

Preliminary communication

[4+2]-CYCLOADDITIONEN MIT UEBERGANGSMETALLKOORDINIERTEM DIPHENYLTELLUROKETON

HELMUT FISCHER* und ULRIKE GERBING

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

(Eingegangen den 11. Oktober 1985)

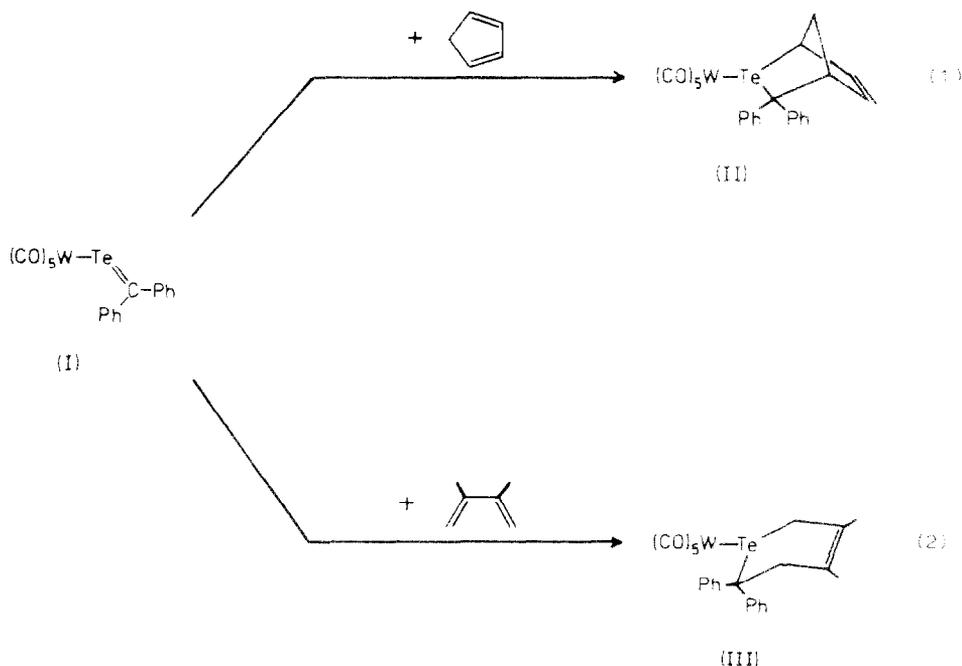
Summary

Pentacarbonyl(diphenyltelluroketone)tungsten, $(\text{CO})_5\text{W}(\text{Te}=\text{CPh}_2)$, reacts with cyclopentadiene and 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, respectively, via [4+2]-cycloaddition to give the new telluroether complexes pentacarbonyl(3,3-diphenyl-2-tellurabicyclo[2.2.1]hept-5-ene)tungsten and pentacarbonyl(2,2-diphenyl-4,5-dimethyl-1-telluracyclohex-4-ene)tungsten, respectively.

Telluroaldehyde and -ketone sind im freien Zustand nicht beständig. Kürzlich gelang es uns jedoch, Diphenyltelluroketon in der Koordinationssphäre von Wolfram aufzubauen und durch Bindung an das Metall zu stabilisieren [1]. In der komplexierten Form liegt Diphenyltelluroketon nun als gut handhabbarer Synthesebaustein vor.

Bereits bei -25°C reagiert Pentacarbonyl(diphenyltelluroketon)wolfram (I) mit Cyclopentadien (Molverhältnis 1/10) in Dichlormethan innerhalb von ca. fünf Minuten unter [4+2]-Cycloaddition zu Pentacarbonyl(3,3-diphenyl-2-tellurabicyclo[2.2.1]hept-5-en)wolfram (II) (Gl. 1). Die Reaktion lässt sich gut anhand der Verfärbung der Lösung von Tiefblau nach Braun verfolgen. Eine prinzipiell mögliche, gleichzeitig ablaufende metallkatalysierte Polymerisation von Cyclopentadien wird nicht beobachtet. Ähnlich, allerdings langsamer, wird 2,3-Dimethyl-1,3-butadien an I unter Bildung von Pentacarbonyl(2,2-diphenyl-4,5-dimethyl-1-telluracyclohex-4-en)wolfram (III) addiert (Gl. 2). Wegen der deutlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeit muss die Reaktion bei -25°C in nahezu reinem 2,3-Dimethyl-1,3-butadien durchgeführt werden. Sie ist nach ca. 45 Minuten beendet.

Im festen Zustand sind die Verbindungen II und III thermisch weitgehend beständig und nur wenig luftempfindlich. Sie sind in unpolaren Solventien mässig, in polaren sehr gut löslich. Frisch bereitete Lösungen von reinem II bzw. III sind



gelb, färben sich jedoch bei Raumtemperatur rasch braun, zurückzuführen auf die Abspaltung von elementarem Tellur. Dieses wird beim Auskristallisieren offensichtlich in die Kristalle mit eingebaut, so dass diese blauschwarz bis schwarz sind.

Im IR-Spektrum von II und III im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Hexan; II: 2068m, 1980vw, 1946s, 1940vs, 1936sh cm^{-1} ; III: 2068m, 1981vw, 1941vs,br, 1936sh cm^{-1}) sind im Vergleich zu I alle einander entsprechenden Schwingungen (mit Ausnahme der A_1 -Bande der *cis*-CO-Liganden) zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Dies spricht für eine gegenüber Diphenyltelluroketon im wesentlichen geringere π -Akzeptorfähigkeit der neuen Telluracyclen. Die *E*-Bande ist aufgespalten bzw. stark verbreitert, die für $(\text{CO})_5\text{ML}$ -Komplexe formal IR-verbote B_1 -Absorption ist beobachtbar. Es muss daher eine Wechselwirkung zwischen den Telluracyclen und den CO-Gruppen angenommen werden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II (60 MHz, 300 K, Solvens und Standard: CD_2Cl_2) beobachtet man jeweils ein Singulett bei 2.82 und 2.86 ppm für den *anti*- und *syn*-Wasserstoff der CH_2 -Brücke und Multipletts bei 2.95 (CPh_2-CH), 5.25 ($\text{Te}-\text{CH}$), 5.5 ($=\text{CH}$), 6.5 (3J 5.6 und 2.8 Hz, $=\text{CH}$) und 7.1 (Ph) ppm. Wegen der vielfältigen Kopplungen und der daraus resultierenden Breite der Signale ist noch unklar, ob Isomere bezüglich der W-Te-Bindung auftreten oder nicht, oder ob eine rasche Isomerisierung erfolgt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von III (60 MHz, 300 K, Solvens und Standard: CD_2Cl_2) zeigt Resonanzen bei 1.50 (s, CH_3 benachbart zu CPh_2), 1.90 (s, CH_3 benachbart zu Te), 7.05–7.30 (m, Ph) ppm sowie vier sehr breite Singuletts (Verhältnis ungefähr 1/1/1/1) bei 2.75, 3.19, 3.55 und 3.65 ppm für die beiden CH_2 -Gruppen. Beim analogen Selen-Komplex [2] beobachtet man bei 300 K für die CH_2 -Gruppen ein Multiplett (in CD_2Cl_2) bzw. zwei breite Singuletts (C_6D_6). Die Aktivierungsenergie für die pyramidale Inversion am Schwefel bzw. Selen in den Pentacarbonylwolfram-Komplexen $(\text{CO})_5\text{W}[\text{XCH}_2\text{SiMe}_3]_2$ beträgt 37.3 kJ/mol ($\text{X} = \text{S}$) [3] bzw. 54.8 kJ/mol ($\text{X} =$

Se) [4]. Bei der entsprechenden Tellurverbindung ist mit einer noch höheren Inversionsbarriere zu rechnen. Ringinversionsbarrieren sind hingegen im allgemeinen wesentlich niedriger. Es liegt daher nahe anzunehmen, dass die pyramidale Inversion beim Telluroether-Komplex III bei Raumtemperatur bezüglich der $^1\text{H-NMR-Zeitskala}$ langsam ist. Die vier breiten Signale sollten sich somit den beiden verschiedenen CH_2 -Gruppen der zwei Invertomere IIIa und IIIb zuordnen lassen: 2.75 (IIIa: Te-CH_2), 3.19 (IIIb: Te-CH_2), 3.55 (IIIa: $\text{CPh}_2\text{-CH}_2$) und 3.65 (IIIb: $\text{CPh}_2\text{-CH}_2$) ppm. In den Massenspektren beobachtet man jeweils den Molekülpeak mit geringer Intensität, nicht jedoch, wie sonst bei Carbonylkomplexen üblich, die sukzessive Abspaltung der fünf Carbonylliganden. Aus dem Auftreten der Fragmentionen $[(\text{CO})_n\text{WTe}]^+$ ($n = 1$ bis 5) lässt sich vielmehr entnehmen, dass zunächst der C_nH_m -Teil des Telluracyclus abgespalten wird. Die resultierenden organischen Bruchstücke und deren Folgeprodukte bilden die intensivsten Peaks im Spektrum. Die wichtigsten Molekülionen, die zugleich auch die Identität der Liganden in II und III belegen, sind bei II $[\text{C}_2\text{Ph}_4]^+$ (m/e 332, 13%), $[\text{M} - (\text{CO})_5\text{WTe}]^+$ (m/e 232, 100%), $[\text{Ph}_2\text{CC}\equiv\text{CH}]^+$ (m/e 191, 25%), $[\text{Ph}_2\text{CH}]^+$ (m/e 167, 41%), $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CHC}_6\text{H}_4]^+$ (m/e 165, 27%), $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (m/e 91, 21%) und bei III $[\text{C}_2\text{Ph}_4]^+$ (m/e 332, 46%), $[\text{M} - (\text{CO})_5\text{WTe}]^+$ (m/e 248, 36%), $[\text{Ph}_2\text{CCHCMeCMeCH}_2]^+$ (m/e 247, 100%), $[\text{Ph}_2\text{CCHCMeCHCH}_2]^+$ (m/e 233, 31%), $[\text{Ph}_2\text{CC}\equiv\text{CMe}]^+$ (m/e 203, 11%), $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CHC}_6\text{H}_4]^+$ (m/e 165, 20%) und $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (m/e 91, 61%). Für eine elektronenstossinduzierte Retro-Diels-Alder-Reaktion gibt es im Massenspektrum keine Hinweise.

Die Reaktivität der metallkoordinierten Heterodienophile X=CPh_2 in $(\text{CO})_5\text{W}[\text{X=CPh}_2]$ nimmt in der Reihe $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ drastisch zu: während für die vollständige Umsetzung von I mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bei -25°C ca. 45 Minuten erforderlich sind, werden für diejenige des Selenoketon-Komplexes bei Raumtemperatur bereits 10 Stunden benötigt [2]. Der analoge Thioketon-Komplex schliesslich reagiert unter vergleichbaren Bedingungen nicht mehr.

Experimentelles

Pentacarbonyl(3,3-diphenyl-2-tellurabicyclo[2.2.1]hept-5-en)wolfram (II).

Eine Lösung von 530 mg (0.86 mmol) I und 570 mg (8.6 mmol) Cyclopentadien in 5 ml Dichlormethan wird bei -25°C ca. 5 min gerührt, wobei sie sich von Tiefblau nach Dunkelbraun verfärbt. Anschliessend werden die Reaktionsprodukte bei -25°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (zunächst 10/1, Dichlormethan-Anteil dann über 5/1 bis 3/1 ansteigend) an Kieselgel chromatographiert. Die vorauslaufende grüne, noch geringe Mengen an I enthaltende Zone wird aufgefangen. Nach Entfernen des Solvens im Hochvakuum bei -25°C wird der Rückstand aus Pentan/ CH_2Cl_2 (4.5/1) umkristallisiert. Schwarze Kristalle. Ausb.: 140 mg (24% bez. auf I). Schmp.: 110°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 39.87; H, 2.32; O, 11.59; W, 26.25; Mol.-Gew. 684 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{184}W und ^{128}Te). $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{TeW}$ ber.: C, 40.40; H, 2.36; O, 11.70; W, 26.89%; Mol.-Gew. 683.8.

Pentacarbonyl(4,5-dimethyl-2,2-diphenyl-1-telluracyclohex-4-en)wolfram (III). 560 mg (0.91 mmol) I werden in einem Gemisch aus 7.0 ml 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 0.5 ml CH_2Cl_2 ca. 45 min bei -25°C gerührt und anschliessend mit Pentan/Dichlormethan (zunächst 10/1, dann 5/1) bei -25°C an Kieselgel chromatographiert. Die vorauslaufende blaugrüne Zone wird aufgefangen. Nach

Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum bei -25°C wird der Rückstand aus Pentan/Dichlormethan (10/1) umkristallisiert. Grünschwärze Stäbchen.

Ausb.: 75 mg (12% bez. auf I). Schmp.: 115°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 41.33; H, 3.02; O, 11.26; W, 25.87; Mol.-Gew. 700 (massenspektroskopisch, bez. auf ^{184}W und ^{128}Te). $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{TeW}$ ber.: C, 41.14; H, 2.88; O, 11.43; W, 26.27%; Mol.-Gew. 699.9.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen sowie Frl. U. Graf und Herrn M. Barth für die Elementaranalysen.

Literatur

- 1 H. Fischer und S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.*, **252** (1983) C63.
- 2 H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede und R. Benn, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 3 E.W. Abel, S.K. Bhargava und K.G. Orrell, *Progr. Inorg. Chem.*, **32** (1984) 1.
- 4 E.W. Abel, S.K. Bhargava, P.K. Mittal, K.G. Orrell und V. Sik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 535.