

Preliminary communication

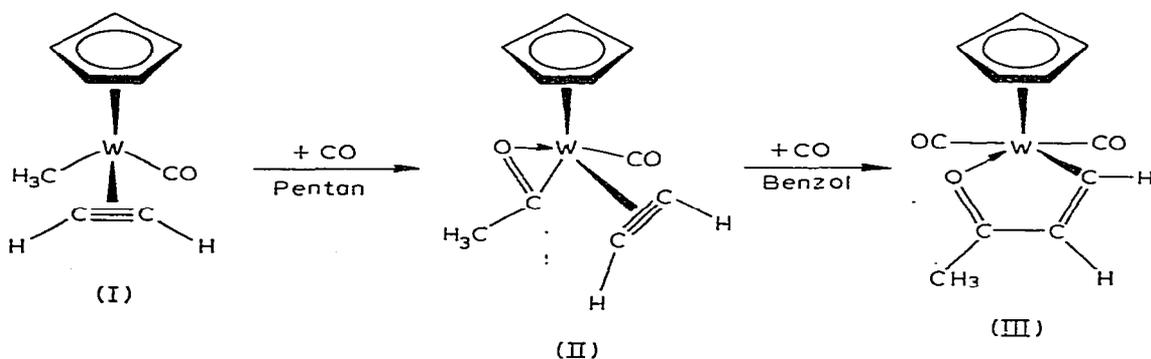
ADDITIONSREAKTIONEN VON TRIMETHYLPHOSPHIT UND TRIMETHYLPHOSPHAN AN CYCLOPENTADIENYL-WOLFRAM-CARBONYL-ACETYL-ACETYLEN

H.G. ALT und J.A. SCHWÄRZLE

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

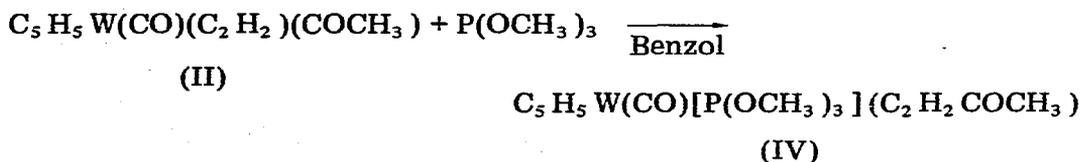
(Eingegangen den 29. Mai 1978)

Der Acetylenkomplex $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)CH_3$ (I) zeigt ungewöhnlich hohe Reaktivität: Bereits bei ca. $-100^\circ C$ wird spontan Kohlenmonoxid addiert, wobei sich unter CO-Insertion [1] der Acetylkomplex $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)(COCH_3)$ (II) bildet [2]. Das Addukt II lagert weiteres CO an und geht dabei in die metallocyclische Vinylketonverbindung $C_5H_5W(CO)_2(C_2H_2COCH_3)$ (III) über [2].



Um den angenommenen Reaktionsablauf zu bestätigen, setzten wir II mit den Liganden Trimethylphosphit bzw. Trimethylphosphan um und charakterisierten die Folgeprodukte.

Mit Trimethylphosphit reagiert II vorwiegend zum 1/1-Addukt IV:



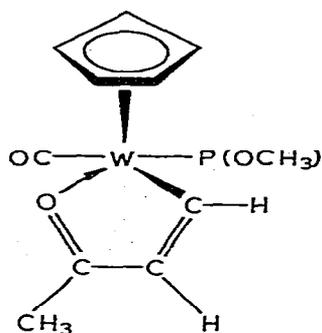
Die spektroskopischen Daten von III und IV sind sehr ähnlich (Tabelle 1)

TABELLE 4

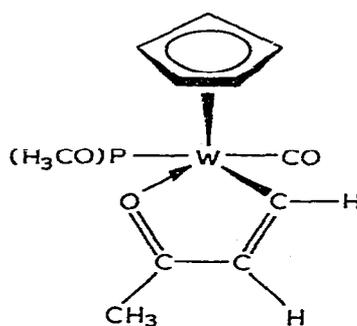
^1H - UND ^{31}P -NMR-DATEN VON III UND IV IN ACETON- d_6 (Chemische Verschiebungen δ in ppm. Kopplungskonstanten J in Hz)

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)^a$ [$J(\text{P},\text{H})$]	$\delta(\text{CH}_3)^a$	$\delta[(\text{W}-\text{HC}-\text{CH})]^a$ [$J(\text{H},\text{H})$]	$\delta[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]^a$ [$J(\text{P},\text{H})$]	$\delta(^{31}\text{P})^b$ [$J(\text{W},\text{P})$]
III	5.53	2.40	11.88/7.00[9.2]	3.47	
IVA	5.32[0.8]	2.42	12.10 ^c /6.93[8.0]	3.47[11.4]	167.62[445.6]
IVB	5.40[0.8]	2.42	12.20 ^d /6.90[8.4]	3.58[11.4]	166.03[445.6]

^aVarian EM 360 (i.TMS als Standard). ^bBruker HFX 90 (ext. H_3PO_4 als Standard). ^c $J(\text{H},\text{P})$ 1.0 Hz. ^d $J(\text{H},\text{P})$ 1.4 Hz.



(IV A, ca. 80 %)



(IV B, ca. 20 %)

so dass eine analoge Konstitutionen beider Komplexe sehr wahrscheinlich ist [3]. Bei IV kann das Auftreten von 2 Isomeren (A und B) beobachtet werden, weil das Metall nur von verschiedenartigen Liganden umgeben ist. So findet man im ^1H -NMR-Spektrum 2 Spezies, von denen die mit der relativen Intensität von etwa 80% versuchsweise als A interpretiert wird. Die Koordination des Trimethylphosphits an Wolfram lässt sich durch die Spin-Spin-Wechselwirkung von ^{31}P sowohl mit dem C_5H_5 -Liganden ($J(\text{P},\text{H})$ 0.8 Hz) als auch mit dem H_α -Proton im metalocyclischen Ringsystem ($J(\text{P},\text{H})$ 1.0 bzw. 1.4 Hz) belegen; ausserdem ist im ^{31}P -NMR-Spektrum die ^{183}W - ^{31}P -Kopplung (445.6 Hz) zu beobachten.

Das IR-Spektrum von IV zeigt eine verbreiterte $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorption bei 1869 cm^{-1} (in Hexan).

Wir folgen aus diesen spektroskopischen Daten, dass IV unter Koordination von $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ an das Zentralmetall und gleichzeitiger Insertion des C_2H_2 -Liganden in die $\text{C}-\text{W}$ -Bindung des metalocyclischen Dreirings entsteht.

Auch mit Trimethylphosphan reagiert II in Benzol sehr rasch, wobei jedoch ein 2/1-Addukt V entsteht.



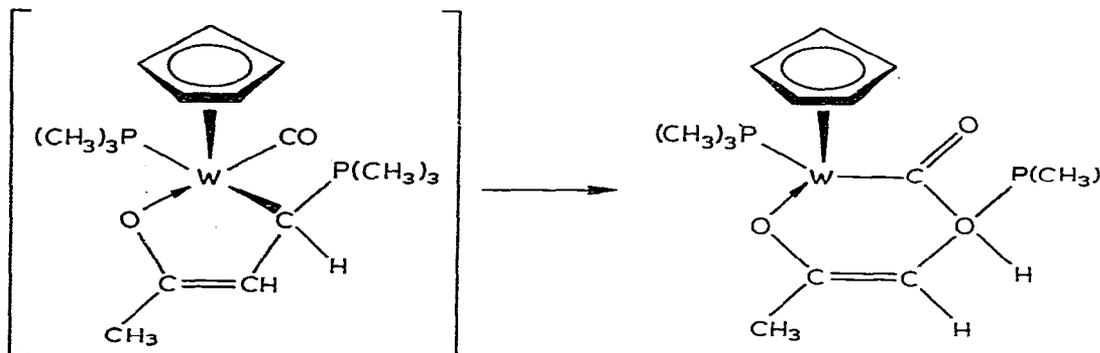
(II)



(V)

Im ^1H -NMR-Spektrum von V (in Aceton- d_6) ist das C_5H_5 -Resonanzsignal zum Dublett (δ 4.77 ppm, $J(\text{P},\text{H})$ 1.6 Hz) aufgespalten; es kann also nur ein $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Ligand direkt an das Metall koordiniert sein. Tatsächlich findet man sowohl im ^1H - als auch im ^{31}P -NMR-Spektrum Signale, die 2 verschiedenartig gebundenen $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden entsprechen. Der zeigt ein Dublett bei $\delta(\text{P}-\text{CH}_3)$ 1.52 ppm ($J(\text{P},\text{H})$ 8.4 Hz) bzw. ein Singulett bei $\delta(^{31}\text{P})$ 5.19 ppm ($J(\text{W},\text{P})$ 365.2 Hz), wie es für einen $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden typisch ist. Die andere $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe ist durch ein Dublett bei $\delta(\text{P}-\text{CH}_3)$ 1.66 ppm ($J(\text{P},\text{H})$ 13.0 Hz) bzw. ein Singulett bei $\delta(^{31}\text{P})$ 29.74 ppm (keine W,P-Kopplung) charakterisiert. Derartige chemische Verschiebungen fallen in den Bereich, der für ylidartig gebundene $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden charakteristisch ist [4]. Diese Befunde deuten zunächst darauf hin, dass V eine ähnliche Struktur wie IV aufweist, nur mit dem Unterschied, dass ein zusätzlicher $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Ligand die C_α -Position im Metalloccyclus einnimmt. Der daraus resultierende Elektronenschub auf das heterocyclische System wäre mit der starken Abschirmung der beiden metalloccyclischen Ringprotonen ($\delta(-\text{HC}-\text{CH}-) \approx 2.20$ ppm) und des Methylsubstituenten (δ 1.78 ppm) in V in Einklang zu bringen. Ein ähnlicher Ylidkomplex wird nämlich auch bei der Addition von $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ an III erhalten [5].

Das IR-Spektrum von V zeigt jedoch keine Absorption, die einer $\nu(\text{CO})$ -Schwingung eines terminalen CO-Liganden zugeordnet werden könnte. Vielmehr beobachtet man eine starke Bande bei 1698 cm^{-1} und eine schwächere bei 1609 cm^{-1} (in Benzol). Obwohl einige Cyclopentadienyl- bzw. Indenyl-trimethylphosphan-Derivate des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{CH}_3$ bzw. $\text{C}_9\text{H}_7\text{M}(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [6] als auch Ketenyl-Verbindungen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2[\text{C}(\text{CO})\text{R}]$ [7] sehr niedrige Valenzfrequenzen des terminalen CO-Liganden (bis 1778 cm^{-1} bei den W-Verbindungen bzw. 1751 cm^{-1}) besitzen, dürfte eine Bande bei 1698 cm^{-1} wohl kaum noch einem terminalen CO-Liganden zuzuordnen sein. Wir nehmen deshalb an, dass ein Monocarbonyl-Komplex zwar intermediär entsteht, sich aber durch Insertion des terminalen CO-Liganden in die W-C-Bindung zu einem metalloccyclischen Sechsring stabilisiert:



Unter dieser Annahme kann die Absorption bei 1698 cm^{-1} der Ketofunktion und die bei 1609 cm^{-1} der koordinierten C—O-Gruppierung zugeschrieben werden.

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum von V steht mit einer solchen Konstitution nicht in Widerspruch. Insbesondere lässt sich keine ^{13}C -Resonanz beobachten, die von einem terminalen CO-Liganden stammen könnte. Das am weitesten nach niederem Feld verschobene Signal bei δ 203.72 ppm (in $\text{THF-}d_8$) wird dem α -ständigen Kohlenstoffatom im Metalloctylus zugeordnet (weitere Resonanzen bei: 132.68, 128.55, 90.68, 87.90, 21.71, 16.86, 11.30 ppm, bez. i. TMS) [8].

Ähnliche CO-Einschiebberaktionen wurden auch an anderen Acetylenderivaten beobachtet [9,10]. Es kann derzeit nicht entschieden werden, ob die π -Bindung im Metalloctylus V mit dem Metall in Wechselwirkung tritt.

Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Wasser durchgeführt.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})\text{P}(\text{OCH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_2\text{COCH}_3)$ (IV). 0.35 g (1.0 mmol) II in 20 ml Benzol werden unter Rühren mit 0.5 ml (40 mmol) $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ versetzt. Die Lösung färbt sich im Verlauf von 2 h intensiv rot und wird dann i. Hochvak. zur Trockne gebracht, mit wenig Benzol aufgenommen und auf eine Fritte gegeben, die mit ca 5 cm Kieselgel beschichtet ist. Das Benzoleluat wird verworfen. Die mit Ether eluierte Lösung wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit wenig Pentan aufgenommen, über Filterflocken filtriert, auf ca 20 ml eingengt und über Nacht bei -78°C zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle werden i. Hochvak. getrocknet. Fp. 78°C . Ausbeute 0.19 g (41%). (Gef.: C, 33.57; H, 4.08; P, 6.05; Molmasse (massenspektroskopisch) 470. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{PW}$ ber.: C, 33.21; H, 4.07; P, 6.59%; Molmasse 470.11).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{W}[\text{P}(\text{CH}_3)_3][\text{COP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_2\text{COCH}_3]$ (V). 0.35 g (1 mmol) II werden in 20 ml Benzol gelöst. Nach Zugabe von 0.5 ml (6.58 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ wird die Lösung 2 h gerührt, dann auf 5 ml eingengt und über Filterflocken in eine Vorlage mit 200 ml Pentan getropft. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Dekantieren der Mutterlauge mit 100 ml Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Fp. 120°C (Zers.). Ausbeute 0.45 g (90%). (Gef.: C, 38.66; H, 5.64; P, 12.54. $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{P}_2\text{W}$ ber.: C, 38.57; H, 5.67; P, 12.43%; Molmasse 498.20).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. Drs. h.c. E.O. Fischer für die grosszügige Bereitstellung wichtiger Institutsmittel, Herrn Prof. Dr. M. Herberhold für hilfreiche Diskussionen und Herrn Dr. F.R. Kreissl für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren. Herrn K. Ishiwada, Kontron GmbH, Oskar-v.-Miller-Str. 1, 8057 Eching, sind wir für die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums sehr verbunden.

Literatur

- 1 Vgl. F. Calderazzo, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 299.
- 2 H.G. Alt, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 349.
- 3 (a) H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2862;
(b) H.G. Alt, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1139.
- 4 F.R. Kreissl, P. Stückler und E.W. Meineke, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3040.
- 5 H.G. Alt, J.A. Schwarzle und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 6 H.G. Alt und J.A. Schwarzle, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 7 F.R. Kreissl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3782.
- 8 J.L. Davidson, M. Green, J.Z. Nyathy, C. Scott, F.G.A. Stone, A.J. Welch und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 714.
- 9 H.G. Alt und W. Stadler, *Z. Naturforsch.*, B 32 (1977) 144.