

Preliminary communication

METALLOCYCLISCHE YLID-KOMPLEXE DES MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

HELMUT G. ALT*, JOSEF A. SCHWÄRZLE,

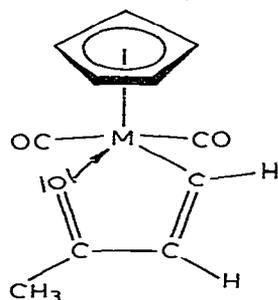
*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lothstr. 17,
 D-8000 München 2 (B.R.D.)*

FRITZ R. KREISSL

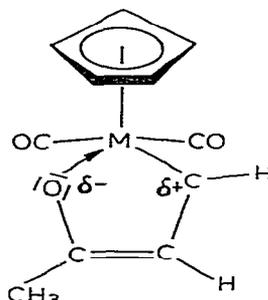
*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 16. März 1978)

Die durch photochemische Umsetzung von Acetylen mit $C_5H_5M(CO)_3CH_3$ ($M = Mo, W$) darstellbaren metallocyclischen Vinylketon-Komplexe $C_5H_5M(CO)_2(C_2H_2COCH_3)$ (Ia, $M = Mo$; Ib, $M = W$) [1, 2] sollten aufgrund spektroskopischer Untersuchungen vornehmlich in der Grenzform B vorliegen.



(A)



(B)

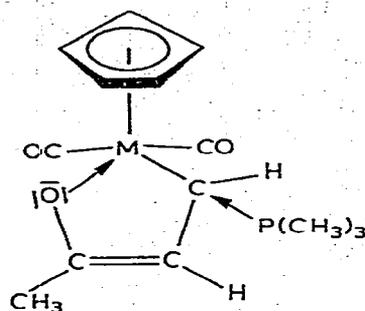
(Ia, $M = Mo$)

(Ib, $M = W$)

Ia und Ib addieren unter schonenden Bedingungen Trimethylphosphan unter Bildung gelber 1/1-Addukte (IIa, IIb).

Diese sauerstoffempfindlichen und thermolabilen Verbindungen sind in Benzol und Aceton gut, in Pentan jedoch schwer löslich. Die Ableitung der Struktur der Additionsprodukte IIa und IIb erfolgt vornehmlich aufgrund NMR- und IR-spektroskopischer Ergebnisse.

Im $\nu(C=O)$ -Spektrum (THF) finden sich drei Banden (IIa: 1885vs, 1778vs, 1635m; IIb: 1880vs, 1776vs, 1635m cm^{-1}), von denen jeweils die ersten beiden



(II a, M = Mo ;

II b, M = W)

den an das Metall koordinierten CO-Liganden zugeordnet werden. Die Schwingung bei 1635 cm^{-1} rührt von der ketonischen Carbonylgruppe im Metalloccyclus her.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von IIa und IIb (Tabelle 1) zeigen, dass durch die Addition des Phosphans das ursprüngliche AX-System der olefinischen Ringprotonen von Ia bzw. Ib in ein AB-System übergeht ($^3J(\text{H,H})$ 2.1 bzw. 8.3 Hz). Die Ursache der unterschiedlichen Kopplungskonstanten führen wir zum Teil auf den Einfluss des Zentralmetalls zurück. H_α wird zusätzlich durch eine $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplung mit J 9.7 bzw. 12.7 Hz in ein Dublett aufgespalten. Die Protonen der $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe erscheinen als Dublett, wobei die Grösse der P,H-Wechselwirkung mit 13.6 Hz eindeutig für ein 4-fach koordiniertes P-Atom positiver Ladung spricht [3, 4].

Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum findet sich für IIb bei 32.25 ppm (in Aceton- d_6) ein Singulett, dessen chemische Verschiebung mit einer Ylidstruktur vereinbar ist.

TABELLE 1

$^1\text{H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IIa UND IIb IN ACETON-}d_6$

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)^a$ (ppm)	$\delta(\text{M}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\overset{2}{\text{C}}\text{H})^a$ (ppm) $[J(\text{H,H}) (\text{Hz})]$ $[J(\text{P,H}) (\text{Hz})]$	$\delta(\text{P}(\text{CH}_3)_3)^a$ (ppm) $[J(\text{P,H}) (\text{Hz})]$	$\delta(\text{CH}_3)^a$
IIa	4.91	2.47/1.97 (2.1)[9.7]	1.69[13.6]	2.13
IIb	5.07	2.49/2.05 (8.3)[12.7]	1.69[13.6]	2.08

^a Jeol C-6C HL.

Die Basenaddition konnte nicht an metallocyclischen Alkenylketon-Komplexen durchgeführt werden, die in der α -Position des Heterocyclus einen Substituenten R ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) tragen. Offenbar wird infolge des elektronenschiebenden Charakters dieser Gruppen die Nukleophilität am C_α -Atom so sehr erniedrigt, dass eine Basenaddition nicht mehr abläuft.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Wasser durchgeführt.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{C}_2\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3]$ (IIa). 1 mmol (0.29 g) Ia [2] wird in

50 ml Pentan gelöst, die orange-gelbe Lösung auf etwa -30°C gekühlt und mit 2 mmol (0.15 ml) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ versetzt. Im Verlauf von etwa 24 h fällt ein gelber Niederschlag aus, der durch Dekantieren der Mutterlauge und zweimaliges Waschen mit je 50 ml Pentan gereinigt und anschliessend i. Hochvak. getrocknet wird. Zers. 35°C . Ausbeute 0.30 g (87%). (Gef.: C, 46.80; H, 5.92. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{PMo}$ ber.: C, 46.42; H, 5.29%. Mol.-Gew., 362.22).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2[\text{C}_2\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3]$ (Iib). 1 mmol (0.30 g) Ib [2] wird wie oben eingesetzt und der Ansatz analog aufgearbeitet. Zers. 45°C . Ausbeute 0.41 g (91%). (Gef.: C, 37.04; H, 4.37; P, 7.29. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{PW}$ ber.: C, 37.36; H, 4.26; P, 6.88%. Mol.-Gew., 450.13).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. Drs.h.c. E.O. Fischer für die grosszügige Bereitstellung wichtiger Institutsmittel und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 759.
- 2 H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2862.
- 3 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 595.
- 4 F.R. Kreissl, P. Stückler und E.W. Meineke, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3040.