

### 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<sup>a</sup> und  
 KLAUS ACKERMANN

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
 Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching und Laboratorium für Anorganische Chemie der  
 Universität Bayreuth<sup>a</sup>, 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  $\eta^2$ -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.

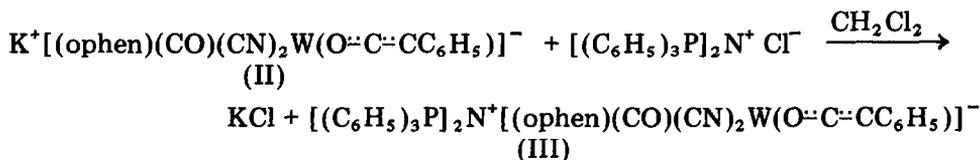
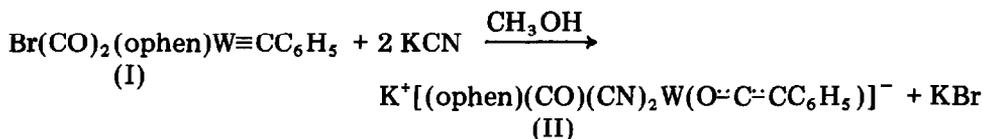
---

Neutrale  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Keten-Komplexe des Wolframs bilden sich bei der Umsetzung von Dicarboxyl- $\eta^5$ -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  $\eta^2$ -Keten-Komplex des Wolframs (II)\*. Inzwischen ist als weiterer solcher Komplex Tetrabutylammonium-[carbonyl(cyano)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -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.



$\text{CH}_3\text{OH}$  wenig und in Diethylether, Tetrahydrofuran, Pentan nicht löslich. Thermogravimetrische Untersuchungen im  $\text{N}_2$ -Strom zeigen, dass bei einer Heizgeschwindigkeit von  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  das Kristall- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $33^\circ\text{C}$  abgegeben wird und bei  $157^\circ\text{C}$  Zersetzung eintritt. Zusammensetzung und Struktur des Komplexes III wurden durch Elementaranalyse, IR-,  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

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

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in DMF- $d_7$  findet man die Signale der Phenanthrolinprotonen ( $\delta$  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 ( $\delta$  7.84; 7.77; 7.68; 7.64; 7.63 und 7.58 ppm), der Phenylprotonen ( $\delta$  7.38 ppm) und des Kristall- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$  5.8 ppm) mit der relativen Gesamtintensität 30/5/4.

Das  $\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C}$ -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  $^{183}\text{W}$ -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  $\eta^2$ -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- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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<sub>Keten</sub>-Bindung ist mit 197.0(14) pm wesentlich kürzer als eine W—C-Einfachbindung (zum Vergleich: W—C<sub>Phenyl</sub> 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  $\eta^2$ -Ketenyl-Komplexen ist [1].

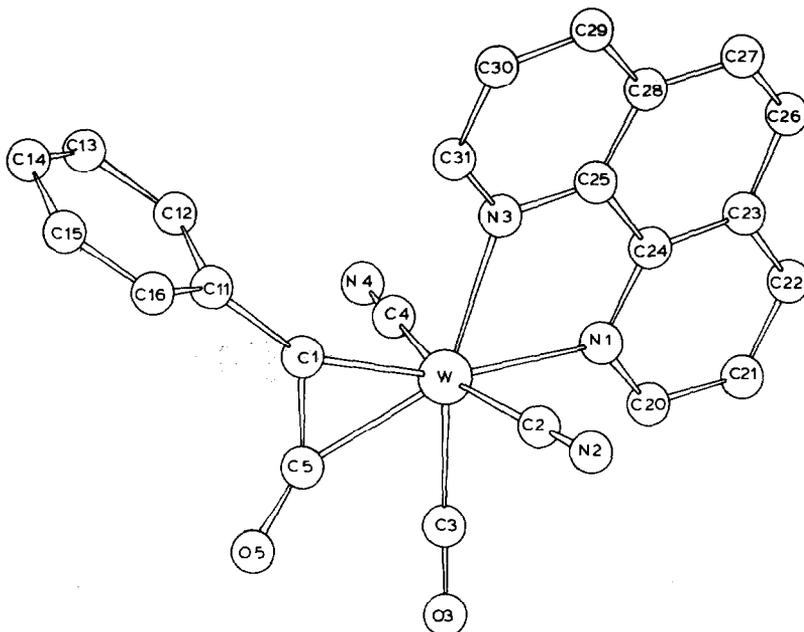


Fig. 1. Struktur des anionischen Ketenylkomplexes III. Wichtigste Abstände in pm und Winkel in Grad:

W—C(1)	197.0(14)	C(1)—W—C(5)	39.7(6)
W—C(5)	214(2)	W—C(5)—C(1)	63.5(9)
C(1)—C(5)	141(2)	C(5)—C(1)—W	77(1)
C(5)—O(5)	125(2)	C(1)—C(5)—O(5)	145(2)
		W—C(5)—O(5)	151.0(13)

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln (Na, Mg,  $P_4O_{10}$ ,  $K_2CO_3$ ) und in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

**Darstellung von (III).** 2.47 g 4.19 mmol) I werden in 35 ml  $CH_3OH$  suspendiert und bei  $25^\circ C$  mit einer Lösung von 577 mg KCN (8.86 mmol) in 25 ml  $CH_3OH$  versetzt. Man rührt 45 Minuten, wobei sich die rote Suspension in eine violette Lösung umwandelt. Nach der Zugabe von 2.42 g (4.21 mmol)  $PPN^+ Cl^-$  in 50 ml  $CH_2Cl_2$  entfernt man das Solvens im Hochvakuum. Man nimmt in 90 ml  $CH_2Cl_2$  auf, filtriert ab und engt das lilafarbene Filtrat im Hochvakuum zur Trockne ein. Man fällt mit  $CH_2Cl_2$  /Essigester (1/3) mehrmals um und entfernt damit aus dem Rückstand  $PPN^+ X^-$  ( $X = Br, Cl$ ). Durch langsames Abkühlen ( $2^\circ C$ /Stunde) einer bei  $25^\circ C$  in  $CH_2Cl_2$  / $Et_2O$  (1/1) gesättigten Lösung auf  $-10^\circ C$  erhält man schwarze, analysenreine Kristalle von III, die bei  $-20^\circ C$  im Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 500 mg, 9% bezogen auf I. Gef.: C, 58.08; H, 3.91; O, 2.73; N, 5.57; Cl, 11.50; W, 14.46.  $C_{61}H_{47}O_2N_5Cl_4P_2W$  (1269.6) ber.: C, 57.70; H, 3.73; O, 2.50; N, 5.50; Cl, 11.10; W, 14.48%.

### Literatur

- 1 F.R. Kreissl, K. Eberl und W. Uedelhoven, Chem. Ber., 110 (1977) 3782.
- 2 E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 110 (1977) 805.
- 3 W.J. Sieber, K. Eberl, M. Wolfgruber und F.R. Kreissl, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 4 R. Appel und A. Hauss, Z. Anorg. Allgem. Chem., 311 (1961) 290.
- 5 Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ;  $a$  973.4(3),  $b$  1593.8(4),  $c$  2122.7(6) pm,  $\alpha$  105.40(2),  $\beta$  111.30(2),  $\gamma$  104.28(2),  $V$  2734  $\text{\AA}^3$ ;  $R^1 = R^2 = 0.07$ . Eine ausführliche Veröffentlichung ist in Vorbereitung.
- 6 V.A. Semion und Y.T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim., 9 (1968) 1046.