

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALLKETEN-VERBINDUNGEN

XXIII*. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON α -[DICARBONYL- (η^5 -CYCLOPENTADIENYL)TRIMETHYLPHOSPHINWOLFRAMA]- α -(4-METHYLPHENYL)ESSIGSÄUREMETHYLESTER

WERNER J. SIEBER, MATHIAS WOLFGRUBER, FRITZ R. KREISSL*

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

und OLLI ORAMA

Department of Chemistry, University of Helsinki (Finnland)

(Eingegangen den 30. März 1984)

Summary

Transition-metal-substituted η^1 -ketenes react with methanol to form methyl acetate with the metal in the α -position. X-Ray analysis proves the *trans*-position of the two carbonyl ligands.

η^2 -Ketenylkomplexe $C_5H_5(CO)[P(CH_3)_3]M-C(R)CO$ ($M = Mo, W$; $R =$ alkyl, aryl, SiR_3 , Fc) gehen bei der Addition von Lewisbasen wie Trimethylphosphin oder Kohlenmonoxid in η^1 -Ketenylverbindungen $C_5H_5(CO)_{3-n}[P(CH_3)_3]_nM-C(R)CO$ ($n = 1, 2$) über [2]. Während im Fall der bisphosphin-substituierten Vertreter die gegenseitige *trans*-Stellung beider Phosphinliganden mit Hilfe einer Röntgenstrukturuntersuchung [3] nachgewiesen werden konnte, wurde die *trans*-Anordnung der Carbonylliganden in $C_5H_5(CO)_2[P(CH_3)_3]M-C(R)CO$ bisher nur anhand von IR- und ^{13}C -NMR-Spektren gefolgert [2].

Die Konfiguration dieser Übergangsmetall-substituierten Ketene wurde nun unter den Annahme gesichert, dass sich bei der Derivatisierung, z. B. der Umwandlung der Ketene in eine Esterfunktion die gegenseitige Anordnung der Liganden am Zentralmetall nicht ändert. Die Röntgenstrukturanalyse der durch mildes Einwirken von Methanol auf $C_5H_5(CO)_2[P(CH_3)_3]W-C(C_6H_4CH_3)CO$ zugänglichen Titelverbindung $C_5H_5(CO)_2[P(CH_3)_3]W-CH(C_6H_4CH_3)COOCH_3$ (I) [4] zeigt für den $C_5H_5(CO)_2[P(CH_3)_3]W$ -Rest die

*XXII. Mitteilung siehe Lit. 1.

TABELLE 1

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{eq}</i> (× 10 ³)
W	0.0436(1)	0.25585(9)	0.28379(7)	44.(0.3)
P(1)	0.2250(7)	0.3334(6)	0.2024(5)	53(3)
C(1)	0.168(3)	0.458(3)	0.113(2)	69(17)
C(2)	0.292(3)	0.198(3)	0.106(3)	78(18)
C(3)	0.403(3)	0.423(3)	0.310(3)	85(21)
C(4)	0.064(3)	0.463(2)	0.332(2)	62(16)
C(5)	-0.068(3)	0.208(3)	0.102(2)	65(14)
C(6)	-0.191(3)	0.300(2)	0.289(2)	54(13)
C(7)	-0.260(3)	0.383(2)	0.206(2)	54(14)
C(8)	-0.274(3)	0.619(3)	0.182(3)	86(21)
O(4)	0.093(3)	0.586(2)	0.373(2)	99(9)
O(5)	-0.124(2)	0.172(2)	0.001(1)	85(9)
O(6)	-0.344(2)	0.341(2)	0.097(1)	78(9)
O(7)	-0.234(2)	0.523(2)	0.256(1)	71(8)
C(21)	-0.291(2)	0.171(2)	0.276(2)	49.(8)
C(22)	-0.358(3)	0.062(2)	0.166(2)	56(10)
C(23)	-0.446(2)	-0.055(2)	0.163(2)	54(9)
C(24)	-0.474(3)	-0.077(2)	0.263(2)	61(11)
C(25)	-0.407(2)	0.031(2)	0.376(2)	57(10)
C(26)	-0.324(3)	0.147(3)	0.375(2)	57(10)
C(27)	-0.562(3)	-0.205(3)	0.258(3)	86(10)
C(11)	0.123(3)	0.044(3)	0.306(2)	77(10)
C(12)	0.008(3)	0.055(3)	0.341(3)	85(9)
C(13)	0.044(4)	0.155(3)	0.442(3)	87(10)
C(14)	0.193(3)	0.216(3)	0.471(2)	77(10)
C(15)	0.240(4)	0.149(4)	0.377(3)	77(10)

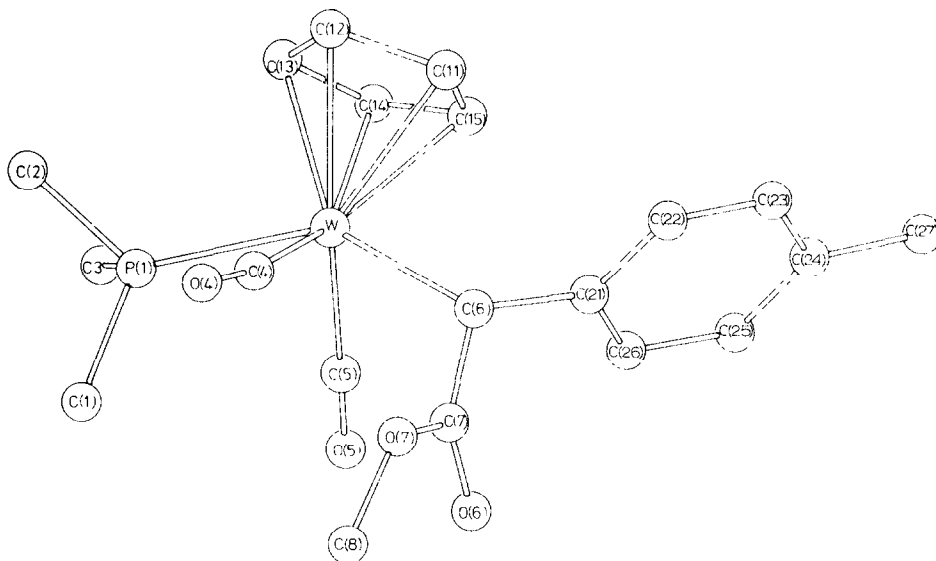


Fig. 1. Molekülansicht von I.

TABELLE 2

BINDUNGSABSTANDE (pm) UND -WINKEL ($^{\circ}$) IN I

W—P(1)	245.0(7)	P(1)—C(1)	179.7(29)	C(7)—O(6)	125.6(23)
W—C(4)	196.0(24)	P(1)—C(2)	184.8(32)	C(7)—O(7)	134.1(26)
W—C(5)	202.6(22)	P(1)—C(3)	181.3(23)	O(7)—C(8)	143.0(37)
W—C(6)	234.4(27)	C(4)—O(4)	118.2(27)	C(24)—C(27)	146.6(40)
W—C(11)	229.1(30)	C(5)—O(5)	111.6(25)		
W—C(12)	227.9(35)	C(6)—C(7)	144.0(33)		
W—C(13)	233.8(39)	C(6)—C(21)	151.1(32)		
W—C(14)	236.7(27)	130.1(40)	\sphericalangle	C _{Cp} —C _{Cp}	\leq 144.0(47)
W—C(15)	229.5(34)	135.0(34)	\sphericalangle	C _{Ph} —C _{Ph}	\leq 143.0(24)
C(5)—W—C(4)	103.5(1.0)	W—C(6)—C(7)	111.8(1.8)		
C(6)—W—C(4)	77.4(1.0)	W—C(6)—C(21)	114.7(1.5)		
C(6)—W—C(5)	81.8(0.9)	C(6)—C(7)—O(7)	114.4(1.6)		
P(1)—W—C(4)	75.0(0.9)	C(6)—C(7)—O(6)	128.5(2.0)		
P(1)—W—O(5)	76.4(0.8)	C(7)—O(7)—C(8)	120.7(1.7)		
P(1)—W—C(6)	139.4(0.6)				

erwartete Geometrie mit beiden Carbonylliganden in einer gegenseitigen *trans*-Stellung auf.

Die Lage- und Temperaturparameter enthält Tabelle 1, die Ansicht des Moleküls findet sich in Fig. 1. Die wichtigsten Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) von I werden in der Tabelle 2 aufgeführt.

In I beträgt der Abstand vom Zentralmetall zum sp^3 -hybridisierten C(6)-Kohlenstoffatom der α -4-Methylphenylelessigsäuremethylester-Gruppierung 234.4 pm und ist somit grösser als die W—C(sp^2)-Bindung (227 pm) im vergleichbaren metall-substituierten Keten [4] oder als die entsprechende W—C(sp)-Bindungslänge (213 pm) in σ -Alkinkomplexen [5]. Innerhalb der α -4-Methylphenylelessigsäuremethylester-Einheit finden sich dann die zu erwartenden Bindungslängen und -winkel.

Die Bestimmung der Kristalldaten (siehe Tabelle 3) und die Intensitätsmessungen wurden auf einem Syntex P2 Vierkreisdiffraktometer durchgeführt ($2^{\circ} < 2\theta < 45^{\circ}$), ω -Scan, Mo- K_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator, λ 71.069 pm, Raumtemperatur). Nach einer empirischen Absorptionskor-

TABELLE 3

KRISTALLDATEN VON I

Summenformel	C ₂₀ H ₂₅ O ₄ PW
Molekulargewicht	544.2
Raumgruppe	P1
Molekül/Zelle	2
Zellkonstante: a	968(1) pm
b	981(1) pm
c	1207(1) pm
α	103.2(0.1) $^{\circ}$
β	109.4(0.1) $^{\circ}$
γ	92.4(0.1) $^{\circ}$
Dichte (berechnet)	1.73 g cm ⁻³
Linearer Absorptionsk.	
μ (Mo- K_{α})	59.6 cm ⁻¹

rektur mit 8 Reflexen in $10^\circ < 2\theta < 39^\circ$ wurden durch eine dreidimensionale Patterson-Synthese die Lageparameter des Wolframatoms und mittels einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese die übrigen Nicht-Wasserstoffatome erhalten. (3146 unabhängige Strukturaktoren, $I \geq 2\sigma(I)$, SHELTX) R 7.8%.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. O.O. dankt der Emil Aaltonen Foundation für ein Stipendium und der Universität Konstanz für eine Gastprofessur.

Literatur

- 1 F.R. Kreissl, W.J. Sieber und H.G. Alt, Chem. Ber., im Druck.
- 2 W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 112 (1979) 3376.
- 3 F.R. Kreissl, A. Frank, U. Schubert, T.L. Lindner und G. Huttner, Angew. Chem., 88 (1976) 649; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 632.
- 4 K. Eberl, M. Wolfgruber, W. Sieber und F.R. Kreissl, J. Organomet. Chem., 236 (1982) 171.
- 5 W. Sieber, M. Wolfgruber, D. Neugebauer, O. Orama und F.R. Kreissl, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 67.