

Preliminary communication

PENTACARBONYL(DIPHENYLTELLUROKETON)WOLFRAM

HELMUT FISCHER* und SIEGFRIED ZEUNER

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

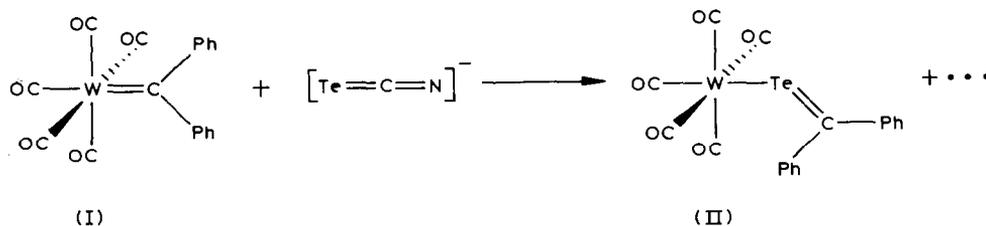
(Eingegangen den 16. Mai 1983)

Summary

Pentacarbonyl(diphenylcarbene)tungsten, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{CPh}_2]$, reacts with bis(triphenylphosphine)iminium tellurocyanate, $\text{PPN}[\text{Te}=\text{C}=\text{N}]$, with insertion of the tellurium atom into the metal-carbene bond to give the first telluroketone complex, $(\text{CO})_5\text{W}[\text{Te}=\text{CPh}_2]$.

(Arylphenylcarben)pentacarbonylchrom- und -wolfram-Komplexe reagieren mit Schwefeldonoren wie z.B. Organylisothiocyanaten [1], Alkalithiocyanaten oder Kohlenstoffdisulfid sowie mit S_8 [2] unter Einschubung eines Schwefelatoms in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung und Bildung von Thioketon-Komplexen. Dieses Darstellungsverfahren sollte prinzipiell auch auf Verbindungen anderer Elemente der VI. Hauptgruppe übertragbar sein.

Tatsächlich reagieren Lösungen von Pentacarbonyl(diphenylcarben)wolfram (I) und Bistriphenylphosphininiumtellurocyanat, $\text{PPN}[\text{Te}=\text{C}=\text{N}]$, (Molverhältnis 1/1) in Dichlormethan bereits bei -90°C nahezu augenblicklich unter Verfärbung der anfang dunkelrot gefärbten Lösung nach Tiefblau. Nach chromatographischer Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Pentan erhält man Pentacarbonyl(diphenyltelluroketon)wolfram in 18% Ausbeute in Form von nahezu schwarzen Kristallen.



Der Komplex II ist sowohl in polaren als auch in unpolaren Solventien sehr gut löslich. Bei Raumtemperatur tritt jedoch in Lösung innerhalb von wenigen Stunden vollständige Zersetzung unter Abscheidung von Tellur ein. Die Rückbildung von I lässt sich nicht feststellen. Im IR-Spektrum ($\nu(\text{CO})$ -Bereich, Hexan) beobachtet man drei Absorptionen: 2066 (m, A_1^1), 1953 (vs, E), 1941 cm^{-1} (s, A_1^1), ($k_1 = 1539 \text{ N/m}$, $k_2 = 1597 \text{ N/m}$, $k_3 = 28 \text{ N/m}$). Im Vergleich zu den analogen Thio- und Selenoketon-Komplexen [3] sind die Absorptionen nur geringfügig, im Vergleich zur Ausgangsverbindung I [4] hingegen stark nach tieferen Wellenzahlen verschoben (insbesondere die A_1^1 -Bande). Durch die Einschlebung des Telluratoms in die W—C(Carb)-Bindung wird also die CPh_2 -Gruppierung in einen Liganden mit einem beträchtlich grösseren σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis übergeführt.

Lösungen der Verbindung II sind tiefblau gefärbt. Das erste Absorptionsmaximum findet man bei 630 nm ($\log \epsilon$ 4.0). Weitere Maxima liegen bei 360 nm ($\log \epsilon$ 3.9) und bei 320 nm ($\log \epsilon$ 3.9). Während in der homologen Serie $(\text{CO})_5\text{W}[\text{X}=\text{CPh}_2]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) die Maxima im ultravioletten Spektralbereich durch die Variation von X nur wenig beeinflusst werden, wird die einem Charge-transfer-Übergang vom Metall zum Ketonliganden zuzuordnende Bande im sichtbaren Bereich in der Serie $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ deutlich bathochrom verschoben (um jeweils ca. 40 nm). Da aus den IR-Spektren folgt, dass die Ladungsverteilung im $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment im Grundzustand des Komplexes weitgehend unabhängig von X ist, lässt die Verschiebung des Absorptionsmaximums im Sichtbaren auf ein Absinken des vorwiegend im Ketonliganden lokalisierten LUMOs (π^* -Orbital der $\text{X}=\text{C}$ -Funktion) schliessen.

Im ^1H -NMR-Spektrum (CD_3COCD_3 , δ -Wert bez. auf CD_3COCD_3 δ 2.1 ppm) beobachtet man die Phenylprotonen als Multiplett bei 7.6 ppm, im ^{13}C -NMR-Spektrum (CD_3COCD_3 , -20°C , δ -Werte in ppm rel. CD_3COCD_3 δ 205.1 ppm) die Resonanzen der Phenylkohlenstoffatome bei 160.4, 130.4, 128.1, 127.0 und 123.8 und die der CO_{cis} -Liganden bei 197.3. Die Resonanz des *trans*-ständigen Carbonylliganden wurde nicht aufgefunden, sie liegt wahrscheinlich unter dem Aceton-Peak. Die Resonanz des $\text{Te}=\text{C}$ -Kohlenstoffatoms erscheint bei 231.9, also in einem Bereich, der auch für das bisher unbekannte, nicht komplexierte, monomere $\text{Te}=\text{CPh}_2$ zu erwarten wäre. Entsprechend findet man auch bei Thioketonen [1] bzw. einem Telluroharnstoffderivat [5] einen nur geringen Einfluss auf die Se=C- bzw. Te=C-Resonanz durch Komplexierung an ein $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment.

Bei bisher röntgenographisch untersuchten Carbonyl-Komplexen des Typs $(\text{CO})_n\text{M}[\text{X}=\text{CR}_2]$ wurde jeweils ein $\text{M}-\text{X}=\text{C}$ -Winkel zwischen 96° und 121° gefunden: $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{S}=\text{CMe}_2]$ $120.8(4)^\circ$ [6], $(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{S}=\text{C}(\text{CPh})_2]$ 111° [7] bzw. $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{Te}=\text{CN}(\text{Et})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}]$ $96.16(5)^\circ$ [5]. Für II kann daher ebenfalls eine Bindung des Telluroketonliganden über das freie Elektronenpaar an das Zentralmetallatom angenommen werden. Darauf deuten auch die spektroskopischen Daten hin (insbesondere die Lage der $\text{Te}=\text{C}-^{13}\text{C}$ -Resonanz). Der Komplex kann somit durch folgende Grenzstrukturen beschrieben werden:



Die Verbindung II stellt das erste Beispiel für einen Carbonyl(telluroketon)-Komplex dar. Freie monomere Bisaryltelluroketone sind bisher unbekannt, obwohl über die Darstellung von Bisalkyltelluroketonen bereits frühzeitig kurz berichtet wurde [8]. Eine Übertragung des Verfahrens auf die Synthese von Bisaryltelluroketonen misslang jedoch. Die ersten vollständigen Charakterisierungen von Verbindungen des Typs $\text{Te}=\text{CR}^1\text{R}^2$ gelangen jedoch erst kürzlich, wobei allerdings mindestens einer der beiden Substituenten R^1 oder R^2 eine Heteroatomgruppierung darstellt: *O*-Alkyltellurocarboxylate [9], Telluroamide und Tellurohydrazide [10] sowie Telluroharnstoffe (und davon abgeleitete Carbonyl-Komplexe) [5]. Im Gegensatz zu den Bindungsverhältnissen in II werden bei den jüngst dargestellten Telluroformaldehyd-Komplexen des Rhodiums [11] bzw. Osmiums [12] jeweils $\text{M}-\text{C}-\text{Te}$ -Dreiring-Struktureinheiten angenommen.

Experimentelles

Die Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt.

Pentacarbonyl(diphenyltelluroketon)wolfram (II). 980 mg (2 mmol) $(\text{CO})_5\text{W}[\text{CPh}_2]$ (I) in 20 ml Dichlormethan werden bei -90°C mit 1.38 g (2 mmol) reinem $\text{PPN}^+[\text{TeCN}]^-$ [3] in 10 ml Dichlormethan von -90°C versetzt und 10 min gerührt. Dabei färbt sich die ursprünglich tiefrot gefärbte Reaktionslösung dunkelblau. Man chromatographiert bei -50°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) über Kieselgel. Die tiefblaue Zone wird aufgefangen, das Solvens im Hochvakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute 220 mg (18% bez. auf I). Fp. 35°C (Zers.); Analyse: gef.: C, 34.93; H, 1.66; O, 12.81. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{TeW}$ (617.7) ber.: C, 35.00; H, 1.62; O, 12.95%; Mol.-Masse 617 (MS bez. auf ^{184}W).

Dank. Wir danken Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Dipl.-Chem. H. Märkl für die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sind wir für die Förderung dieser Untersuchungen sehr verbunden.

Literatur

- 1 H. Fischer und R. Märkl, Chem. Ber., 115 (1982) 1349.
- 2 H. Fischer, J. Organomet. Chem., 219 (1981) C34.
- 3 H. Fischer und S. Zeuner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 4 C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell und J.C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 2127.
- 5 M.F. Lappert, T.R. Martin und G.M. McLaughlin, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1980) 635.
- 6 B.A. Karcher und R.A. Jacobson, J. Organomet. Chem., 132 (1977) 387.
- 7 G. Dettlaf, U. Behrens und E. Weiss, J. Organomet. Chem., 152 (1978) 95.
- 8 R.E. Lyons und E.D. Scudder, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 64 (1931) 530.
- 9 (a) A.G.M. Barrett, D.H.R. Barton und R.W. Read, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 645;
(b) A.G.M. Barrett, R.W. Read und D.H.R. Barton, J. Chem. Soc., Perkin I, (1980) 2191.
- 10 K.A. Lerstrup und L. Henriksen, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 1102.
- 11 W. Paul und H. Werner, Angew. Chem., 95 (1983) 333; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 316; Angew. Chem. Suppl., (1983) 396.
- 12 C.E.L. Headford und W.R. Roper, J. Organomet. Chem., 244 (1983) C53.