

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALLKETEN-VERBINDUNGEN

XV*. EIN NEUARTIGER WOLFRAM-PHOSPHOR-KOHLLENSTOFF-RING SYNTHESE UND STRUKTUR VON [1-CARBONYL-1- η^5 -CYCLOPENTADI- ENYL-1-TRIMETHYLPHOSPHINWOLFRAMA-2,2-DIMETHYLPHOSPHA-3- METHYL-BICYCLO-[1.1.0]BUTAN-4-ON]CHLORID

FRITZ R. KREISSL*, MATHIAS WOLFGRUBER, WERNER SIEBER und
 KLAUS ACKERMANN

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 16. Mai 1983)

Summary

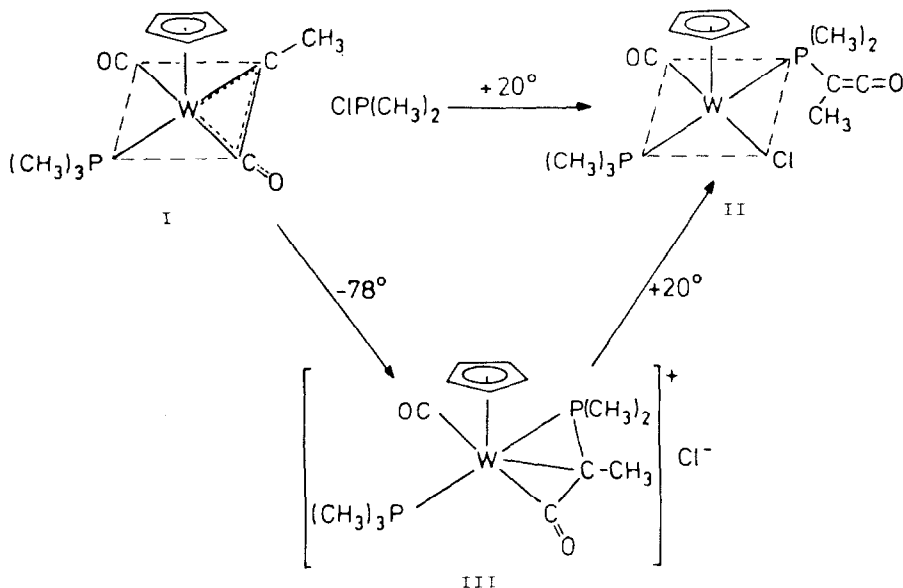
The reaction of η^2 -ketenyl complexes to yield tungsten-coordinated phosphanyl ketenes proceeds via isolable intermediates with a metallaphosphabicyclobutanone structure. Spectroscopic data and the X-ray analysis are reported.

Die Erzeugung und Stabilisierung von Phosphanyl- und Arsanylketenen in der Koordinationssphäre von Wolfram gelingt durch Umsetzung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -ketenyl)trimethylphosphinwolfram mit halogenierten Phosphinen bzw. Arsinen [2,3].

Die Umwandlung von I in II verläuft über eine bei -78°C isolierbare Zwischenstufe III. Der gelbe, diamagnetische Komplex III löst sich gut in Dichlormethan und erweist sich als sehr temperatur- und sauerstoffempfindlich. Seine Zusammensetzung und Struktur wurden durch Elementaranalyse, Infrarot-, Proton-, ^{13}C - und Phosphor-NMR-Spektren sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Das Infrarotspektrum von III zeigt in Dichlormethan zwei $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen, eine für die Metallcarbonyl- (1958 cm^{-1}) und eine für die Ring-Carbonylgruppe (1696 cm^{-1}). Erste Hinweise auf eine bicyclische Anordnung enthalten das ^{13}C - und das ^{31}P -NMR-Spektrum (in CD_2Cl_2). Die starke paramagnetische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms ($\delta\ 223.3\text{ ppm}$, dd, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})\ 9.8$ bzw. 7.8 Hz) und die beträchtliche Abschirmung des zweiten Kohlenstoffatoms im bi-

*XIV: Mitteilung siehe Ref. 1.



cyclischen System (δ 0.2 ppm, dd, $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ 23.4 bzw. 4.9 Hz, $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ 22.5 Hz) lassen sich zusammen mit den zugehörigen Phosphor-Kohlenstoff- und Wolfram-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten sehr gut mit der Struktur III vereinbaren. Zusätzlich enthält das Phosphor-Kernresonanzspektrum ($\text{P}(\text{CH}_3)_3$: δ -24.2 ppm, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 6.1 Hz, $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ 258.9 Hz; $\text{P}(\text{CH}_3)_2$: δ -55.5 ppm, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ 6.1 Hz, $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ 194.1 Hz) wichtige Hinweise auf einen Wolfram-Phosphor-Kohlenstoff-Dreiring. Die chemische Verschiebung von δ -55.5 ppm für den $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Phosphor liegt in dem Bereich, der für Phosphoratome in kleinen Metalla-Phosphor-Kohlenstoff-Ringen charakteristisch [4,5] ist.

Die Struktur von III wurde nach der konventionellen Patterson und Fourier Technik [6] gelöst (Fig. 1).

Wenn auch bereits verschiedene Beispiele für Metalla-Phosphor-Kohlenstoff-Dreiringe, mit den Metallen Mangan [7], Eisen [5,8], Kobalt [8], Tantal [9], Wolfram [10], Platin [11] und Iridium [12], in der Literatur beschrieben sind, so ist der kationische Komplex III der erste Vertreter mit einem dreigliedrigen Wolfram-Phosphor-Kohlenstoff-Ring, an welchen ein zweiter Wolfram-Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreiring anschliesst. In diesem bicyclischen System spannen die W-P-C- und die W-C-C-Ebene einen Winkel von 118.6° auf.

Der W-P(2)-Abstand (2.396(3) Å), die W-C(8)- (2.126(10) Å) und die C(7)-C(8)-Bindungslänge (1.440(15) Å) sind etwas kürzer als die Summe der entsprechenden Einfachbindungsradien. Hingegen sind der W-C(7)- (2.364(11) Å) und der C(8)-O(2)-Abstand (1.213(12) Å) als Wolfram-Kohlenstoff-Einfach- bzw. als Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung anzusehen.

Im Hinblick auf den ionischen Komplex III erscheinen zwei Punkte bemerkenswert, einmal die Addition-Umlagerung bei der Reaktion des η^2 -Ketenylkomplexes mit Dimethylchlorphosphin und zum anderen die Bildung eines dreigliedrigen Wolfram-Phosphor-Kohlenstoff-Ringes, welcher an den ursprünglichen

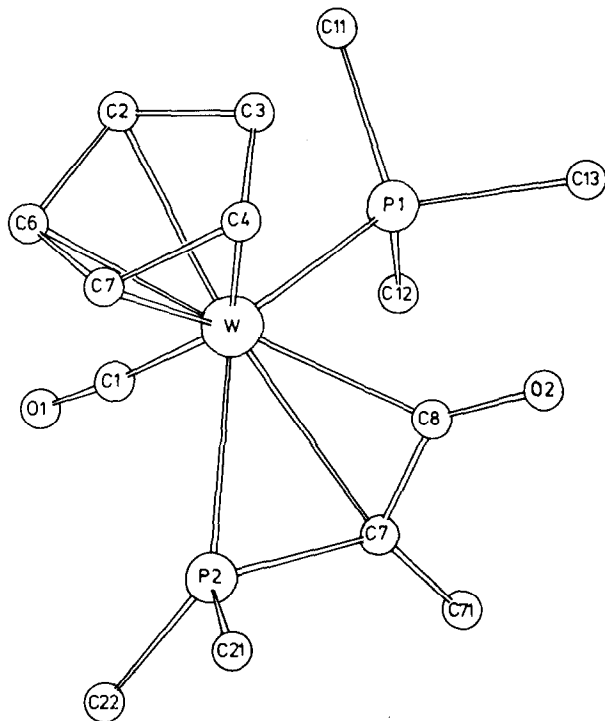


Fig. 1. Kation von III; die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen.

Wolfram-Kohlenstoff-Dreiring in I ankondensiert vorliegt. Aus einer anderen Betrachtungsweise lässt sich der neue Ligand in III auch als ein η^3 -Phosphanylketen auffassen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln (Na/K, P_4O_{10}) und in Argonatmosphäre durchgeführt.

[1-Carbonyl-1- η^5 -cyclopentadienyl-1-trimethylphosphinwolframa-2,2-dimethylphospha-3-methyl-bicyclo-[1.1.0]butan-4-on]chlorid (III). Zu 0.9 g (2.2 mmol) von I gibt man bei -78°C in Dichlormethan 0.2 ml Chlordimethylphosphin, wobei die Farbe rasch von Dunkelrot nach Orange umschlägt. Reinigung durch mehrmaliges Umfällen aus Dichlormethan/Diethylether/Pentan und Trocknen im Hochvakuum bei -20°C ergibt III als gelbes Pulver. Ausbeute: 1.0 g (91% bez. auf I). Gef.: C, 33.66; H, 4.76. $C_{14}H_{23}ClP_2O_2W$ (504.6) ber.: C, 33.33; H, 4.59%.

Literatur

- 1 F.R. Kreissl, W. Sieber und M. Wolfgruber, *Angew. Chem.*, im Erscheinen.
- 2 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber, W. Sieber und H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 159, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 22 (1983) 149.
- 3 M. Wolfgruber, W. Sieber und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 4 P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 229.

- 5 J.W. Rathke und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3272.
- 6 Synthex-P2₁: monoklin, $P2_1/c$; a 15.447(3), b 10.908(3), c 17.603(4) Å, β 106.08(2)°, 4918 unabhängige Reflexe, $R = 0.046$.
- 7 E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2465.
- 8 H.H. Karsch, H.F. Klein und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 630, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 14 (1975) 637.
- 9 F.A. Cotton, L.R. Falvello und R.C. Najjar, *Organometallics*, 1 (1982) 1640.
- 10 E.O. Fischer, R. Reitmeier und K. Ackermann, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 419.
- 11 S. Bresandola, N. Bresciani-Pahor und B. Longato, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 73.
- 12 S. Al-Jibori, C. Crocker, W.S. McDonald und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 1572.