

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

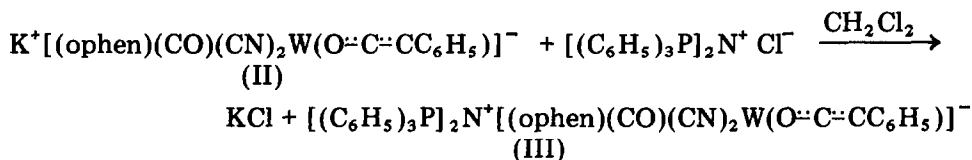
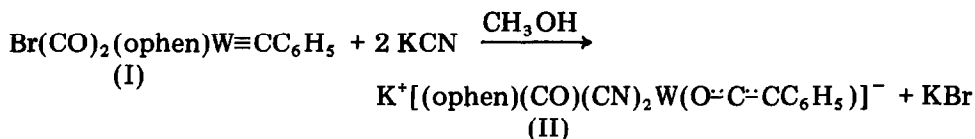
The reaction of $Br(CO)_2(ophen)W\equiv CC_6H_5$ with KCN leads to the formation of the first anionic η^2 -ketenyl complex $[(ophen)(CO)(CN)_2W(O=C=CC_6H_5)]^-$, which has been isolated in a crystalline state as the $[(C_6H_5)_3P]_2N^+$ salt and characterised by elemental analyses, IR, 1H NMR, ^{13}C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

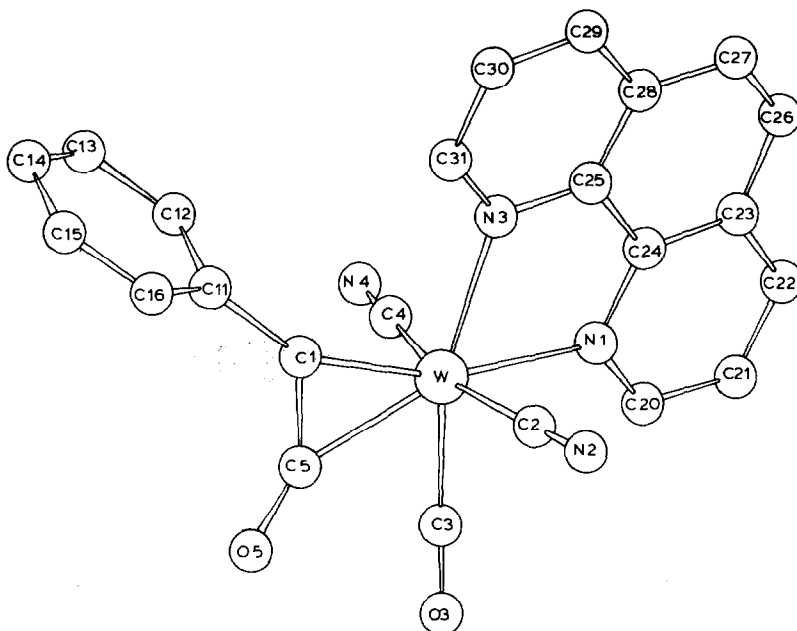


Fig. 1. Struktur des anionischen Ketenylkomplexes III. Wichtigste Abstände in pm und Winkel in Grad:

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 PI , $Z = 2$; a 973.4(3), b 1593.8(4), c 2122.7(6) pm, α 105.40(2), β 111.30(2), γ 104.28(2), V 2734 \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.