

Übergangsmetallketen-Verbindungen, XXII¹⁾Anionische η^2 -Ketenylkomplexe von Molybdän und WolframFritz R. Kreißl ^{*a}, Werner J. Sieber^a und Helmut G. Alt^bAnorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München^a,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching, undLaboratorien für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^b,
Universitätsstr. 4, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 25. Oktober 1983

Transition Metal Ketene Compounds, XXII¹⁾Anionic η^2 -Ketenyl Complexes of Molybdenum and Tungsten

Anionic η^2 -ketenyl complexes $[\text{NR}_4^+]\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{CN})\text{M}[\eta^2\text{-O}\equiv\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}]\}$ [M = molybdenum: **3a**, **b**; M = tungsten: **4a** – **c**] are formed by ligand substitution on neutral η^2 -ketenyl compounds as well as by reaction of dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)carbyne complexes with tetraalkylammonium cyanides.

η^2 -Ketenylkomplexe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{M}[\eta^2\text{-O}\equiv\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}]$ [M = Mo, W; R = Alkyl, Aryl, Fc, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$]^{2–5)} zeigen gegenüber Nucleophilen eine ausgeprägte Affinität. Einerseits addieren sich Halogenphosphane unter Ausbildung neuartiger, bicyclischer Wolframkomplexe⁶⁾, die dann zu Phosphinoketen-Verbindungen weiterreagieren⁷⁾, andererseits greifen Trialkylphosphane oder Kohlenmonoxid am Zentralmetall unter Bildung von η^1 -Ketenylkomplexen an^{3,4)}. Man findet dabei von den möglichen Isomeren nur dasjenige, bei dem gleiche Liganden (PR_3 bzw. CO) im gebildeten η^1 -Ketenylvertreter eine gegenseitige *trans*-Anordnung einnehmen. Lediglich bei der Verwendung von Bisphosphanen wie $(\text{CH}_3)_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ($n = 1, 2$) oder $(\text{PF}_2)_2\text{NCH}_3$ kann eine *cis*-Stellung beider Phosphoratome in der η^1 -Ketenylverbindung erzwungen werden⁸⁾.

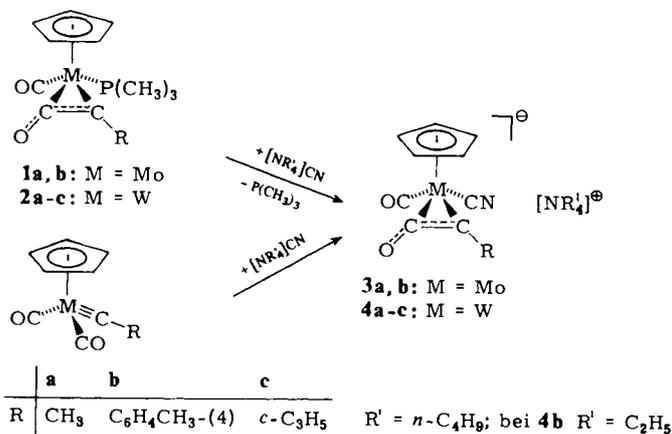
Zur Klärung des unterschiedlichen Verhaltens beim Angriff am Zentralmetall schien es von Interesse, welche Position ein neu eintretender, anionischer Ligand einnehmen würde.

Präparative Ergebnisse

Die Umsetzung von η^2 -Ketenylkomplexen **1a**, **b** und **2a** – **c** mit Tetraalkylammonium-cyaniden in Dichlormethan führt unter Substitution des Trimethylphosphanliganden zu anionischen η^2 -Ketenylkomplexen⁹⁾. Diese sind auch direkt durch Reaktion von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-carbin-Komplexen mit Tetraalkylammonium-cyaniden zugänglich.

Eine vergleichbare Verbindung bildet sich in sehr geringen Ausbeuten bei der Umsetzung von *trans*-Bromo-*cis*-dicarbonyl(phenylcarbin)(1,10-phenanthrolin)wolfram mit Kaliumcyanid¹⁰⁾.

Die Verbindungen **3a**, **b** fallen als tiefviolette, die Wolframvertreter **4a** – **c** als gelbe bzw. rote Feststoffe an, die sich in Dichlormethan oder Aceton gut, in Ether und Pentan hingegen nicht lösen. Die Wolframkomplexe sind sowohl in Substanz als auch in Lösung bei Raumtemperatur stabil, während sich die Molybdänverbindungen ab -10°C allmählich zersetzen.



Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Lösungsspektren der anionischen η^2 -Ketenylvertreter (Tab. 1) zeigen im ν CO-Bereich neben der CN-Absorption bei ca. 2090 cm^{-1} jeweils zwei Banden bei 1870 bzw. 1700 cm^{-1} , welche der Metallcarbonyl- und der Keten-CO-Schwingung zugeordnet werden.

Tab. 1. IR-Absorptionen der Komplexe **3a, b, 4a – c** im ν CO-Bereich in Dichlormethan (cm^{-1})

	3a	3b	4a	4b	4c
ν CN	2090 w	2089 w	2088 w	2087 w	2089 w
ν CO _{Metall}	1875 s	1882 s	1865 s	1875 s	1865 s
ν CO _{Keten}	1725 m	1715 m	1693 m	1680 m	1690 m

Die Ketenylsubstituenten üben hierbei keinen signifikanten Einfluß auf die Lage der IR-Banden aus. Lediglich der Wechsel des Zentralmetalls von Molybdän zu Wolfram erniedrigt die ν CO-Keten-Schwingung um etwa 30 cm^{-1} .

Im Vergleich mit den Ausgangs- η^2 -Ketenylkomplexen sind die Carbonylschwingungen deutlich nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Dies beruht auf einer Zunahme der Ladungsdichte am Metall.

In den Protonenresonanzspektren (Tab. 2) findet man für das Ketenyl-Anion zwei bzw. drei Signale mit den erwarteten Intensitäten und Multiplizitäten. Gegenüber den Ausgangsverbindungen **1a, b** und **2a – c** ist aufgrund der erhöhten Ladungsdichte am Metall eine geringe Abschirmung der Cyclopentadienylprotonen zu verzeichnen.

In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der neuen η^2 -Ketenylverbindungen (Tab. 3) bewirkt die Substitution des Trimethylphosphanliganden durch das Cyanid-Anion nur geringfügige Änderungen in den chemischen Verschiebungen, ausgenommen die deutliche Hochfeldverschiebung für das Signal des terminalen Ketenkohlenstoffatoms. Für dieses läßt sich ebenso wie für den Carbonyl- und den Cyanidliganden eine $^{183}\text{W}\text{-}^{13}\text{C}$ -Kopplung nachweisen, wogegen beim zentralen Ketenkohlenstoffatom keine Wolfram-Kohlenstoff-Wechselwirkung beobachtet werden kann. Dieses unterschiedliche Kopplungsverhalten des Ketenylliganden zeigt sich auch bei den meisten neutralen Homologen^{3,4)}.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CD_2Cl_2 , δ -Werte rel. zu $\text{CDHCl}_2 = 5.40$ ppm; Intensitäten und Multiplizitäten in Klammern

	C_5H_5 (5, s)	R	R'
3a	5.52	3.07 (3, s)	3.47 – 3.08; 1.93 – 0.80 (36, m)
3b	5.54	7.43 (4, m) 2.33 (3, s)	3.40 – 2.88; 1.76 – 0.68 (36, m)
4a	5.57	2.80 (3, s)	3.50 – 3.07; 1.97 – 0.80 (36, m)
4b	5.70	7.50 (4, m) 2.37 (3, s)	3.17 (8, qu); 1.23 (12, t)
4c	5.60	3.30 – 0.50 (41, m) nicht eindeutig zuzuordnen	

Tab. 3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **3b**, **4a**, **4b** in CD_2Cl_2 bei -20°C . Chemische Verschiebungen rel. zu $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$ ppm, ^{183}W - ^{13}C -Kopplungskonstanten (Hz) in Klammern

	M – CO	Keten-CO	Keten-C	CN	C_5H_5	R	R'
3b	239.4	206.9	202.8	146.6	94.3	138.0; 137.1; 129.7; 126.3; 21.7	58.7; 24.0; 20.0; 14.0
4a	231.6 (170.9)	201.5	188.8 (63.3)	142.2	92.8	23.3	58.6; 24.0; 20.0; 13.9
4b	230.9 (167.8)	202.7	182.9 (70.0)	141.5 (168.5)	92.8	137.8; 137.4; 130.0; 126.6; 21.3	51.9; 7.2

Die Substitution eines Trimethylphosphanliganden in neutralen η^2 -Ketenylkomplexen durch das Cyanid-Ion ist ein seltener Reaktionsvorgang dieser Substanzklasse, der bisher nur beim Austausch von Triphenyl- gegen Trimethylphosphan beobachtet wurde¹¹⁾. Gleichzeitig ermöglicht er die Darstellung anionischer η^2 -Ketenylvertreter in hohen Ausbeuten. Ohne eine Röntgenstrukturanalyse bleibt dabei aber offen, welche Stellung der Cyanidligand bezüglich des terminalen Ketenkohlenstoffs einnimmt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn M. Barth und Fräulein U. Graf für die Durchführung der Elementaranalysen.

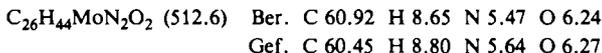
Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 283 B, LiF-Optik. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol PMX 60. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Jeol FX 90-Q.

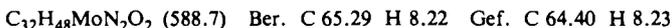
Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Argonatmosphäre mit getrockneten (Na/K-Legierung, P_4O_{10}) und argongesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

a) *Tetrabutylammonium-[carbonylcyanocyclopentadienyl](η^2 -methylketenyl)molybdat* (**3a**): Eine Lösung von 0.32 g (1.0 mmol) **1a** in 10 ml Dichlormethan versetzt man bei -78°C mit 0.26 g (1 mmol) Tetrabutylammonium-cyanid. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch auf -30°C kommen, wobei die Lösung tief braunviolett wird, rührt 2 h bei dieser Temp. und fällt dann das Rohprodukt mit Ether/Pentan aus. Umkristallisieren aus Dichlormethan ergibt ein vio-

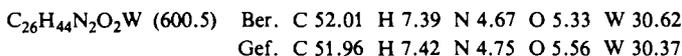
lettbraunes Kristallpulver, das man 10 h bei -30°C i. Hochvak. trocknet. Ausb. 0.37 g (73%, bez. auf **1a**).



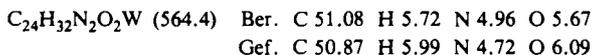
b) *Tetrabutylammonium-[carbonylciano(η^5 -cyclopentadienyl)](η^2 -(4-methylphenyl)ketenyl)-molybdat* (**3b**): Analog a) erhält man bei der Umsetzung von 0.20 g (0.50 mmol) **1b** mit 0.13 g (0.5 mmol) Tetrabutylammonium-cyanid ein tief violettes Kristallpulver. Ausb. 0.22 g (79%, bez. auf **1b**).



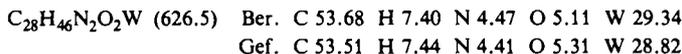
c) *Tetrabutylammonium-[carbonylciano(η^5 -cyclopentadienyl)](η^2 -methylketenyl)wolframat* (**4a**): Eine Lösung von 2.04 g (5.0 mmol) **2a** in 20 ml Dichlormethan versetzt man bei Trockeneis-Temp. mit der äquivalenten Menge Tetrabutylammonium-cyanid (1.34 g). Anschließend läßt man auf Raumtemp. kommen, wobei die Farbe der Lösung von Gelb nach Orangerot umschlägt, fällt das Rohprodukt mit Ether/Pentan, wäscht mehrmals mit Pentan und kristallisiert aus Dichlormethan um. Das orangefarbene Kristallpulver wird 5 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 2.61 g (87%, bez. auf **2a**).



d) *Tetraethylammonium-[carbonylciano(η^5 -cyclopentadienyl)](η^2 -(4-methylphenyl)ketenyl)-wolframat* (**4b**): Wie unter c) beschrieben werden 1.21 g (2.5 mmol) **2b** mit 0.39 g (2.5 mmol) Tetraethylammonium-cyanid umgesetzt. Analoge Aufarbeitung ergibt ein rotes Pulver, Ausb. 1.16 g (82%, bez. auf **2b**).



e) *Tetrabutylammonium-[carbonylciano(η^5 -cyclopentadienyl)](η^2 -cyclopropylketenyl)wolframat* (**4c**): Analog c) setzt man 0.56 g (1.3 mmol) **2c** mit 0.35 g (1.3 mmol) Tetrabutylammonium-cyanid um und erhält ein orangefarbenes Pulver. Ausb. 0.74 g (91%, bez. auf **2c**).



- 1) XXI. Mittel.: F. R. Kreißl, M. Wolfgruber und W. J. Sieber, *Organometallics*, im Erscheinen.
- 2) F. R. Kreißl, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.* **89**, 110 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 102 (1977).
- 3) F. R. Kreißl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Chem. Ber.* **110**, 3782 (1977).
- 4) W. Uedelhoven, K. Eberl und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **112**, 3376 (1979).
- 5) W. Sieber, Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1982.
- 6) F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. Sieber und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **252**, C39 (1983).
- 7) F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. Sieber und H. G. Alt, *Angew. Chem.* **95**, 159 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 149 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 148.
- 8) K. Eberl, W. Uedelhoven, H. H. Karsch und F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **113**, 3377 (1980).
- 9) W. J. Sieber, K. Eberl, M. Wolfgruber und F. R. Kreißl, *Z. Naturforsch., Teil B* **38**, 1159 (1983).
- 10) E. O. Fischer, A. C. Filippou, H. G. Alt und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **254**, C21 (1983).
- 11) K. Eberl und F. R. Kreißl, unveröffentlichte Ergebnisse.

[344/83]