

Preliminary communication

$[(C_6H_5)_3P]_2N^+ [(ophen)(CO)(CN)_2W(O=C=CC_6H_5)]^-$ (ophen = 1,10-PHENANTHROLIN), DER ERSTE ANIONISCHE KETEN-KOMPLEX EINES ÜBERGANGSMETALLS*

E.O. FISCHER*, ALEXANDER C. FILIPPOU, HELMUT G. ALT^a und
 KLAUS ACKERMANN

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
 Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching und Laboratorium für Anorganische Chemie der
 Universität Bayreuth^a, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth (F.R.G.)*

(Eingegangen den 15. Juli 1983)

Summary

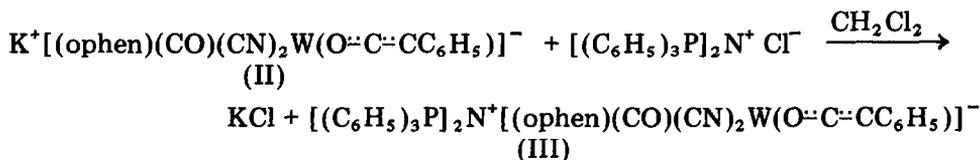
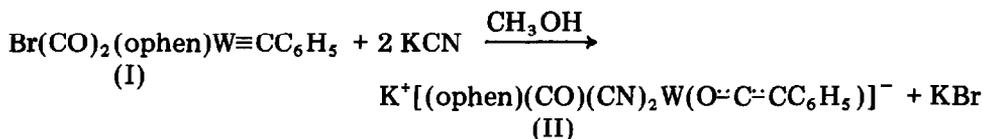
The reaction of $Br(CO)_2(ophen)W\equiv CC_6H_5$ with KCN leads to the formation of the first anionic η^2 -ketenyl complex $[(ophen)(CO)(CN)_2W(O=C=CC_6H_5)]^-$, which has been isolated in a crystalline state as the $[(C_6H_5)_3P]_2N^+$ salt and characterised by elemental analyses, IR, 1H NMR, ^{13}C NMR spectroscopy as well as by an X-ray study.

Neutrale η^1 - und η^2 -Keten-Komplexe des Wolframs bilden sich bei der Umsetzung von Dicarboxyl- η^5 -cyclopentadienyl-carbin-wolfram-Komplexen mit Trimethylphosphan [1]. Hingegen sind bis heute keine anionischen Keten-Komplexe bekannt.

Auf der Suche nach anionischen Carbin-Komplexen erhielten wir bei der Umsetzung von *trans*-Bromo(phenylcarbin)(*cis*-dicarbonyl)(1,10-phenanthrolin)wolfram(I) [2] mit KCN bei 25°C den ersten anionischen η^2 -Keten-Komplex des Wolframs (II)*. Inzwischen ist als weiterer solcher Komplex Tetrabutylammonium-[carbonyl(cyano)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -methylketenyl)wolfram] dargestellt worden [3].

Der Komplex II lässt sich in Form schwarzer Kristalle (III) mit $[(C_6H_5)_3P]_2N^+(PPN^+)$ [4] als grosses Gegenkation und 2 Molekülen Kristall- CH_2Cl_2 isolieren. Die Kristalle sind in DMF relativ gut, in CH_2Cl_2 ,

*E.O. Fischer Plenarvortrag 6.6. 1983, 29. IUPAC-Kongress, Köln.



CH_3OH wenig und in Diethylether, Tetrahydrofuran, Pentan nicht löslich. Thermogravimetrische Untersuchungen im N_2 -Strom zeigen, dass bei einer Heizgeschwindigkeit von $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ das Kristall- CH_2Cl_2 bei 33°C abgegeben wird und bei 157°C Zersetzung eintritt. Zusammensetzung und Struktur des Komplexes III wurden durch Elementaranalyse, IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-Spektren sowie eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt im Carbonylbereich drei Banden, eine für die *trans*-ständig angeordneten Cyanogruppen bei 2090 cm^{-1} , eine für den CO-Liganden bei 1860 cm^{-1} und eine für die CO-Streckschwingung der Ketenylgruppe bei 1685 cm^{-1} .

Im ^1H -NMR-Spektrum in DMF- d_7 findet man die Signale der Phenanthrolinprotonen (δ 10.02; 9.65; 9.01; 8.92; 8.82; 8.73 und 8.24 ppm) mit der relativen Intensität 1/1/1/1/1/1/2 sowie die Signale der Protonen des Kations (δ 7.84; 7.77; 7.68; 7.64; 7.63 und 7.58 ppm), der Phenylprotonen (δ 7.38 ppm) und des Kristall- CH_2Cl_2 (δ 5.8 ppm) mit der relativen Gesamtintensität 30/5/4.

Das $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -NMR-Spektrum (DMF- d_7) zeigt die zu erwartenden 3 Signale für das terminal gebundene CO und den *dihapto*-gebundenen Keten-Liganden (chemische Verschiebungen rel. DMF- d_7 30.1; 35.3; 162.7 ppm): W—CO (229.3), CO-Keten (210.4) und C-Keten (202.8). Kopplungen zum ^{183}W -Isotop werden aufgrund der unzureichenden Löslichkeit der Substanz in DMF nicht beobachtet. Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen C-Atomen erfolgt daher in Analogie zu den neutralen η^2 -Keten-Komplexen [1]. Weiterhin beobachtet man die Signale für die C-Atome der Aromaten zwischen 155.3 und 125.2 ppm, die sich mit dem Signal der beiden Cyanoliganden überlagern, sowie ein Singulettsignal für das Kristall- CH_2Cl_2 bei 55.5 ppm. Die Streckschwingungsfrequenzen des CO-Liganden und der Ketenylgruppe im IR-Spektrum weichen geringfügig von den analogen Frequenzen in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}(\text{O}=\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5)$ [1] ab. Sämtliche spektroskopische Daten stimmen mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse [5] (Fig. 1) gut überein.

Die Ketenylgruppe wirkt als *dihapto*-3-Elektronen-Ligand im siebenfachkoordinierten Komplex III. Somit erreicht Wolfram Edelgaskonfiguration. Die W—C_{Keten}-Bindung ist mit 197.0(14) pm wesentlich kürzer als eine W—C-Einfachbindung (zum Vergleich: W—C_{Phenyl} in $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W-C}_6\text{H}_5$ 232 pm [6]). Die C(1)=C(5)-Bindung ist länger, während die C(5)=O(5)-Bindung kürzer als die analogen Bindungen in neutralen η^2 -Ketenyl-Komplexen ist [1].

Erratum

Reactions of organo-thallium(III) and -mercury(II) compounds with nitronate ion and *N*-benzyl-1,4-dihydronicotinamide: reductive electron-transfer activation of the metal-carbon bond towards homolysis; by H. Kurosawa, H. Okada, M. Sato and T. Hattori (*J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 83-97).

Page 83, line 4 of the summary should read:

suggested that this reaction involving the alkylthallium(III) analog, proceeded pri-

JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, VOL. 254, No. 1

AUTHOR INDEX

- | | | |
|-----------------------|-------------------------|----------------------|
| Ackermann, K., C21 | Ikariya, T., 83 | Radeglia, R., C1 |
| Akita, M., 13 | | Reeb, P., 111 |
| Alt, H.G., C21 | Jansen, A., 23 | Rosen, R.P., 89 |
| Armstrong, R.L., 53 | Jin, D.-M., 75 | Rufińska, A., C11 |
| Bailey, W.I. Jr., 53 | Kalinin, V.N., 127 | Schmidbaur, H., 59 |
| Benn, R., C11 | Komiya, S., 83 | Schroth, G., C11 |
| Briant, C.E., C18 | Kuhn, N., C15 | Schuh, W., 33 |
| Brintzinger, H.H., 69 | Kumada, M., 13 | Schwab, W., 33 |
| Bueno, C., 89 | | Schwemlein, H., 69 |
| Bung, I., 23 | Lagow, R.J., 53 | Stötzl, R., 1 |
| Cheng, H.-S., 43 | Lauteschläger, S., 59 | |
| Churchill, M.R., 89 | Laviron, E., 111 | Takahashi, T., 75 |
| Constable, E.C., 105 | Lehmkuhl, H., C11 | Tamao, K., 13 |
| Danowski, F., C11 | Lewis, J., 105 | |
| Davidson, J.L., C6 | Liu, C.-S., 43 | |
| Engelhardt, G., C1 | Maercker, A., 1 | Uchida, Y., 75 |
| Filippou, A.C., C21 | Manojlović-Muir, L., C6 | Usatov, A.V., 127 |
| Fischer, E.O., C21 | Milewski-Mahrla, B., 59 | |
| Franken, S., 33 | Minato, H., 83 | Watakabe, A., 75 |
| Friedrichs, E., 23 | Mingos, D.M.P., C18 | Wilson, W.F., C6 |
| Geoffroy, G.L., 89 | Moise, C., 111 | Winter, M., C15 |
| Guerra, M.A., 53 | Mugnier, Y., 111 | |
| Hall, K.P., C18 | Muir, K.W., C6 | Yamamoto, A., 83 |
| Hartley, F.R., 119 | Murray, S.G., 119 | Yamamoto, T., 83 |
| Hidai, M., 75 | Mynott, R., C11 | Yokotake, I., 75 |
| Hwang, T.-L., 43 | Ortega, R.B., 89 | |
| | Potter, D.M., 119 | Zakharkin, L.I., 127 |
| | Puff, H., 23, 33 | |