

*Journal of Organometallic Chemistry*, 268 (1984) 235–245  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

**DARSTELLUNG YLIDISCHER METALLACYCLOPROPANKOMPLEXE  
DURCH RINGVERKLEINERUNG METALLACYCLISCHER  
VINYLKETONKOMPLEXE.  
MOLEKÜLSTRUKTUR VON  $C_5H_5W(CO)_2[(PMe_3)HC-CH(COMe)]$**

H.G. ALT\*

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth  
(Bundesrepublik Deutschland)*

und U. THEWALT \*

*Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching  
(Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 15. Februar 1984)

**Summary**

The addition of trimethylphosphane to five-membered metallacyclic vinylketone complexes of the type  $ArM(CO)_2(HC=CH-COR)$  (I) ( $Ar = \eta^5$ -aromatic ring system:  $C_5H_5$ ,  $C_5H_4Me$ ,  $C_5Me_5$ ;  $R = Me$ ,  $Et$ ,  $n-Bu$ ;  $M = Mo$ ,  $W$ ) in pentane solution results in the formation of the ylidic metallacyclopropane complexes  $ArM(CO)_2[(PMe_3)HC-CH(COR)]$  (II). In these 1:1 adducts the three-membered ring is stabilized by an electron-donating phosphonium and an electron-attracting acyl substituent. The negative charge in the ylidic complexes II is localized on the central metal providing it with Lewis base properties. An extraordinary high electron density can be observed on the metal of the derivative  $C_5H_5W(CO)(PMe_3)[(PMe_3)HC-CH(COMe)]$  (III) which is formed by a 1:2 addition of  $C_5H_5W(CO)(C_2H_5)(COMe)$  and  $PMe_3$ . The metallacyclopropane complexes II and III are characterized by IR,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR,  $^{31}P$  NMR and mass spectroscopy. For  $C_5H_5W(CO)_2[(PMe_3)HC-CH(COMe)]$ , the results of an X-ray structure determination are presented.

**Zusammenfassung**

Die Addition von Trimethylphosphan an fünfgliedrige metallacyclische Vinylketonkomplexe des Typs  $ArM(CO)_2(HC=CH-COR)$  (I) ( $Ar = \eta^5$ -gebundener Aromat:

\* Permanente Adresse: Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm.

$C_5H_5$ ,  $C_5H_4Me$ ,  $C_5Me_5$ ;  $R = Me$ ,  $Et$ ,  $n-Bu$ ;  $M = Mo$ ,  $W$ ) führt in Pentanlösung unter Ringverkleinerung zu ylidischen Metallacyclopropankomplexen des Typs  $ArM(CO)_2[(PMe_3)HC-CH(COR)]$  (II). In diesen 1:1-Addukten wird der Metallacyclopropanring durch einen elektronenschiebenden Phosphonium- und einen elektronenziehenden Acylsubstituenten stabilisiert. Die negative Ladung im Ylidkomplex ist am Zentralmetall lokalisiert, wodurch das Zentralmetall Lewis-Basecharakter erhält. Auf eine besonders hohe Elektronendichte am Metall kann bei dem Derivat  $C_5H_5W(CO)(PMe_3)[(PMe_3)HC-CH(COMe)]$  (III) geschlossen werden, das durch 1:2-Addition aus  $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)(COMe)$  und  $PMe_3$  zugänglich ist. Die Metallacyclopropankomplexe II und III werden durch IR-,  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR- und Massenspektroskopie charakterisiert. Von  $C_5H_5W(CO)_2[(PMe_3)HC-CH(COMe)]$  liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor.

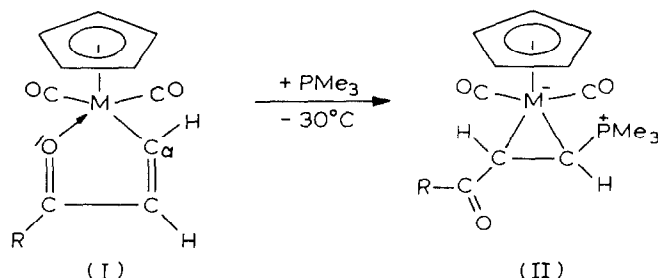
## Einleitung

Die photoinduzierte Umsetzung der Alkylkomplexe  $ArM(CO)_3R$  ( $Ar = \eta^5$ -gebundener Aromat:  $C_5H_5$ ,  $C_5H_4Me$ ,  $C_5Me_5$ ;  $R = Me$ ,  $Et$ ,  $n-Pr$ ,  $n-Bu$ ;  $M = Mo$ ,  $W$ ) mit Acetylenen  $R^1C\equiv CR^2$  ( $R^1$ ,  $R^2 = H$ ,  $Me$ ,  $Ph$ ) führt über Acetylenkomplexe zu fünfgliedrigen metallacyclischen Alkenylketonkomplexen des Typs  $ArM(CO)_2(R^1C=CR^2-COR)$  [1-5]. Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-spektroskopischen Daten dieser Komplexe lassen erkennen, dass das  $C_\alpha$ -Atom im Metallacyclus elektrophil ist. Vorläufige Ergebnisse [6] bestätigen, dass ein Basenangriff an  $C_\alpha$  stattfinden kann. In dieser Arbeit wird über die Reaktivität der Vinylketonkomplexe  $ArM(CO)_2(HC=CH-COR)$  (I) gegenüber Trimethylphosphan berichtet.

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthese und spektroskopische Charakterisierung

Die metallacyclischen Vinylketonkomplexe  $ArM(CO)_2(HC=CH-COR)$  (I) ( $M = Mo$ ,  $W$ ;  $R = Me$ ,  $Et$ ,  $n-Bu$ ) addieren in Pentanlösung bei  $-30^\circ C$  Trimethylphosphan im Verhältnis 1/1, wobei nahezu quantitativ Metallacyclopropanverbindungen (II) entstehen:



Diese Reaktion verläuft langsam (in einer Woche ca. 5% Umsatz), wenn  $C_\alpha$  am Metallacyclus einen Methylsubstituenten trägt. Einfach oder fünffach methylsubstituierte Cyclopentadienyllderivate des Typs I [7] liefern analoge Produkte. Die IR-

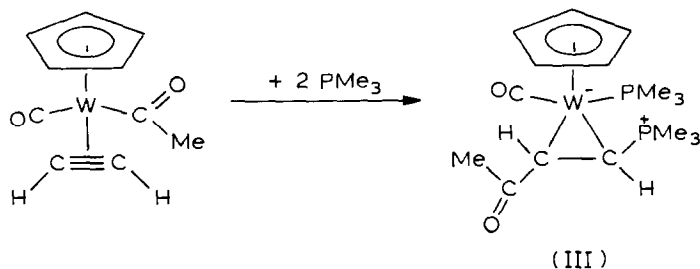
sowie die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren stehen mit der Vorstellung in Einklang, dass es sich bei II um Metallacyclopropanverbindungen handelt, die verzerrt tetragonal-pyramidal gebaut sind. Im IR-Spektrum weisen zwei gleich intensive  $\nu(\text{CO})$ -Banden ( $1760\text{--}1886\text{ cm}^{-1}$ , in THF) bei relativ niedriger Energie darauf hin, dass die beiden terminalen Carbonylliganden *cis*-ständig zueinander stehen und an ein Metall koordiniert sind, das eine hohe Elektronendichte aufweist. Eine schwächer ausgeprägte Bande um  $1630\text{ cm}^{-1}$  (in THF) kann auf die  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung des Acylsubstituenten zurückgeführt werden.

Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale in den Metallacyclopropankomplexen II lässt sich zweifelsfrei aufgrund der P–H- und P–C-Kopplungen treffen. Das  $^{31}\text{P}$ -entkoppelte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt ein AB-System für die beiden Dreiringwasserstoffatome mit einer entsprechenden  $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplung (8–9 Hz). Die Beobachtung von zwei  $^1J(\text{W},\text{C})$ -Kopplungen für die beiden Dreiringkohlenstoffatome in den W-Derivaten von II (ca. 20–40 Hz) bestätigt, dass beide C-Atome direkt an das Metall  $\sigma$ -gebunden sind. Im gleichen Sinne ist das Auftreten von  $^2J(\text{W},\text{H})$ -Kopplungen (3–5 Hz) zu werten. Die  $^1J(\text{C},\text{H})$ -Kopplungen (143–146 Hz) der beiden Metallacyclopropankohlenstoffatome kommen der  $^1J(\text{C},\text{H})$ -Kopplung im freien Cyclopropan (162 Hz) sehr nahe [8,9], und sind gut vergleichbar mit den  $^1J(\text{C},\text{H})$ -Kopplungen des  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Liganden in den Komplexen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoC}_2\text{H}_4$  (153 Hz) [10] und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$  (150 und 155 Hz) [11], die als Metallacyclopropanerivate angesehen werden. Die beiden terminalen CO-Liganden in II lassen sich an zwei Signalen erkennen, von denen eines — vermutlich das des zum Phosphoniumsubstituenten mehr *trans*-ständigen CO-Liganden — eine schwach ausgebildete  $^3J(\text{P},\text{C})$ -Kopplung (ca. 9 Hz) aufweist. Die Methylcyclopentadienylkomplexe des Typs II zeigen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für alle vier aromatischen Ringwasserstoffatome bzw. alle fünf Ringkohlenstoffatome unterschiedliche Signale. Dies erklärt sich dadurch, dass der  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ -Ring durch die Koordination an das Komplexfragment chiral wird. Die analogen  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Derivate ergeben jeweils nur ein einziges Signal für die fünf Methyl- bzw. Ringkohlenstoffatome.

Die Reaktion von I mit  $\text{PMe}_3$  verläuft unter Öffnung der Metall–Sauerstoffbindung und Knüpfung einer neuen Metall–Kohlenstoffbindung über  $\text{C}_\beta$  und führt zu einem neuen Typ von Ylidkomplexen (vgl. [12]). Dieser Reaktionsschritt ist aussergewöhnlich, weil sonst bei den schwereren Homologen einer Übergangsmetall-Nebengruppe die Affinität des Sauerstoffs zum Metall über die des Kohlenstoffs dominiert.


Der Lewis-Basecharakter des Zentralmetalls in II kann noch gesteigert werden, wenn ein terminaler CO-Ligand durch  $\text{PMe}_3$  substituiert wird. Die Darstellung derartiger Komplexe gelingt, wenn Acetylen-Acylkomplexe des Typs  $\text{ArM}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{COR}$  mit überschüssigem  $\text{PMe}_3$  umgesetzt werden [13].

Z.B.



(Fortsetzung s. S 241)

TABELLE 1  
 IR-, <sup>1</sup>H-NMR- UND MASSENSPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE II UND III

| Komplex  | IR<br>$\nu(\text{CO})^a$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | <sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup> |  | $\delta(\text{C}-\text{R})$<br> | $\delta(\text{PMe}_3)$<br>[ $J(\text{P,H})$ in Hz] | MS<br>$m/z$ [bez.<br>auf <sup>98</sup> Mo<br>bzw. <sup>184</sup> W] | Fp ( $^{\circ}\text{C}$ )<br>[Zers.]<br>(u Argon) |
|--|---|---------------------------------|--|--|--|---|---|
|  |   | $\delta(\eta^5\text{-Ar})$      | $\delta(\text{HC}-\text{CH})$  |  |  |   |   |
| $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2[(\text{PMe}_3)\text{HC}-\text{CH}(\text{COMe})]$   | 1886, 1779; 1628                              | 4.97                            | 2.44(d,d)/n.e.<br>[12.9 <sup>c</sup> /[3.5] <sup>e</sup>   | 2.21   | 1.59(d) [12.9]                                     | 362   | 45  |
| $\text{C}_5\text{H}_4\text{MeMo}(\text{CO})_2[(\text{PMe}_3)\text{HC}-\text{CH}(\text{COMe})]$ | 1885, 1778; 1628                              | 4.77(m)<br>4.71(m)<br>2.20      | 2.37(d,d)/n.e.<br>[12.9] <sup>c</sup> /[9.0] <sup>e</sup>  | 2.01   | 1.58(d) [12.9]                                     | 376   | 120   |
| $\text{C}_3\text{Me}_5\text{Mo}(\text{CO})_2[(\text{PMe}_3)\text{HC}-\text{CH}(\text{COMe})]$  | 1882, 1766; 1620                              | 1.75                            | 2.44(d,d)/0.92(d,d)<br>[12.6] <sup>c</sup> /[8.9] <sup>d</sup><br>[8.9] <sup>e</sup>               | 2.00   | 1.55(d) [12.8]                                     | 432   | 170   |
| $\text{C}_3\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2[(\text{PMe}_3)\text{HC}-\text{CH}(\text{COMe})]$    | 1880, 1776; 1635                              | 5.08                            | 2.49(d,d)/2.01(d,d) <sup>f</sup><br>[12.3] <sup>c</sup> /[17.6] <sup>d</sup><br>[8.3] <sup>e</sup> | 2.14   | 1.56(d) [12.8]                                     | 450   | [178]   |


|  |                  |                               |  |                                     |                            |     |       |
|--|------------------|-------------------------------|--|-------------------------------------|----------------------------|-----|-------|
| $C_3H_5\overline{W}(CO)_2[(PMe_3)HC-CH(COEt)]$     | 1882, 1775; 1635 | 5.07                          | 2.45(d,d)/2.03(d,d)<br>[12.5] <sup>c</sup> /[8.9] <sup>d</sup><br>[7.7] <sup>e</sup> | 2.55(q)/1.06(t)<br>7.4 <sup>e</sup> | 1.57(d) [12.9]             | 464 | 134   |
| $C_3H_5\overline{W}(CO)_2[(PMe_3)HC-CH(CO-n-Bu)]$  | 1878, 1770; 1628 | 5.07                          | 2.43(d,d)/2.03(d,d)<br>[12.7] <sup>c</sup> /[7.7] <sup>d</sup><br>[8.3] <sup>e</sup> | 2.45(m), 2.12<br>1.30(m), 0.94(m)   | 1.57(d) [12.9]             | 492 | 149   |
| $C_3H_4Me\overline{W}(CO)_2[(PMe_3)HC-CH(COMe)]$   | 1882, 1775; 1635 | 4.94(m),<br>4.90(m)<br>2.13   | 2.50(d,d)/1.81(d,d)<br>[12.3] <sup>c</sup> /[8.0] <sup>d</sup><br>[8.3] <sup>e</sup> | 2.13                                | 1.57(d) [12.8]             | 464 | 161   |
| $C_3Me_5\overline{W}(CO)_2[(PMe_3)HC-CH(COMe)]$    | 1876, 1760; 1624 | 1.84                          | 2.52(d,d)/0.87(d,d)<br>[12.3] <sup>c</sup> /[8.3] <sup>d</sup><br>[8.9] <sup>e</sup> | 1.94                                | 1.54(d) [12.7]             | 520 | 159   |
| $C_3H_5\overline{W}(CO)(PMe_3)(PMe_3)HC-CH(COMe)]$ | 1703; 1612       | 4.83(d)<br>[1.7] <sup>c</sup> | 2.16(m)/2.03(m)<br>[6.8] <sup>e</sup>  | 1.83                                | 1.59(d) [12.7]             | 498 | [125] |
|  |                  |                               |  |                                     | 1.51(d) [8.4] <sup>h</sup> |     |       |

<sup>a</sup> IN THF-Lösung. <sup>b</sup> In  $CD_2Cl_2$ -Lösung, bei  $-20^\circ C$ ;  $\delta$ -Werte in ppm. <sup>c</sup>  $^3J(P,H)$  in Hz. <sup>d</sup>  $^2J(P,H)$  in Hz. <sup>e</sup>  $^3J(H,H)$  in Hz. <sup>f</sup>  $^2J(W,H)$  in Hz. <sup>g</sup>  $^2J(W,H)$  3.2 Hz. <sup>h</sup>  $^2J(W,H)$  4.5 Hz.

<sup>h</sup>  $^2J(W,H)$  2.3 Hz., n.e. = nicht eindeutig, d = Dublett, m = Multiplett.

TABELLE 2

<sup>13</sup>C-NMR UND <sup>31</sup>P-NMR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE II UND III

| Komplex   | <sup>13</sup> C-NMR <sup>a</sup>           |   | <sup>31</sup> P-NMR <sup>b</sup>                                       |  |  |   |                                   |
|---|--|---|--|--|--|---|-----------------------------------|
|   | δ(η <sup>2</sup> -Ar)                      | δ(M-CO)<br>[ <sup>1</sup> J(P,C) in Hz] | δ(M-C-P)   | δ(M-C)   | δ(PMe <sub>3</sub> )<br>[ <sup>3</sup> J(P,C) in Hz] | δ(C-R)<br><br>[ <sup>3</sup> J(P,C) in Hz] | δ(PMe <sub>3</sub> )              |
| C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Mo(CO) <sub>2</sub> [(PMe <sub>3</sub> )HC-CH(COMe)]      | 92.9                                       | 252.3(d) [9.4]<br>249.8                 | 12.0(d) [76.6] <sup>c</sup><br>[147.0] <sup>d</sup>                    | 39.5 [157.3] <sup>d</sup>                        | 11.8(d) [59.0]                                       | 205.6(d) [6.0]<br>28.8  | 28.4                              |
| C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> MeMo(CO) <sub>2</sub> [(PMe <sub>3</sub> )HC-CH(COMe)]    | 108.2 / 95.6, 93.3 /<br>93.1 / 90.8 / 14.7 | 252.8(d) [9.4]<br>250.3 [2.6]           | 13.9(d) [76.1] <sup>c</sup><br>[151.3] <sup>d</sup>                    | 40.1 [154.7] <sup>d</sup>                        | 11.9(d) [58.1]                                       | 205.6(d) [6.8]<br>28.8  | 27.7                              |
| C <sub>5</sub> Me <sub>3</sub> Mo(CO) <sub>2</sub> [(PMe <sub>3</sub> )HC-CH(COMe)]     | 101.9 / 10.3                               | 252.9(d) [9.4]<br>251.7                 | 18.3(d) [74.4] <sup>c</sup>  | 43.7   | 12.3(d) [59.0]                                       | 201.1(d) [6.0]<br>28.3  | 27.2                              |
| C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>2</sub> [(PMe <sub>3</sub> )HC-CH(COMe)]       | 91.8                                       | 244.1(d) [9.4]<br>241.6                 | 2.4(d) [74.4] <sup>c</sup><br>[130.0] <sup>d</sup> [37.6] <sup>c</sup> | 30.2 [155.6] <sup>d</sup><br>[18.8] <sup>c</sup> | 11.7(d) [58.1]                                       | 206.5(d) [4.3]<br>29.0 [126.0] <sup>d</sup>   | 28.6                              |
| C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>2</sub> [(PMe <sub>3</sub> )HC-CH(COEt)]       | 91.6                                       | 244.2(d) [8.5]<br>241.9                 | 2.1(d) [75.2] <sup>c</sup><br>[130.4] <sup>d</sup> [37.6] <sup>c</sup> | 28.8 [155.6] <sup>d</sup><br>[18.8] <sup>c</sup> | 11.7(d) [58.1]                                       | 210.2(d) [4.3]<br>10.1 / 34.8   | 28.8                              |
| C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> W(CO) <sub>2</sub> [(PMe <sub>3</sub> )HC-CH(CO-n-Bu)]    | 91.7                                       | 244.1(d) [9.4]<br>241.8                 | 2.4(d) [74.4] <sup>c</sup><br>[154.0] <sup>d</sup> [39.3] <sup>c</sup> | 29.3 [156.4] <sup>d</sup><br>[18.8] <sup>c</sup> | 11.8(d) [59.0]                                       | 209.9(d) [5.0]<br>41.9 / 28.3 /<br>23.0 / 14.0  | 28.6                              |
| C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> MeW(CO) <sub>2</sub> [(PMe <sub>3</sub> )HC-CH(COMe)]     | 106.9 / 94.8 / 92.0,<br>91.9 / 89.9 / 14.8 | 244.7(d) [9.4]<br>242.5                 | 4.8(d) [74.3] <sup>c</sup><br>[39.3] <sup>c</sup>                      | 31.0<br>[18.8] <sup>c</sup>                      | 11.8(d) [58.1]                                       | 206.4(d) [5.1]<br>29.0  | 28.1                              |
| C <sub>5</sub> Me <sub>3</sub> W(CO) <sub>2</sub> [(PMe <sub>3</sub> )HC-CH(COMe)]      | 100.8 / 10.3                               | 245.2 [6.0]<br>244.7                    | 9.5(d) [72.7] <sup>c</sup><br>[152.1] <sup>d</sup> [36.0] <sup>c</sup> | 35.0 [153.9] <sup>d</sup><br>[17.1] <sup>c</sup> | 11.7(d) [59.0]                                       | 203.0(d) [4.3]<br>28.5  | 27.8                              |
| C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> W(CO)K(PMe <sub>3</sub> )[(PMe <sub>3</sub> )HC-CH(COMe)] | 88.0                                       | 238.2(d,d) [8.6]                        | 8.1(d) [69.6] <sup>c</sup><br>[142.8] <sup>d</sup> [43.9] <sup>c</sup> | 37.8 [155.0] <sup>d</sup><br>[18.0] <sup>c</sup> | 12.5(d) [58.6]<br>21.0(d) [30.5]                     | 205.8(d) [3.6]<br>22.6 [128.7] <sup>d</sup>   | 24.9<br>-8.5 [358.9] <sup>f</sup> |

<sup>a</sup> In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, bei -20°C, δ-Werte in ppm. <sup>b</sup> In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, bei -20°C, δ-Werte in ppm. <sup>c</sup> J(P,C) in Hz. <sup>d</sup> J(C,H) in Hz. <sup>e</sup> J(W,C) in Hz. <sup>f</sup> J(W,P) in Hz.

Wir hatten früher aufgrund der niedrigen  $\nu(\text{CO})$ -Bande im IR-Spektrum (1703  $\text{cm}^{-1}$ , in THF) und fehlender eindeutiger  $^{13}\text{C}$ -NMR-Befunde für III irrtümlich einen metallacyclischen Sechsring angenommen [13]. Die Konstitution von III erklärt sich jetzt eindeutig aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum: Der terminale CO-Ligand gibt sich als Doppeldublett bei  $\delta$  238.2 ppm (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , bei  $-20^\circ\text{C}$ ) zu erkennen, die beiden metallacyclischen Kohlenstoffatome sind ähnlich stark entschirmt wie diejenigen im Komplexotyp II, und als Indiz für die direkte Bindung an das Metall sprechen zwei  $^1J(\text{W,C})$ -Kopplungen (18.0 bzw. 43.9 Hz), die in der erwarteten Grössenordnung liegen. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren findet man für den ylidischen Phosphor der Komplexe II und III wesentlich stärker entschirmte Signale als bei Trimethylphosphanliganden. Darüber hinaus bietet bei den W-Derivaten die  $^1J(\text{W,P})$ -Kopplung eine sichere Unterscheidung zwischen den beiden  $\text{PMe}_3$ -Molekülen. Schliesslich erkennt man auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum den Phosphoniumsubstituenten an seiner  $^1J(\text{P,H})$ -Kopplung (ca. 12.8 Hz), die deutlich grösser ist (vgl. [14,15]) als im  $\text{PMe}_3$ -Liganden (ca. 8.4 Hz).

Nur stark basische Phosphane, wie  $\text{PMe}_3$  oder  $\text{PEt}_3$ , lassen sich an I addieren; Triphenylphosphan oder Trimethylphosphit verhalten sich inert.

$\text{HCl}$ -Gas reagiert in Methylenechlorid augenblicklich mit den Komplexen II, wobei dunkelrote Lösungen entstehen. Die Reaktionsprodukte wurden bisher noch nicht aufgeklärt.

*Festkörperstruktur von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2[(\text{PMe}_3)\text{HC}-\text{CH}(\text{COMe})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$*

Der Strukturvorschlag für die Metallacyclopropankomplexe II und III, der sich insbesondere auf die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Befunde der W-Derivate stützt, konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse des Komplexes  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2[(\text{PMe}_3)\text{HC}-\text{CH}(\text{COMe})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  bestätigt werden. Kristalle dieser Verbindung werden beim Umkristallisieren des lösungsmittelfreien Komplexes aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten. Wichtige Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Im Festkörper liegt das Molekül  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2[(\text{PMe}_3)\text{HC}-\text{CH}(\text{COMe})]$  als verzerrte tetragonale Pyramide vor, auf deren Spitze der  $\pi$ -gebundene Cyclopentadienylligand zu liegen kommt (vgl. Fig. 1).

Von besonderem Interesse ist das Vorliegen eines Metallacyclopropanrings, nachdem bisher nur Molekülstrukturen von Olefinkomplexen bekannt sind, in denen aufgrund der beobachteten Atomabstände eine metallacyclische Grenzstruktur angenommen wurde. Die Abstände  $\text{W}-\text{C}(3)$  und  $\text{W}-\text{C}(4)$  liegen mit 2.206(9) bzw. 2.279(9) Å sehr gut in dem Bereich, der für  $\text{W}-\text{C}$ -Einfachbindungen in Betracht kommt. Den signifikant grossen Unterschied der beiden Werte führen wir auf die unterschiedlichen Einflüsse der  $\text{PMe}_3$ - und  $\text{COMe}$ -Substituenten an  $\text{C}(3)$  bzw.  $\text{C}(4)$  zurück, die auch in den dazugehörigen  $^1J(\text{W,C})$ -Kopplungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zum Ausdruck kommen. Als Vergleichsmaterial für  $\text{W}-\text{C}$ -Einfachbindungsabstände bieten sich die Alkylkomplexe  $\text{W}(\text{CH}_2\text{-t-Bu})(\text{CH-t-Bu})(\text{C-t-Bu})(\text{dmpe})$  (2.258(14) Å [16]) und  $\text{WMe}_6[\text{ON}(\text{Me})\text{NO}]_2$  (2.15(5) und 2.25(5) Å [17]) sowie der Phenylkomplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{O})(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{Ph}$  (2.25(3) Å [18]) an. Der Abstand  $\text{C}(3)-\text{C}(4)$  ist mit 1.448(13) Å wesentlich grösser, als man dies von  $\text{C}-\text{C}$ -Abständen typischer Olefinkomplexe kennt. Neutronenbeugungen [19] am Zeise'schen Salz  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  erbrachten einen  $\text{C}-\text{C}$ -Abstand von 1.375(4) Å, der gegenüber dem  $\text{C}-\text{C}$ -Abstand des freien Ethylens mit 1.337(2) Å [20] nur geringfügig aufgeweitet ist. Es gibt

TABELLE 3

WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE UND -WINKEL IN  $C_5H_5W(CO)_2[(PMe_3)HC^+-CH(COMe)]\cdot CH_2Cl_2^a$

| Atome       | Abstand (Å) | Atome             | Winkel (°) |
|-------------|-------------|-------------------|------------|
| W-C(1)      | 1.938(10)   | C(1)-W-C(2)       | 77.6(4)    |
| W-C(2)      | 1.931(9)    | C(1)-W-C(3)       | 114.8(4)   |
| W-C(3)      | 2.206(9)    | C(1)-W-C(4)       | 87.5(4)    |
| W-C(4)      | 2.279(9)    | C(1)-W-Z          | 123.3      |
| W-C(11)     | 2.300(8)    | C(2)-W-C(3)       | 92.6(4)    |
| W-C(12)     | 2.365(10)   | C(2)-W-C(4)       | 112.5(4)   |
| W-C(13)     | 2.388(10)   | C(2)-W-Z          | 120.9      |
| W-C(14)     | 2.368(10)   | C(3)-W-C(4)       | 37.6(3)    |
| W-C(15)     | 2.312(10)   | C(3)-W-Z          | 116.9      |
| W-Z         | 2.009(10)   | C(4)-W-Z          | 122.0      |
| C(1)-O(1)   | 1.172(12)   | W-C(1)-O(1)       | 175.7(8)   |
| C(2)-O(2)   | 1.170(12)   | W-C(2)-O(2)       | 175.7(8)   |
| C(3)-C(4)   | 1.448(13)   | W-C(3)-C(4)       | 73.9(5)    |
| C(3)-P      | 1.762(9)    | W-C(3)-P          | 123.2(5)   |
| C(4)-C(5)   | 1.483(13)   | C(4)-C(3)-P       | 119.7(7)   |
| C(5)-C(6)   | 1.551(15)   | W-C(4)-C(3)       | 68.5(5)    |
| C(5)-O(3)   | 1.217(12)   | W-C(4)-C(5)       | 113.3(6)   |
| P-C(21)     | 1.786(11)   | C(3)-C(4)-C(5)    | 116.8(8)   |
| P-C(22)     | 1.809(10)   | C(4)-C(5)-O(3)    | 124.6(9)   |
| P-C(23)     | 1.809(11)   | C(4)-C(5)-C(6)    | 115.0(8)   |
| C(11)-C(12) | 1.418(16)   | O(3)-C(5)-C(6)    | 120.4(9)   |
| C(12)-C(13) | 1.436(15)   | C(3)-P-C(21)      | 108.4(5)   |
| C(13)-C(14) | 1.438(15)   | C(3)-P-C(22)      | 114.3(5)   |
| C(14)-C(15) | 1.388(15)   | C(3)-P-C(23)      | 110.6(5)   |
| C(15)-C(11) | 1.448(15)   | Cl(1)-C(30)-Cl(2) | 112.6(8)   |
| C(30)-Cl(1) | 1.730(15)   |                   |            |
| C(30)-Cl(2) | 1.746(17)   |                   |            |

<sup>a</sup> Das Zentrum des Cyclopentadienylringes ist mit Z bezeichnet.

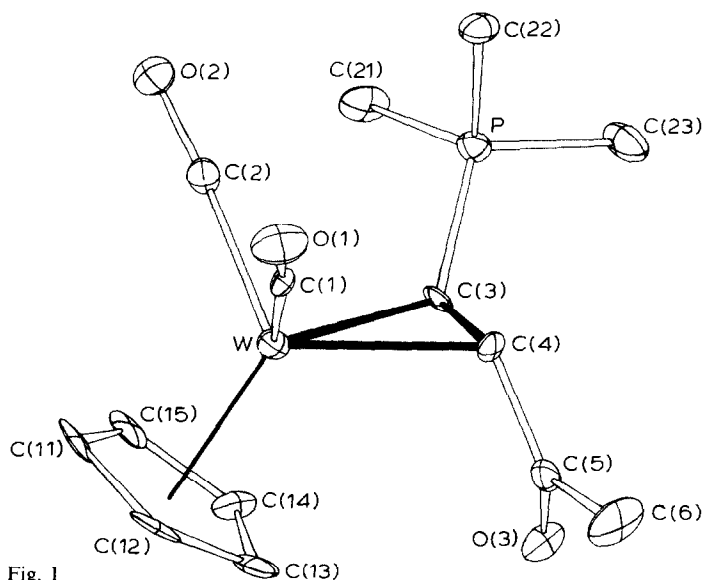


Fig. 1



allerdings Ethylenkomplexe, die aufgrund besonders grosser C–C-Abstände am besten als Metallacyclopropankomplexe angesehen werden. Solche Komplexe sind z.B.  $(C_5Me_5)Ta(CHCMe_3)(C_2H_4)(PMe_3)$  (1.477(4) Å [21]), *trans*- $Mo(C_2H_4)_2(PMe_3)_4$  (1.40(1) Å [22]) und  $(C_5H_5)_2Nb(C_2H_4)Et$  (1.406(13) Å [23]).

Methylenchlorid fungiert in der Kristallstruktur als "Kristallmethylenchlorid". Zwischen ihm und den Atomen des W-Komplexes liegen keine bemerkenswert engen Kontakte vor.

## Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden unter Schutzgasatmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen I wurden nach bereits veröffentlichten Angaben dargestellt. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurden folgende Instrumente verwendet: IR-Spektren: Perkin–Elmer 297; NMR-Spektren: JEOL FX 90Q; Massenspektrum: Varian MAT CH7 (Elektronenstoss-Ionenquellen IXB).

### Darstellung der Komplexe II

Es wurden alle Komplexe des Typs II nach derselben Methode dargestellt: Etwa 3 mmol des jeweiligen Vinylketonkomplexes I wurden in 30–50 ml Pentan gelöst, die Lösung wurde über Filterflocken filtriert und dann bei  $-30^\circ C$  mit ca. 6 mmol Trimethylphosphan versetzt. Bei zweitägigem Stehen der Lösung in der Gefriertruhe ( $-30^\circ C$ ) fielen die Komplexe II als schwerlösliche gelborange Produkte aus, die nach dem Dekantieren des Lösungsmittels mit wenig kaltem Pentan gewaschen wurden. Zum Kristallisieren eignen sich Mischungen aus Methylenchlorid/Pentan. Die Molybdänkomplexe des Typs II sind wesentlich luft- und temperaturempfindlicher als die Wolframderivate. Die Methylcyclopentadienyllderivate zeigen höhere thermische Beständigkeit als die unsubstituierten Komplexe; beide werden von den Pentamethylcyclopentadienylverbindungen übertroffen. Die Verbindungen II und III wurden durch ihren Schmelzpunkt, IR-,  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR- sowie massenspektroskopisch charakterisiert (vgl. Tabellen 1 und 2).

### Röntgenkristallographie von $C_5H_5W(CO)_2[(PMe_3)HC-CH(COMe)] \cdot CH_2Cl_2$

#### Kristallisation aus $CH_2Cl_2$

Die Röntgenmessungen erfolgten bei  $-40^\circ C$  mit graphitmonochromatisierter  $Mo-K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  0.71069 Å) auf einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer. Der luftempfindliche Kristall war dabei in einem Lindemannröhrchen eingeschlossen. Kristalldaten: Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ , Gitterkonstanten:  $a$  9.747(2),  $b$  19.486(5),  $c$  10.163(2) Å,  $\beta$  101.20(2)°. Berechnete Dichte für  $C_{15}Cl_2H_{21}O_3PW$  mit  $Z = 4$ :  $D(ber) = 1.876$  g cm<sup>-3</sup>. Intensitätsmessungen:  $\omega$ -Scanmodus,  $2\theta_{max}$  48°. Lp- und Absorptionskorrekturen wurden angebracht, letztere auf  $\psi$ -Scans basierend ( $\mu$  61.8 cm<sup>-1</sup>). Die weiteren Rechnungen wurden unter Benutzung der 2943 unabhängigen Reflexe mit  $I \geq 1.96\sigma(I)$  durchgeführt. Strukturbestimmung mittels Patterson- und Fourier-Synthesen. Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für Neutralatome. H-Atome in allen Stadien ignoriert.  $R(F)$  0.041 und  $R_w(F^2)$  ebenfalls 0.041. Streufaktoren für neutrale Atome aus [24], Korrekturwerte

TABELLE 4

ORTSPARAMETER DER ATOME IN  $C_5H_5W(CO)_2[(PMe_3)HC-CH(COMe)] \cdot CH_2Cl_2$ 

| Atome | x           | y          | z           |
|-------|-------------|------------|-------------|
| W     | 0.10507(3)  | 0.18093(1) | 0.01886(3)  |
| P     | -0.2079(2)  | 0.1374(1)  | 0.1175(3)   |
| C(1)  | 0.0644(9)   | 0.2687(5)  | -0.0698(9)  |
| O(1)  | 0.0484(8)   | 0.3231(4)  | -0.1198(7)  |
| C(2)  | 0.0682(9)   | 0.2388(5)  | 0.1623(9)   |
| O(2)  | 0.0548(7)   | 0.2744(4)  | 0.2516(7)   |
| C(3)  | -0.0798(8)  | 0.1164(5)  | 0.0234(9)   |
| C(4)  | -0.0946(9)  | 0.1407(5)  | -0.1132(9)  |
| C(5)  | -0.0685(9)  | 0.0902(5)  | -0.2146(10) |
| C(6)  | -0.0991(14) | 0.1164(7)  | -0.3615(11) |
| O(3)  | -0.0304(7)  | 0.0313(3)  | -0.1896(7)  |
| C(11) | 0.3440(8)   | 0.1827(6)  | 0.0896(11)  |
| C(12) | 0.3221(10)  | 0.1710(6)  | -0.0506(12) |
| C(13) | 0.2535(10)  | 0.1057(5)  | -0.0755(11) |
| C(14) | 0.2368(11)  | 0.0781(5)  | 0.0515(10)  |
| C(15) | 0.2900(9)   | 0.1245(5)  | 0.1521(11)  |
| C(21) | -0.1362(11) | 0.1230(6)  | 0.2908(10)  |
| C(22) | -0.2738(10) | 0.2241(5)  | 0.0927(10)  |
| C(23) | -0.3586(11) | 0.0820(6)  | 0.0728(13)  |
| C(30) | -0.0650(2)  | 0.4168(6)  | 0.0952(15)  |
| Cl(1) | 0.0245(6)   | 0.4791(2)  | 0.1986(5)   |
| Cl(2) | -0.2434(5)  | 0.4356(3)  | 0.0465(5)   |

$\Delta f'$  und  $\Delta f''$  aus [25]. Benutztes Programmsystem: XTL-System von Syntex. Die abschliessenden Atomkoordinaten sind in Tabelle 4 zusammengestellt \*.

## Dank

Wir danken Herrn Prof. C.G. Kreiter für die Aufnahme der  $^{31}P$ -entkoppelten  $^1H$ -NMR-Spektren sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Der eine von uns (U.T.) dankt Herrn Prof. E.O. Fischer für die Einladung zu einer Gastprofessur an der T.U. München.

## Literatur

- 1 H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 759.
- 2 H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 100 (1977) 2862.
- 3 H.G. Alt und W. Stadler, *Z. Naturforsch. B.* 32 (1977) 144.
- 4 J.L. Davidson, M. Green, J.Z. Nyathi, C. Scott, F.G.A. Stone, A.J. Welch und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 714.
- 5 M. Green, J.Z. Nyathi, C. Scott, F.G.A. Stone, A.J. Welch und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1067.
- 6 H.G. Alt, J.A. Schwärzle und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) C57.

\* Die anisotropen Temperaturfaktoren sowie die  $F_o$ -Liste können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50794, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

- 7 H.G. Alt, unveröffentlicht.
- 8 D.J. Patel, M.E.H. Howden und J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3218.
- 9 J.J. Burke und P.C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1870.
- 10 J.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1838; *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1507.
- 11 M.E. Eichner, H.G. Alt und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 309.
- 12 W.C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.*, 48 (1983) 1.
- 13 H.G. Alt und J.A. Schwärzle, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) C65.
- 14 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 595.
- 15 F.R. Kreissl, P. Stückler und E.W. Meineke, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3040.
- 16 M.R. Churchill und W.J. Youngs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 321.
- 17 S.R. Fletcher, S. Shortland, A.C. Skapski und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 922; S.R. Fletcher und A.C. Skapski, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 299.
- 18 N.G. Bokiy, Y.V. Gatilov, Yu.T. Struchkov und N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 213.
- 19 R.A. Love, T.F. Koetzle, G.J.B. Williams, L.C. Andrews und R. Bau, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2653.
- 20 L.S. Bartell, E.A. Roth, C.D. Hollowell, K. Kuchitzu und J.E. Young, Jr., *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 2683.
- 21 A.J. Schultz, R.K. Brown, J.M. Williams und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 169.
- 22 E. Carmona, J.M. Marin, M.L. Poveda, J.L. Atwood, R.D. Rogers und G. Wilkinson, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 441; *Suppl.* (1982) 1116.
- 23 L.J. Guggenberger, P. Meakin und F.N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5420.
- 24 D.T. Cromer und J.T. Waber, *Acta Cryst.*, 18 (1965) 104.
- 25 D.H. Templeton in *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham, (1968) p. 215/216.