reste von **3a** und **3b** ist durch die Brückenfunktion im Vergleich zu solchen von **1a**, **1b** und **2a** bei erniedrigten Wellenzahlen zu finden⁶⁾.

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **1** – **3** legen durch die Anwesenheit von charakteristischen Multiplettsignalen für die Aryl-Substituenten der Allenyliden-Reste die jeweiligen Zusammensetzungen nahe (vgl. Tab. 2).

Von den dargestellten Verbindungen konnte allein von **3a** ein Massenspektrum erhalten werden. Ausgehend vom Molekülion wird die sukzessive Abspaltung von 10 CO-Gruppen beobachtet. In der Folge erst fragmentiert die W₂C₃(C₆H₅)₂-Einheit, was für deren außerordentliche Stabilität spricht. Danach wird ein C₂-Fragment abgespalten. Die Interpretation weiterer Fragmentierungswege ab *m/e* < 352 war durch das Auftreten von W(CO)₆ als thermischem Zersetzungsprodukt (Einlaßtemperatur 100 °C) nicht möglich.

Strukturermittlung des Komplexes **3a***)

Die Struktur der Verbindung **3a** stellt einen neuen Typus von Organylcumulenyliden-Komplexen mit VIb-Metallfragmenten dar. Bislang galt für d⁶-Pentacarbonylcarben-Komplexe die Regel der Ausbildung hexakoordinierter Strukturen; die Erscheinung der „Hypervalenz“ von Koordinationszentren wie in **3a** wurde für diese Systeme nicht in Betracht gezogen. Vermutet werden konnte die Existenz solcher Spezies wie **3a** jedoch aufgrund einiger Indizien: Die Strukturen von Komplexen mit carbenverbrückten W₂(CO)₈⁹⁾, W₂(CO)₈L₂- bzw. W₂(CO)₉L-Einheiten⁵⁾ sind bekannt. Isoelektronische [CpMn(CO)₂]₂=C=C=CR₂-Systeme stellen stabile Strukturen dar⁶⁾. Über carbenanaloge Germylenverbindungen mit einem W₂(CO)₁₀-Fragment konnte kürzlich berichtet werden⁴⁾. Es lag nahe, die strukturellen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse durch eine Röntgenstrukturanalyse von **3a** kennenzulernen.

Tab. 3. Kristalldaten des Komplexes **3a**

Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$		
<i>a</i>	1669 (4) pm	<i>Z</i>	4
<i>b</i>	868 (4) pm	<i>V</i>	2.575 · 10 ⁹ pm ³
<i>c</i>	2040 (4) pm	ρ	2.16 g/cm ³
α	83.7 (1)°	μ -Mo- <i>K</i> α	95 cm ⁻¹
β	118.4 (1)°	<i>F</i> ₀₀₀	1552
γ	96.9 (1)°		

Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle von **3a** konnten durch langsames Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Petrolether/CH₂Cl₂-Lösung (49:1) auf –80 °C erhalten werden. Die Ermittlung der Beugungsdaten erfolgte an einem Syntex P3 Diffraktometer (vgl. Tab. 3).

Am gleichen Gerät wurden die Einkristallbeugungsdaten gesammelt mit folgenden äußeren Parametern: *T* = –45 °C, ω -Scan, $\Delta\omega$ = 1.2°, $2 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2 \leq 2\Theta \leq 38^\circ$, Untergrundmeßzeit = 0.6 · Peakmeßzeit, Mo-*K* α , Graphit-Monochromator, experimentelle Absorptionskorrektur.

Die Struktur von **3a** wurde aus 3944 unabhängigen Reflexen (*I* ≥ 4 σ) abgeleitet. Sie wurde mit direkten Methoden (SHELXTL-Programm) gelöst. Eine Komplikation ergab sich dadurch, daß

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50011, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

die asymmetrische Einheit der Kristalle von **3a** zwei unabhängige Moleküle **3a** enthält. Die Wolframzentren wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen der Phenylkerne wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und in die Struktur eingesetzt. Da diese mit hinreichender Genauigkeit aus der Geometrie der organischen Reste abgeleitet werden können, bleiben sie in den folgenden Tabellen und Diskussionen unberücksichtigt. Es wurden folgende *R*-Werte erreicht: $R_1 = 0.0386$, $R_2 = 0.0472$. In Tab. 4 sind die Lageparameter und Temperaturfaktoren des Komplexes **3a** wiedergegeben.

Tab. 4. Lageparameter und Temperaturfaktoren [10^4 pm^2] der Verbindung **3a**. Die Atomkennzeichnung von Molekül 1 folgt dem Strukturmodell Abb. 1. In Klammern angegebene Zahlen entsprechen Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle. Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} beziehen sich auf: $T = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U	Atom	x/a	y/b	z/c	U
W1	0.86047(5)	0.22853(8)	0.35835(4)		W3	0.67011(5)	0.73171(8)	0.01452(4)	
W2	0.71125(5)	-0.5232(8)	0.32375(4)		W4	0.77344(5)	0.47520(8)	-0.00705(4)	
C11	0.953(1)	0.388(2)	0.348(1)	0.051(6)	CX1	0.731(1)	0.712(2)	-0.0587(9)	0.031(4)
O11	1.004(1)	0.474(2)	0.3426(9)	0.082(5)	CX2	0.735(1)	0.794(2)	-0.1130(9)	0.032(4)
C12	0.831(1)	0.196(2)	0.250(1)	0.049(5)	CX3	0.730(1)	0.884(2)	-0.1724(9)	0.032(4)
O12	0.8144(9)	0.192(2)	0.1895(8)	0.057(4)	C71	0.655(1)	0.847(2)	-0.2484(9)	0.031(4)
C13	0.768(1)	0.389(2)	0.324(1)	0.042(5)	C72	0.669(1)	0.896(2)	-0.3109(9)	0.034(5)
O13	0.714(1)	0.479(2)	0.3082(8)	0.066(4)	C73	0.597(1)	0.860(2)	-0.382(1)	0.042(5)
C14	0.923(1)	0.313(2)	0.461(1)	0.048(5)	C74	0.516(1)	0.780(2)	-0.392(1)	0.050(5)
O14	0.9532(9)	0.365(1)	0.5194(7)	0.056(4)	C75	0.502(1)	0.732(2)	-0.329(1)	0.049(5)
C15	0.951(1)	0.062(2)	0.397(1)	0.040(5)	C76	0.573(1)	0.765(2)	-0.257(1)	0.049(5)
O15	0.9987(9)	-0.038(2)	0.4205(7)	0.054(4)	C81	0.795(1)	1.023(2)	-0.1635(9)	0.032(4)
C21	0.773(1)	-0.114(2)	0.269(1)	0.046(5)	C82	0.762(1)	1.162(2)	-0.202(1)	0.038(5)
O21	0.807(1)	-0.166(2)	0.2387(8)	0.068(4)	C83	0.824(1)	1.300(2)	-0.189(1)	0.055(6)
C22	0.630(1)	-0.065(2)	0.373(1)	0.044(5)	C84	0.917(1)	1.289(2)	-0.138(1)	0.058(6)
O22	0.5834(9)	-0.086(2)	0.4021(8)	0.062(4)	C85	0.949(1)	1.150(2)	-0.100(1)	0.054(6)
C23	0.620(1)	-0.218(2)	0.267(1)	0.050(5)	C86	0.888(1)	1.016(2)	-0.112(1)	0.041(5)
O23	0.563(1)	-0.311(2)	0.2307(9)	0.080(5)	C31	0.602(1)	0.830(2)	0.055(1)	0.042(5)
C24	0.793(1)	-0.197(2)	0.406(1)	0.042(5)	O31	0.565(1)	0.890(2)	0.0789(8)	0.062(4)
O24	0.8418(9)	-0.280(1)	0.4536(7)	0.052(5)	C32	0.696(1)	0.583(2)	0.105(1)	0.032(4)
C25	0.636(1)	0.102(2)	0.242(1)	0.048(5)	O32	0.7088(9)	0.507(1)	0.1590(7)	0.049(3)
O25	0.5884(9)	0.187(1)	0.1955(7)	0.056(4)	C33	0.790(1)	0.848(2)	0.079(1)	0.038(5)
C1	0.779(1)	0.115(2)	0.4133(9)	0.033(5)	O33	0.860(1)	0.916(2)	0.1147(8)	0.062(4)
C2	0.775(1)	0.136(2)	0.4727(9)	0.032(5)	C34	0.631(1)	0.918(2)	-0.060(1)	0.047(5)
C3	0.776(1)	0.158(2)	0.5360(9)	0.030(4)	O34	0.6108(9)	1.027(2)	-0.1008(7)	0.058(4)
C51	0.727(1)	0.287(2)	0.5396(9)	0.033(5)	C35	0.557(1)	0.599(2)	-0.052(1)	0.039(5)
C52	0.711(1)	0.414(2)	0.488(1)	0.048(5)	O35	0.4954(9)	0.519(2)	-0.0901(7)	0.054(4)
C53	0.661(1)	0.536(2)	0.485(1)	0.062(6)	O41	0.870(1)	0.569(2)	-0.037(1)	0.043(5)
C54	0.624(2)	0.531(3)	0.540(1)	0.078(7)	O41	0.9249(9)	0.614(2)	-0.0544(7)	0.056(4)
C55	0.646(2)	0.406(3)	0.592(1)	0.072(7)	O42	0.685(1)	0.532(2)	0.021(1)	0.047(5)
C56	0.697(1)	0.283(2)	0.593(1)	0.053(6)	O42	0.641(1)	0.243(2)	0.0350(8)	0.066(4)
O61	0.823(1)	0.051(2)	0.6016(9)	0.034(5)	O43	0.833(1)	0.284(2)	0.000(1)	0.057(6)
O62	0.811(1)	-0.107(2)	0.594(1)	0.050(5)	O43	0.870(1)	0.158(2)	0.0173(9)	0.084(5)
O63	0.859(2)	-0.214(3)	0.655(1)	0.068(7)	O44	0.684(1)	0.427(2)	-0.114(1)	0.035(5)
O64	0.922(2)	-0.147(3)	0.724(1)	0.074(7)	O44	0.6350(9)	0.400(1)	-0.1752(8)	0.055(4)
O65	0.934(2)	-0.003(3)	0.735(1)	0.077(7)	O45	0.861(1)	0.513(2)	0.099(1)	0.036(5)
O66	0.885(1)	0.112(2)	0.673(1)	0.052(6)	O45	0.9107(9)	0.529(2)	0.1616(8)	0.060(4)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
W1	0.0414(5)	0.0279(4)	0.0261(4)	-0.0002(3)	0.0222(4)	0.0010(4)
W2	0.322(5)	0.0279(4)	0.0275(4)	-0.0028(3)	0.0145(4)	0.0042(4)
W3	0.0272(5)	0.0338(5)	0.0249(4)	-0.0007(3)	0.0171(4)	-0.0010(4)
W4	0.0328(5)	0.0339(5)	0.0354(5)	0.0022(4)	0.0215(4)	0.0029(4)

Die Struktur des Komplexes **3a** baut sich aus zwei Wolfram-verknüpften verzerrt quadratisch-pyramidalen $W(CO)_5$ -Einheiten auf, die durch einen Allenyliden-Rest überbrückt sind. Im Kristall von **3a** sind zwei kristallographisch unabhängige Moleküle enthalten, die nahezu identisch gebaut sind (Tab. 5).

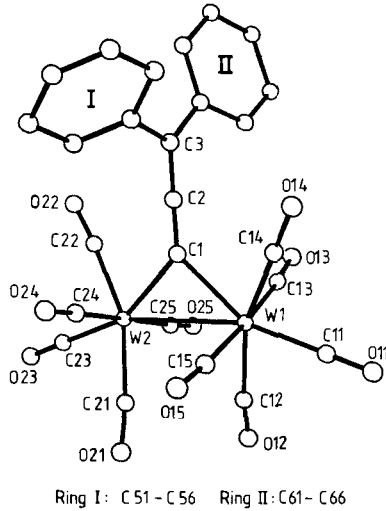
Die Bindungslängen innerhalb der $W(CO)_5$ -Reste sind vergleichbar mit den Werten eines Pentacarbonylwolframcarben-Komplexes^{8b)} (vgl. Tab. 5).

Tab. 5. Bindungslängen [pm], Bindungs- und Interplanarwinkel [°] des Komplexes **3a**. Die in Klammern angegebenen Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle. Die zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **3a** sind mit Molekül 1 und Molekül 2 bezeichnet. Einander entsprechende Abstands- und Winkelwerte in den beiden unabhängigen Molekülen sind jeweils nebeneinander in einer Zeile angegeben

Molekül 1		Molekül 2		Molekül 1		Molekül 2	
Bindung	Bindungs- länge	Bindung	Bindungs- länge	Winkel	Größe	Winkel	Größe
W1-W2	315(6)	W3-W4	316(6)	W1-W2-C1	45(1)	W3-W4-CX1	45(1)
W1-C11	202(4)	W3-C31	200(4)	W2-W1-C1	45(1)	W4-W3-CX1	44(1)
W1-C12	206(4)	W3-C32	205(4)	W1-C1-W2	90(1)	W3-CX1-W4	91(1)
W1-C13	203(4)	W3-C33	201(4)	C11-W1-W2	160(1)	C31-W3-W4	156(1)
W1-C14	202(4)	W3-C34	203(4)	C12-W1-C14	160(1)	C32-W3-C34	163(1)
W1-C15	203(4)	W3-C35	203(4)	C13-W1-C15	177(1)	C33-W3-C35	174(1)
W1-C1	223(5)	W3-CX1	219(5)	C11-W1-C12	80(1)	C31-W3-C32	82(1)
W2-C21	199(4)	W4-C41	204(4)	C11-W1-C13	92(1)	C31-W3-C33	94(1)
W2-C22	203(5)	W4-C42	207(4)	C11-W1-C14	80(1)	C31-W3-C34	81(1)
W2-C23	197(4)	W4-C43	196(4)	C11-W1-C15	91(1)	C31-W3-C35	92(1)
W2-C24	201(4)	W4-C44	204(4)	C11-W1-C1	155(1)	C31-W3-CX1	156(1)
W2-C25	202(4)	W4-C45	199(4)	C23-W2-W1	159(1)	C43-W4-W3	161(1)
W2-C1	222(4)	W4-CX1	224(4)	C21-W2-C22	160(1)	C41-W4-C42	167(1)
C11-O11	110(4)	C31-O31	115(4)	C24-W2-C25	176(1)	C44-W4-C45	178(1)
C12-O12	114(4)	C32-O32	116(3)	C23-W2-C21	82(1)	C43-W4-C41	83(1)
C13-O13	116(3)	C33-O33	117(3)	C23-W2-C22	80(1)	C43-W4-C42	84(1)
C14-O14	117(3)	C34-O34	116(3)	C23-W2-C24	95(1)	C43-W4-C44	91(1)
C15-O15	116(3)	C35-O35	116(3)	C23-W2-C25	88(1)	C43-W4-C45	87(1)
C21-O21	117(4)	C41-O41	114(4)	C23-W2-C1	155(1)	C43-W4-CX1	155(1)
C22-O22	117(4)	C42-O42	111(3)	W1-C1-C2	134(2)	W3-CX1-CX2	136(2)
C23-O23	117(3)	C43-O43	119(4)	W2-C1-C2	136(2)	W4-CX1-CX2	133(2)
C24-O24	117(3)	C44-O44	115(3)	C1-C2-C3	177(2)	CX1-CX2-CX3	173(2)
C25-O25	116(3)	C45-O45	116(3)	C2-C3-C4	120(2)	CX2-CX3-C71	119(2)
C1-C2	128(4)	CX1-CX2	127(4)	C2-C3-C10	119(2)	CX2-CX3-C81	121(2)
C2-C3	132(4)	CX2-CX3	134(4)	C4-C3-C10	121(2)	C71-CX3-C81	120(2)
C3-C4	149(4)	CX3-C71	149(3)	W1-C11-O11	179(2)	W3-C31-O31	179(2)
C3-C10	147(3)	CX3-C81	150(4)	W1-C12-O12	174(2)	W3-C32-O32	175(2)
				W1-C13-O13	176(2)	W3-C33-O33	179(2)
(C-C) _{Ph}	127-151	(C-C) _{Ph}	138-144	W1-C14-O14	176(2)	W3-C34-O34	178(2)
Mittelwert:	141.2	Mittelwert:	140.7	W1-C15-O15	176(2)	W3-C35-O35	177(2)
				W2-C21-O21	173(2)	W4-C41-O41	177(2)
				W2-C22-O22	174(2)	W4-C42-O42	173(2)
				W2-C23-O23	177(2)	W4-C43-O43	179(2)
				W2-C24-O24	178(2)	W4-C44-O44	179(2)
				W2-C25-O25	176(2)	W4-C45-O45	178(2)
				(C-C-C) _{Ph}	116-124	(C-C-C) _{Ph}	118-122
				Mittelwert:	120.2	Mittelwert:	120.2

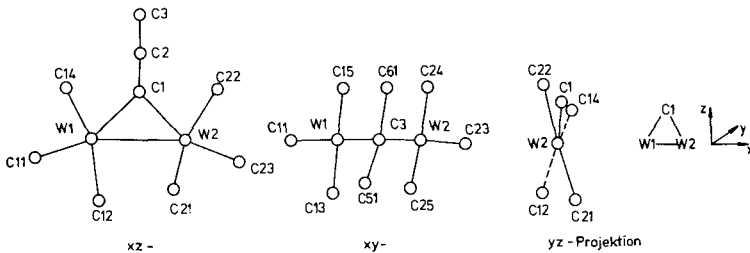
Molekül 1		Molekül 2	
Ebenen	Winkel	Ebenen	Winkel
(C3, C4, C10) (W1, W2, C1)	77.1	(CX3, C71, C81) (W3, W4, CX1)	82
(C11, C12, C1, C14) (C21, C22, W2, C23)	30.9	(C31, C32, W3, C34) (C41, C42, W4, C43)	38.2
(C11, C13, C15, W1) (C23, C24, C25, W2)	129.2	(C31, C33, C35, W3) (C43, C44, C45, W4)	123.9
(C11, C15, C15, W1) (W1, W2, C1)	76.5	(C31, C33, C35, W3) (W3, W4, CX1)	81.1
(C23, C24, C25, W2) (W1, W2, C1)	70.4	(C43, C44, C45, W4) (W3, W4, CX1)	92.5

Unter den Bindungswinkeln an den Zentralmetallen der lokalen $W(CO)_5$ -Baupropen weichen die Winkel von äquatorialen CO-Gruppen in der Bindungsebene des Cumulenylden-Systems (C12-W1-C14, C21-W2-C22, C32-W3-C34, C41-W4-C42, Mittelwert 162.5°) erheblich von einer idealen Geometrie ab. Die Abwinkelung erfolgt symmetrisch in bezug auf die axialen W-CO-Bindungsvektoren.

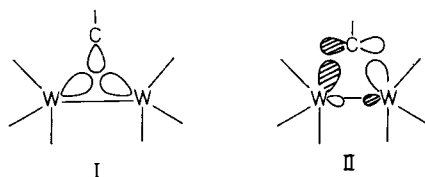
Abb. 1. Struktur des Komplexes **3a** (Molekül 1)

Die $W(CO)_5$ -Untereinheiten findet man in der Struktur von **3a** in sehr unsymmetrischer Weise (C_2) zum $W_2(CO)_{10}$ -Gerüst zusammengefügt.

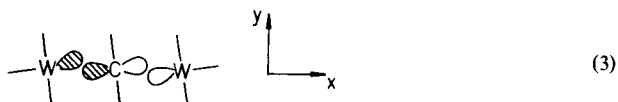
Die Beschreibung der Deformationen von **3a** mit Hilfe von Interplanarwinkeln (vgl. Tab. 5) ist unanschaulich. Dagegen vermittelt die graphische Darstellung (Abb. 2) durch Projektionen von Teilen des Moleküls 1 im Kristall von **3a** in Vorzugsebenen einen augenfälligen Eindruck von den Verzerrungen. Für das Molekül 2 wurden qualitativ die gleichen strukturellen Abweichungen beobachtet.

Abb. 2. Projektionen ausgewählter Molekülteile in Vorzugsebenen von **3a**

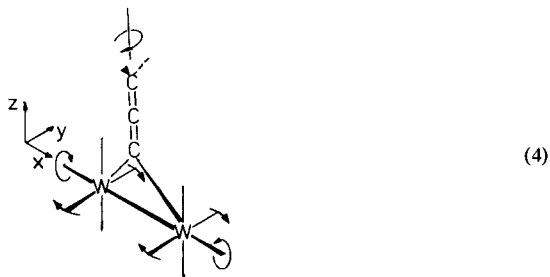
Die in der xz -Projektion wiedergegebene disrotatorische Öffnung des $W_2(CO)_{10}$ -Fragments in Richtung auf den cumulierten Liganden zerstört keine Symmetrieelemente der maximal möglichen C_{2v} -Symmetrie. Neben den sterischen Zwängen zu dieser Verzerrung gibt es elektronische Faktoren. Im wesentlichen ist die Bindung des Allenyliden-Restes zum $W_2(CO)_{10}$ -Gerüst durch zwei Orbitale I und II ausgedrückt (theoretische Analyse vergleichbarer verbrückter Systeme, vgl. Lit. ^{10,11}).



Die Orbitale I und II des $W_2(CO)_{10}$ -Fragments erreichen mit dieser Bewegung eine Umhybridisierung mit optimaler Überlappung zum eintretenden Liganden¹¹⁾. Die durch die Projektion von **3a** in die xy -Ebene offengelegte Deformation erfolgt unter Erhalt einer C_2 -Achse. Die beiden $W(CO)_5$ -Einheiten befinden sich außerdem bezüglich der Drehung in der $W-W$ -Hauptachse in einer rotameren Konformation (vgl. Projektion in die yz -Ebene). Diese gegenseinnige Drehung der $W(CO)_5$ -Reste ist vom gleichen Symmetrietyp wie die beschriebene Verzerrung in der xy -Ebene. Beide Deformationen entsprechen somit Projektionskomponenten einer räumlich komplizierten Drehkipfbewegung, die als A_2 -Jahn-Teller-Verzerrung zweiter Ordnung¹²⁾ ausgehend vom idealen C_{2v} -System von **3a** identifiziert werden kann. Die Ursachen für solche elektronisch bedingten Phänomene wurden an ähnlich gebauten dimeren Dimetallacyclopropan-Komplexen durch MO-Rechnungen abgeleitet¹⁰⁾ und sind auf **3a** ohne Einschränkung übertragbar. Synchron mit der xy -Komponente der Rotationsverzerrung des $W_2(CO)_{10}$ -Restes ist eine gleichsinnige Drehung der Allenylden-Ebenen (C3, C51, C61) bzw. (CX3, C71, C81) um ca. 13° bei Molekül 1 (vgl. Abb. 2) bzw. 8° bei Molekül 2 zu beobachten. Ähnliche geometrische Deformationen konnten an weiteren Dimetallacyclopropan-Strukturen festgestellt werden¹³⁾. Die Betrachtung der Auswirkung dieser Bewegung auf das Orbital II läßt diesen Vorgang widersinnig erscheinen, da er mit Überlappungsverlust bei dieser Hauptwechselwirkung zwischen $W_2(CO)_{10}$ - und Allenylden-Fragment einhergeht (3).



Die Überlagerung der Drehung der $W(CO)_5$ -Baugruppen in der yz -Projektion regeriert jedoch die maximalen Überlappungsbedingungen in Orbital II, vorausgesetzt, daß ihr Drehsinn mit dem Drehsinn der Allenylden-Ebene in der in **3a** beobachteten Weise gekoppelt ist (4).



Beschreibt die Allenyliden-Ebene von oben betrachtet eine Drehung im Uhrzeigersinn, dann vollzieht die vorne gelegene $W(CO)_5$ -Einheit um die $W-W$ -Achse eine Links-, die hinten placierte eine Rechtsdrehung.

Die gefundenen $W-W$ -Bindungsabstände von **3a** reihen sich mit 315 bzw. 316 pm in den Bereich weiterer Komplexe mit $W-W$ -Einfachbindungen^{5,14} ein. Die Bindungslängen der Wolframzentren zu den metallgebundenen Kohlenstoffatomen des Allenyliden-Restes (219–224 pm) erweisen sich innerhalb der Standardabweichung als gleich und sind vergleichbar mit denjenigen von verbrückten Diwolframalkyliden-Verbindungen^{5,9}. Der verbrückende Allenyliden-Rest in **3a** weist nur eine mäßige Alternanz der $C-C$ -Bindungslängen der cumulierten Kette im Vergleich zu solchen endständiger Allenylidene aus^{3c,15}. Die Angleichung dieser $C-C$ -Bindungsabstände stellt ein Maß für die Metall-Ligand-Rückbindung dar¹⁵ und spricht deshalb für eine starke Ladungsübertragung von Wolframzentren auf den cumulierten Carbenrest durch das Orbital II.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* (G. H.) für finanzielle Unterstützung. Frau *Renate Naserke* sind wir für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Jeol JMN-MH 100, 100 MHz. – Massenspektren: Varian MAT 112, Ionenquellentemperatur 230 °C, Ionisierungsspannung 70 eV. – Bestrahlungsgerät: Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125.

Alle Reaktionen wurden unter N_2 als Schutzgas und mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Als stationäre Phasen für die Säulenchromatographie dienten Kieselgel 60 oder Aluminiumoxid neutral, Akt.-Stufe 3–4, der Firma Merck.

1,1-Diphenyl-2-propin-1-ol und 9-Ethynyl-9-fluoreno1 wurden nach *Midland* dargestellt¹⁶. *n*-Butyllithium und die Metallcarbonyle waren käufliche Produkte. Phosgen wurde als molare Lösung in Ether verwendet.

1) *Allgemeine Vorschrift für die Synthese von Verbindungen des Typs $(OC)_3M=C=C=CR_2$* : 2.5 mmol des entsprechenden Propargylalkohols werden mit 5.0 mmol *n*-Butyllithium bei $-80^\circ C$ in 30 ml Ether deprotoniert. Man läßt die Lösung auf Raumtemp. kommen, wobei das Dianion als farbloser Niederschlag ausfällt. Anschließend gibt man 2.5 mmol Metallcarbonyl und 20 ml THF zu und läßt 0.5 h bei Raumtemp. rühren. Danach photolytisiert man die gelborange Lösung im Eisbad 2 h und zieht anschließend das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird mit 20 ml trockenem Ether aufgenommen und auf $-80^\circ C$ abgekühlt. Diese Lösung wird mit 2.5 mmol Phosgen versetzt. Beim Erwärmen auf $-20^\circ C$ entsteht eine intensiv blaue Farbe. Dazu gibt man 80 ml Methylcyclohexan und engt bei $-20^\circ C$ ein. Die so erhaltene Reaktionslösung wird durch Kieselgur filtriert und bei $-60^\circ C$ an Al_2O_3 (Akt.-Stufe 3–4) mit Petrolether/Ether (49: 1) chromatographiert.

1a) *Pentacarbonyl(diphenylallenyliden)chrom(0)* (**1a**): Das blaue Eluat von **1a**, nach obiger Vorschrift erhalten, wird bei $-20^\circ C$ zur Trockne eingengt und aus Pentan bei $-80^\circ C$ umkristallisiert. **1a** ist nur unterhalb von $-10^\circ C$ stabil und konnte deshalb elementaranalytisch nicht untersucht werden. Ausb. 230 mg (24%).

1b) *Pentacarbonyl(diphenylallenyliden)wolfram(0)* (**1b**): Das Eluat der Chromatographie von **1b**, nach obiger Vorschrift erhalten, kann ohne Zersetzung bei $-20^\circ C$ weiterkonzentriert werden. In dieser Lösung wurde **1b** spektroskopisch identifiziert. Als nachfolgende rote Zone tritt bei

der Chromatographie von **1b** in geringen Mengen (Ausb. < 1%) **3a** auf, das wie nachstehend beschrieben isoliert werden kann.

1c) [(2,2'-Biphenyldiyl)allenyliden]pentacarbonylchrom(0) (**2a**): Das blaue Eluat von **2a** wird bei -20°C zur Trockne eingengt und der Rückstand aus wenig Pentan bei -80°C umkristallisiert. Ausb. 260 mg (27%) rotviolette, metallisch glänzende Nadeln von **2a**. Wegen der Zersetzlichkeit von **2a** bei Raumtemp. konnten keine zufriedenstellenden Elementaranalysen erhalten werden.

2) μ -(Diphenylallenyliden)-bis[pentacarbonylwolfram(0)](W-W) (**3a**)

a) *Auf thermischem Wege*: Das blaue Eluat von **1b** wird 1.5 d bei Raumtemp. gerührt. Dabei ändert sich die Farbe von Blau nach Braun. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand bei -30°C an Kieselgel mit Petrolether/CH₂Cl₂ (9:1) chromatographiert. Nach Einengen wird die Verbindung aus Petrolether bei -80°C umkristallisiert. Ausb. 80 mg (10%). Zers.-P. 93°C.

b) *Durch photolytische Umsetzung von 1b mit W(CO)₆*: Das blaue Eluat von **1b**, nach 1) erhalten, wird bei Raumtemp. mit Molekularsieb 4 Å getrocknet. Nach ca. 10 min gibt man 880 mg W(CO)₆ und 30 ml absol. Ether zu. Danach wird 45 min bei Raumtemp. photolysiert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand wie unter **2a** chromatographiert und weiter aufgearbeitet. Ausb. 180 mg (9%). Zers.-P. 93°C.

C₂₅H₁₀O₁₀W₂ (838.0) Ber. C 35.83 H 1.19 W 43.91 Gef. C 35.97 H 1.34 W 44.15

3) μ -[(2,2'-Biphenyldiyl)allenyliden]-bis[pentacarbonylwolfram(0)](W-W) (**3b**): Setzt man das Dianion des 9-Ethynyl-9-fluorens (2.5 mmol) in der unter 1) beschriebenen Weise mit 2.5 mmol W(CO)₆ um, so verändert sich die Farbe der Reaktionslösung bei der Desoxygenierung mit Phosgen schon bei -80°C von Blau nach Rot. Man läßt die Reaktionslösung auf 0°C erwärmen und zieht dann das Dichlormethan ab. Den Rückstand chromatographiert man bei -30°C an Kieselgel mit Petrolether/CH₂Cl₂ (9:1). Das rote Eluat wird eingengt und die Substanz aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 110 mg (11%).

C₂₅H₈O₁₀W₂ (836.0) Ber. C 35.92 H 0.96 W 43.98 Gef. C 35.78 H 1.00 W 43.89

-
- 1) P. J. Stang, Chem. Rev. **78**, 383 (1978).
 2) E. O. Fischer, H. J. Kalder, A. Frank, F. H. Köhler und G. Huttner, Angew. Chem. **88**, 683 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 623 (1976).
 3) ^{3a}) H. Berke, Chem. Ber. **113**, 1370 (1980). - ^{3b}) H. Berke, P. Härter, G. Huttner und L. Zsolnai, Z. Naturforsch., Teil B, zur Veröffentlichung eingereicht. - ^{3c}) H. Berke, P. Härter, G. Huttner und J. v. Seyerl, J. Organomet. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht.
 4) P. Jutzi und K. Stroppel, Chem. Ber. **113**, 3366 (1980).
 5) ^{5a}) J. Levisalles, H. Rudler, F. Dahan und Y. Jeannin, J. Organomet. Chem. **188**, 193 (1980). - ^{5b}) J. Levisalles, F. Rose-Munch, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Dromzée und Y. Jeannin, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 152.
 6) H. Berke, J. Organomet. Chem. **185**, 75 (1980).
 7) E. O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F. R. Kreißl und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 3467 (1977).
 8) ^{8a}) D. J. Cardin, B. Cetinkaya und M. F. Lappert, Chem. Rev. **72**, 545 (1972); E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 656 (1977). - ^{8b}) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell und J. C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2127 (1977).
 9) J. Levisalles, H. Rudler, F. Dahan und Y. Jeannin, J. Organomet. Chem. **187**, 233 (1980).
 10) P. Hofmann, Angew. Chem. **91**, 591 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 554 (1979); P. Hofmann, Fresenius Z. Anal. Chem. **304**, 262 (1980); P. Hofmann und B. E. R. Schilling, in Vorbereitung.

- 11) Vgl. theoret. Analyse eines $\text{Cp}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_2$ -Systems, *A. R. Pinhas, T. A. Albright, P. Hofmann* und *R. Hoffmann*, *Helv. Chim. Acta* **63**, 69 (1980).
- 12) *R. G. Pearson*, *Symmetry Rules for Chemical Reactions*, Wiley Interscience, New York 1976, und dortige Zitate.
- 13) *L. N. Lewis, J. C. Huffman* und *K. G. Caulton*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 403 (1980); *K. Folting, J. C. Huffman, L. N. Lewis* und *K. G. Caulton*, *Inorg. Chem.* **18**, 3483 (1979); *L. Meserle* und *M. D. Curtis*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7791 (1980).
- 14) *M. J. Bennet* und *K. A. Simpson*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7156 (1971); *R. D. Adams, D. M. Collins* und *F. A. Cotton*, *Inorg. Chem.* **13**, 1086 (1974).
- 15) *H. Berke, G. Huttner* und *J. v. Seyerl*, *Z. Naturforsch., Teil B*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 16) *M. M. Midland*, *J. Org. Chem.* **40**, 2250 (1975).

[212/81]