

Übergangsmetallketen-Verbindungen

XXIX *. Cyclopropylsubstituierte η^1 - und η^2 - Ketenylverbindungen des Wolframs; Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse in Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 - cyclopropylketenyl)(trimethylphosphin)wolfram

Werner J. Sieber, Matthias Wolfgruber, N. Hoa Tran-Huy, H.R. Schmidt, H. Heiss,
Peter Hofmann* und Fritz R. Kreissl*

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

(Eingegangen den 13. August 1987)

Abstract

Synthesis and spectroscopic data of carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -cyclopropylketenyl)(trimethylphosphine)tungsten and dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -cyclopropylketenyl)(trimethylphosphine)tungsten are reported. The electronic structure of, and types of bonding in carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -cyclopropylketenyl)(trimethylphosphine)tungsten are described.

Zusammenfassung

Für Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -cyclopropylketenyl)trimethylphosphin-wolfram und Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -cyclopropylketenyl)(trimethylphosphin)wolfram werden Synthese und spektroskopische Daten berichtet sowie am Beispiel von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -cyclopropylketenyl)(trimethylphosphin)wolfram die Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse diskutiert.

Einleitung

Bei massenspektroskopischen Studien bisher dargestellter η^1 - und η^2 -Ketenylkomplexe η^5 -C₅H₅(CO)₂(PR₃)M[η^1 -C(CO)R'] [2–4] bzw. η^5 -C₅H₅(CO)(PR₃)M[η^2 -

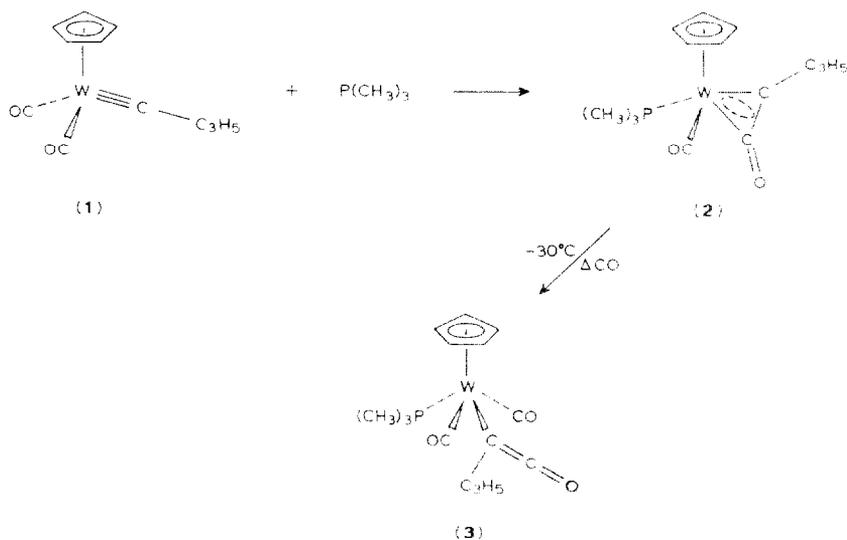
* XXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

$C(CO)R'$] [2–5] mit $M = Mo, W$ und $R = Me, Et, Ph$, bzw. $R' = \text{alkyl, aryl, SiR}_3, C_5H_4FeC_5H_5$ konnte unter verschiedenen Ionisierungsbedingungen (EI, FI, FD) meist kein Signal für das jeweilige Molekülion, sondern nur für die Fragmentionen $M - CO^{+}$, $M - PR_3^{+}$ bzw. $M - CO - PR_3^{+}$ gefunden werden. Diese Ionen entsprechen den Carbinkomplexionen $\eta^5-C_5H_5(CO)(PR_3)M \equiv CR^{++}$ und $\eta^5-C_5H_5(CO)_2M \equiv CR^{++}$. Ferner zeigten die η^2 -Ketenylvertreter in den ^{13}C -NMR-Spektren für den zentralen Ketenkohlenstoff in der Regel [3,4] keine ^{31}P - ^{13}C - und im Fall der Wolframverbindungen auch keine ^{183}W - ^{13}C -Kopplungskonstante. Mit der Einführung des sowohl Donor- als auch Akzeptoreigenschaften aufweisenden Cyclopropylsubstituenten [6] erhofften wir uns zumindest die Stabilisierung der entsprechenden Molekülionen unter MS-Bedingungen.

Präparative Ergebnisse

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -cyclopropylcarbin)wolfram (**1**) setzt sich bei $-15^\circ C$ mit der äquivalenten Menge an Trimethylphosphin nahezu quantitativ zu Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -cyclopropylketenyl)trimethylphosphin)wolfram (**2**) $\eta^5-C_5H_5(CO)(PR_3)W[\eta^2-C(CO)C_3H_5]$ um, welches dann selbst unter einem Kohlenmonoxiddruck von 60 bar bei tiefen Temperaturen ein Molekül CO addiert. Hierbei geht der η^2 -Ketenylkomplex unter Öffnung des ungesättigten Metall-Kohlenstoff-Dreirings in die η^1 -Ketenylverbindung $\eta^5-C_5H_5(CO)_2(PR_3)W[\eta^1-C(CO)C_3H_5]$ (**3**) über. Bei einem CO-Druck von 60 bar und einer Reaktionstemperatur von $30^\circ C$ erfolgt schliesslich eine reduktive Ketenyl-Alkinyl-Umwandlung unter Ausbildung von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(cyclopropylethynyl)-trimethylphosphinwolfram [7].

Der η^2 -Ketenylvertreter (**2**) fällt in Form oranger, diamagnetischer Kristalle an, welche sich gut in Dichlormethan und Aceton, nicht aber in Ether und Pentan lösen.



Ähnliche Eigenschaften zeigt die gelbe η^1 -Ketenylverbindung (**3**), welche jedoch bei Raumtemperatur in Lösung unter Abspaltung von Kohlenmonoxid wieder in den Ausgangskomplex $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{PR}_3)\text{W}[\eta^2\text{-C}(\text{CO})\text{C}_3\text{H}_5]$ übergeht.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Die Lösungsspektren (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) der η^2 - und η^1 -Ketenylverbindungen **2** (Keten-CO 1700m; W-CO 1892s) und **3** (Keten-CO 2040vs, W-CO 1937s, 1845vs) zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zwei bzw. drei Absorptionen, deren Lagen und Intensitäten mit den bereits beschriebenen Ketenylvertretern [3,4] vergleichbar sind.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

In den Protonenresonanzspektren (chemische Verschiebungen relativ $\text{CDHCl}_2 = 5.4$ ppm, $^{31}\text{P-}^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) beider Ketenylkomplexe findet man jeweils vier Signale [**2**: 5.61 (d/1.3, 5H), 2.93 (m,1H) 0.95 (m,4H), 1.38 (d/10.0, 9H); **3**: 5.18 (d/2.4, 5H), 1.02 (m,1H), 0.65 (m,4H), 1.67 (d/9.4 Hz, 9H)] mit den relativen Intensitäten 5/1/4/9, welche zwanglos den Cyclopentadienyl-, C(1)-Cyclopropyl-, C(2/3)-Cyclopropyl- und den *P*-Methylprotonen zuzuordnen sind. Hervorzuheben ist bei **2** die starke Entschirmung des C(1)-Protons am Cyclopropylring, welche auf einem Elektronenabzug durch den ungesättigten Wolframacyclopropenonring beruht.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Die wichtigsten Informationen über die Konstitution der neuen Ketenylverbindungen liefern die protonenrauschentkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren. Die Zuordnung der Signale erfolgt aufgrund der chemischen Verschiebungen (relativ $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$ ppm), der Aufspaltungen ($^{31}\text{P-}^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten in Hz in Klammern) und von Gated Decoupling Spektren: **2**: W-CO 230.5 (d/8.5), CO_{Keten} 202.7 (d/2.4), C_{Keten} 209.8 (d/4.9), C_5H_5 92.3, PCH_3 21.0 (d/35.4), C(1) 20.9, C(2/3) 10.9 (d/23.2); **3**: W-CO 226.5 (d/17.1), CO_{Keten} 159.5, C_{Keten} 19.7 (d/9.7), C_5H_5 90.5, PCH_3 20.4 (d/36.6), C(1) 13.2, C(2/3) 9.8. Besondere Aufmerksamkeit beanspruchen beim η^2 -Ketenylkomplex die Signale der Ketengruppierung. Nach der Theorie der Kopplungen, welcher zufolge Spin-Spin-Wechselwirkungen vornehmlich über Fermikontaktwechselwirkungen – also σ -Bindungen – vermittelt werden [8,9], sollte man für das terminale Ketenkohlenstoffatom eine grössere $^{31}\text{P-}^{13}\text{C}$ -Kopplung erwarten. Aufgrund dieser Aussage und durch Vergleich mit früher beschriebenen Ketenylkomplexen [3,4] können die Dubletts bei δ 209.8 ppm mit $^2J(^{31}\text{P-}^{13}\text{C})$ 4.9 Hz und δ 202.7 ppm mit $^2J(^{31}\text{P-}^{13}\text{C})$ 2.4 Hz dem terminalen bzw. dem zentralen Ketenkohlenstoff zugeordnet werden. Bemerkenswert ist hierbei das Auftreten einer Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen dem zentralen Ketenkohlenstoff und dem Phosphoratom. Das Auftreten dieser Kopplung bestätigt erstmals auch in Lösung das Vorliegen eines Metall-Kohlenstoff-Dreirings, der bereits früher am Beispiel von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -4-methylphenylketenyl)-bis(trimethylphosphin)wolfram [5] für die kristalline Form durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen worden ist. Aufgrund dieses NMR-spektroskopischen Befundes ist bei einer erneuten Untersuchung dieses Tolyketenyl-Vetreters [2] ebenfalls eine $^2J(^{31}\text{P-}^{13}\text{C})$ -Kopplung von 1.7 Hz gefunden worden.

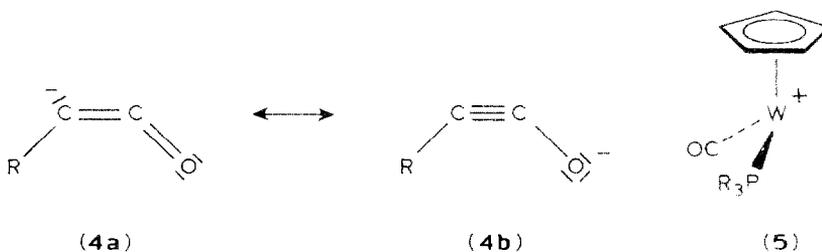
Massenspektren

In den EI-Massenspektren der Komplexe **2** und **3** lässt sich erstmals das Molekülion für einen η^2 - und einen η^1 -Ketenylkomplex nachweisen: **2**: M^+ $m/z = 434$; **3**: M^+ $m/z = 462$. Bisher ist es unter Anwendung verschiedenster Ionisierungsmethoden (EI, FI, FD) nicht gelungen, von η^2 - und η^1 -Ketenylverbindungen aussagekräftige Massenspektren zu erhalten; vielmehr deckten sich die Massenspektren mit den jeweiligen Daten der Dicarbonyl[(η^5 -cyclopentadienyl)-[4,10] und Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphin)carbinokomplexe [11], welche sich bei der thermischen Zersetzung der η^2 -Ketenylverbindungen bilden. Bei den Verbindung **2** führt vom Molekülion ($m/z = 434$) ausgehend der Verlust einer Carbonylgruppe zum Fragmentation η^5 -C₅H₅(CO)(PMe₃)W≡CC₃H₅⁺ ($m/z = 406$), welches den Basispeak im Spektrum bildet. Die weitere Fragmentierung läuft dann entweder über die Abspaltung von Trimethylphosphin oder über die mit einer Umlagerung verbundene Eliminierung eines PC₂H₆-Teilchens und die nachfolgende Freisetzung eines Methylradikals. Das auf diesen beiden Wegen gebildete η^5 -Cyclopentadienylcyclopropylcarbin-Ion verliert anschliessend Ethylen. Der Folgezerfall beginnt mit der sukzessiven Abspaltung zweier Ethenmoleküle.

Wie bei der Verbindung **2** findet man nun auch beim η^1 -Ketenylkomplex η^5 -C₅H₅(CO)₂(PMe₃)W[η^1 -C(CO)C₃H₅] erstmals das Signal für das Molekülion ($m/z = 462$). Der anschliessende Verlust einer Carbonylgruppe führt zum Fragmentation ($m/z = 434$), welches sowohl als η^2 -Ketenyl- (η^5 -C₅H₅(CO)(PMe₃)M[η^2 -C(CO)-C₃H₅]⁺) als auch als ungesättigtes η^5 -C₅H₅(CO)(PMe₃)M[η^1 -C(CO)C₃H₅]⁺ beschrieben werden kann. Der weitere Abbau wird durch die parallele Abspaltung von Trimethylphosphin oder Kohlenmonoxid eingeleitet. Die resultierenden Fragmente entsprechen dann η^5 -C₅H₅(CO)₂W≡CC₃H₅⁺ ($m/z = 358$) bzw. η^5 -C₅H₅(CO)(PMe₃)W≡CC₃H₅⁺ oder η^5 -C₅H₅(PR₃)W[η^1 -C(CO)C₃H₅]⁺ ($m/z = 406$).

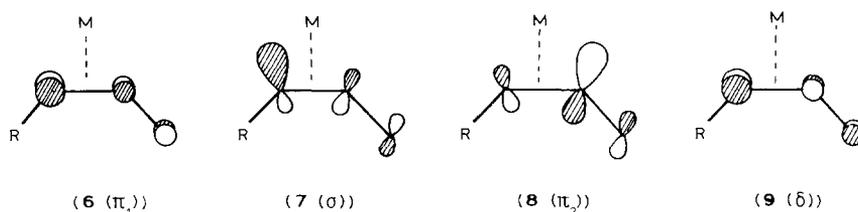
Bindungsverhältnisse und Elektronenstruktur

Die Bindungsverhältnisse und Elektronenstruktur in η^2 -Ketenylkomplexen des hier vorliegenden Typs, in denen ein Ketenylligand RC₂O⁻ (**4**) formal Bindungspartner eines d^4 -CpW(CO)(PR₃)⁺ Metallfragmentes **5** ist, lassen sich einfach aus der Kenntnis der Valenzorbitale beider Bausteine ableiten.



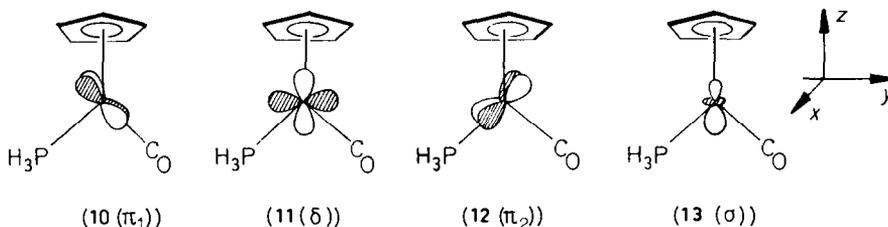
Gewinkelte Ketenyleinheiten **4** entsprechen in ihrer Elektronenstruktur den potentiell als 4-Elektronendonoren wirksamen Alkinliganden [12], wie sie in grosser Zahl bei d^4 -Übergangsmetallkomplexen gefunden werden [13]. Dies zeigen bereits die beiden mesomeren Schreibweisen **4a** und **4b**; die offensichtliche Analogie zwischen komplexgebundenen Acetylenen und η^2 -Ketenylgruppen wurde bereits ausführlich beschrieben [14].

Die Valenzorbitale von **4** sind aus denen eines Ketens oder eines Hydroxyacetyls leicht im Rahmen einfacher PMO-Überlegungen (Deprotonierung, Winkelung) erhältlich.



Entsprechend ansteigender Orbitalenergie sind sie in **6–9** qualitativ dargestellt. Die beiden MOs **6** und **7**, beide besetzt, entsprechen im C–C-Bereich den beiden besetzten π -MOs von Alkinen, analoges gilt für die leeren MOs **8** und **9** und die beiden unbesetzten π^* -Orbitale von C–C-Dreifachbindungen. Winkelung und Anbindung des Sauerstoffs führen für **7** und **8**, die beiden “in-plane”-Orbitale, zu Rehybridisierung und zur Inequivalenz der MO-Koeffizienten an C(1) und C(2) des Ketenylliganden [14], die Entartung im ursprünglichen π - und π^* -Orbitalsatz ist aufgehoben. Relativ zu einem potentiell koordinierenden Metallzentrum (M in **6–9**) sind die Symmetrieeigenschaften von **6–9** vom π -, σ -, π - und δ -Typ.

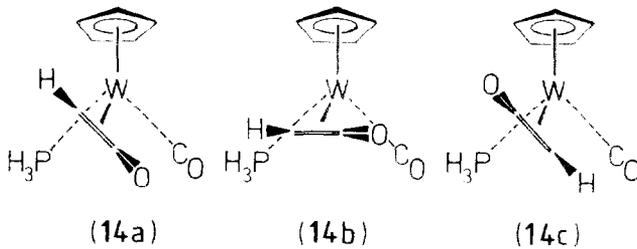
Die Grenzorbitale eines Metallfragments $\text{CpW}(\text{CO})(\text{PR}_3)^+$ (eines d^4 - ML_5 [15]) sind ebenfalls eingehend in der Literatur beschrieben worden [16]. Die Asymmetrie des Ligandensatzes am CpW-Halbsandwich führt zur Rehybridisierung der vier relevanten Fragment-MOs des Valenzbereiches (verglichen z.B. mit C_3 -symmetrischen Fragmenten CpML_2 [17]), die nach ansteigender Energie in **10–13** qualitativ repräsentiert sind [18*].



MO **10** (diese Wellenfunktion trägt den Hauptteil der “Rückbindung” zum CO-Liganden) und MO **11** sind besetzte Orbitale, **12** und **13** sind Akzeptorfunktionen gegenüber geeigneten Ligandenorbitalen. Das Symmetrieverhalten der MOs **10** und **12** gegenüber potentiellen Bindungspartnern ist vom π -Typ (**10** und **12** sind jeweils Mischungen aus xz - und xy -AO am Metallzentrum), **11** weist δ -Symmetrie auf, **13** fungiert als σ -Akzeptorniveau. Analog zu den Verhältnissen bei Alkin-komplexen $\text{CpW}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{RC}\equiv\text{CR})^+$ [16,17] oder $\text{W}(\text{CO})(\text{dppe})(\text{detc})(\eta^2\text{-RC=CO})$ [19] sollten für η^2 -gebundene Ketenyl-Liganden am Fragment $\text{CpW}(\text{CO})(\text{PR}_3)^+$ rotamere Vorzugseinstellungen und Rotationsbarrieren der η^2 -C–C-gebundenen Ketenyleinheit auftreten. Modellrechnungen [20*] für $\text{CpW}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\eta^2\text{-HC}_2\text{O})$ als Grundkörper ergeben eine Bevorzugung der stabilsten Konformation **14a** um 16

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

kcal/Mol gegenüber der nichtstabilen "waagrechten" Struktur **14b**. **14c** ist um 8 kcal/Mol instabiler als **14a**.



Beide Formen **14a** und **14c** sind die Minima im Energieprofil der Rotation der η^2 -Ketenyleinheit. Sie unterscheiden sich in ihrer Energie wegen der ungünstigeren sterischen Verhältnisse (Sauerstoff/Cp-Abstossung) in **14c**: in beiden Rotameren ist

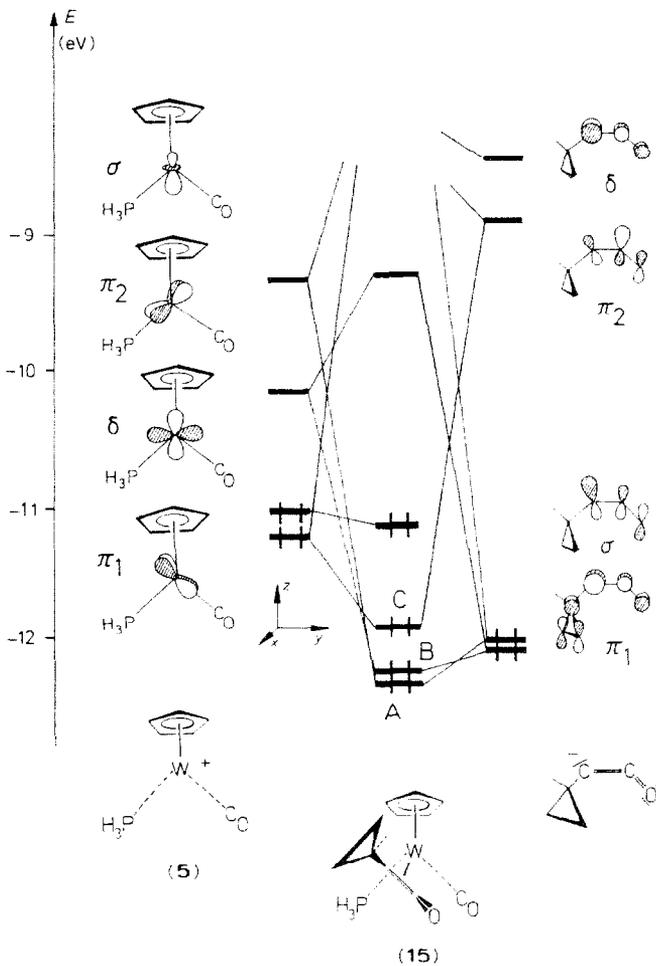
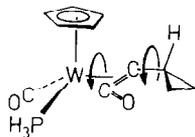
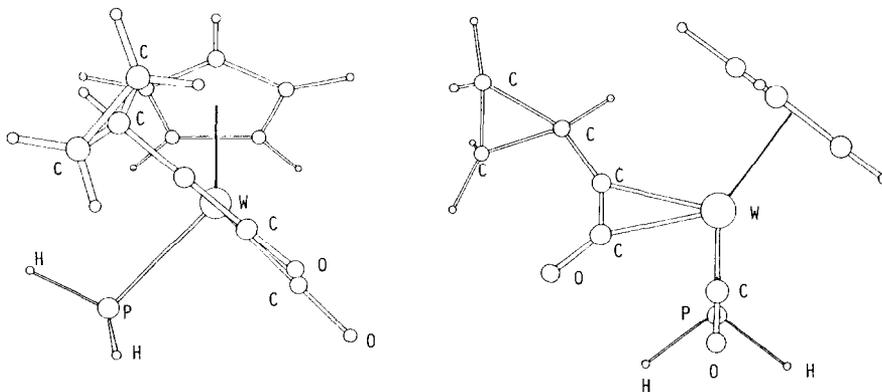


Fig. 1. Wechselwirkungsdiagramm zwischen $\text{CpW}(\text{CO})(\text{PH}_3)^+$ und dem Cyclopropylketenyl-Liganden für die berechnete Minimumsgeometrie **16**.



(15)



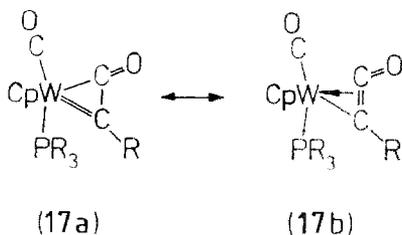
(16)

die Ketenyl-Ebene parallel zur W-CO-Bindung ausgerichtet, wie dies den Erwartungen entspricht [16]. Die Höhe der Ligand-Rotationsbarriere beträgt nach den Rechnungen 34 kcal/Mol, wobei dieser Wert sicherlich infolge der nicht voll berücksichtigten geometrischen Relaxation während der gerechneten Ligandrotation zu hoch liegt. Für den Cyclopropylketenyl-Liganden im hier beschriebenen Komplex Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -cyclopropylketenyl)(trimethylphosphin)-wolfram, für den **15** (PH_3 statt PMe_3) als Modell in MO-Berechnungen dient, kommt zur rotameren Orientierung des η^2 -Ketenylsystems noch die Einstellmöglichkeit des Cyclopropylrings hinzu; eine Optimierung beider Winkel in **15** führt zu der in **16** dargestellten Minimumskonformation.

Sie entspricht **14a** und einer Orientierung des Cyclopropylrings, die optimale Wechselwirkung der Walsh-MOs [21] mit den Ketenyl-MOs **6** und **9** ermöglicht und die sterische Abstoßung zum Cp-Liganden minimal hält. Figur 1 gibt ein Wechselwirkungsdiagramm zwischen $\text{CpW}(\text{CO})(\text{PH}_3)^+$ -Fragment und dem Cyclopropylketenyl-Liganden [22*] für die berechnete Minimumsgeometrie **16** wieder.

Links sind die Valenz-MOs des $\text{CpW}(\text{CO})(\text{PH}_3)^+$, gekennzeichnet in ihrer Symmetrie gegenüber dem wechselwirkenden Ketenylfragment als π_1 , δ , π_2 und σ (entsprechend **10–13**), den relevanten MOs des Cyclopropylketenyls rechts gegenübergestellt, die relativ zum Metallfragment **5** bei Orientierung wie in **16** ebenso als π_1 , σ , π_2 und δ charakterisierbar sind, wobei π_1 (voll) und π_2 (leer) in zueinander senkrechten Ebenen π -Symmetrie aufweisen. Bei der gegebenen Geometrie des Cyclopropylketenyl-Liganden ist das antisymmetrische Walsh-Orbital des Dreirings ideal zur Wechselwirkung mit den in **6** und **9** skizzierten π -MOs des

Ketenylsystems orientiert. Aus diesem Grund ist π_1 in Fig. 1 gegenüber MO 6 des unsubstituierten Ketenylanions durch antibindendes Einmischen des Dreiringorbitals energetisch destabilisiert und – wie in Fig. 1 gezeigt – auch über den Cyclopropylring delokalisiert. Für die aus den Modellrechnungen resultierende Molekülstruktur **16** des Cyclopropylketenyl-Modellkomplexes **15** und analog für **14a** ergeben sich aus Fig. 1 als entscheidende Wechselwirkungen zwischen Metallfragment $\text{CpW}(\text{CO})(\text{PH}_3)^-$ und Organylligand diejenigen zwischen den beiden besetzten MOs π_1 und σ des Ketenylsystems und den beiden leeren Akzeptororbitalen π_2 und σ des $\text{CpW}(\text{CO})(\text{PH}_3)^-$. MO π_1 des Metallfragments wird durch "Rückbindung" zu π_2 des organischen Liganden geringfügig stabilisiert, die Fragmentorbitale auf beiden Seiten mit δ -Symmetrie treten kaum in Wechselwirkung [23*]. Sowohl im MO π_1 als auch im MO σ des Ketenylsystems (vgl. Fig. 1) besitzt die MO-Wellenfunktion an C(3) den wesentlich grösseren Koeffizienten. Sowohl σ - als auch π -dative Bindung vom Ketenylliganden zum Metallfragment sind daher wesentlich stärker in der $\text{W}-\text{C}_\beta$ als in der $\text{W}-\text{C}_\alpha$ -Bindung lokalisiert, was sowohl im höheren prozentualen Anteil der AOs von C_β an den beiden MOs A und B, wie auch in den Überlappungspopulationen $\text{W}-\text{C}_\beta(0.475)$ und $\text{W}-\text{C}_\alpha(0.300)$ von **15** zum Ausdruck kommt. Die Rückbindung vom Metall (π_1) ins Akzeptor-MO π_2 , das am C_α den grösseren Anteil seiner Wellenfunktion aufweist, vermag mit dem resultierenden MO C die höhere Bindungsstärke $\text{W}-\text{C}_\beta$ nicht auszugleichen, so dass insgesamt eine Grenzschreibweise **17a** den Modellrechnungen am ehesten entspricht (Metallacyclopropenon-Grenzstruktur).



Die in Röntgenstrukturanalysen bisher gefundenen Bindungslängenunterschiede zwischen $\text{W}-\text{C}_\alpha$ und $\text{W}-\text{C}_\beta$ bestätigen die stärkere Anbindung von C_β ans Metall [5]. Die experimentell beobachteten Kopplungskonstanten $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$, die für C_β in allen bisher untersuchten η^2 -Ketenylkomplexen des $\text{CpW}(\text{CO})(\text{PR}_3)$ -Metallfragments deutlich sichtbar sind und wesentlich kleineren Werten für C_α gegenüberstehen, entsprechen ebenfalls der erheblich höheren Bindungsstärke $\text{W}-\text{C}_\beta$ mit ihren stärkeren σ -Anteilen in der $\text{W}-\text{C}$ -Bindung. Vergleicht man in Modellrechnungen die Cyclopropylverbindung **15** (Fig. 1) mit ihrem Grundkörper **14** (H statt Cyclopropyl), so ergeben sich interessanterweise etwas kleinere Überlappungspopulationen $\text{W}-\text{C}_\alpha$ und $\text{W}-\text{C}_\beta$ für das unsubstituierte Ketenylsystem, d.h. der cyclopropylsubstituierte Ligand sollte fester am Metallfragment gebunden sein. Die beobachtete Stabilitätssteigerung der Molekülionen in den Massenspektren der Cyclopropylketenylkomplexe gegenüber Aryl- und Alkylderivaten und die Erhöhung der $(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}_\alpha)$ -Kopplung dürfte hier, d.h. in der cyclopropylbedingten besseren Donorfähigkeit des Ketenylliganden und im Potential des Dreirings, Elektronendefizit auszugleichen, ihre Ursache haben. Es sind die energetisch hochliegenden "gebogenen" C-C-Bindungorbitale des Cyclopropanrings [24], die – ideal zur

Hyperkonjugation mit dem ungesättigten Metallacyclopropenonring befähigt – als π -Donoren fungieren. Da C_β bei Cyclopropylsubstitution ausserdem in eine σ -Bindung mit relativ hohem s -Anteil von Seiten des C(1)-Atoms des Cyclopropylrings involviert ist und so entsprechend den Walsh–Bent-Regeln [25] selbst p -Charakter in der Bindung zu diesem (quasi “elektronegativeren”) C-Atom konzentriert, ergibt sich als Folge der Cyclopropylsubstitution auch erhöhter s -Charakter in den anderen von C_β ausgehenden Bindungen, also auch hin zum elektropositiven W-Atom. Die Cyclopropylgruppe stabilisiert somit sowohl als π -Donor als auch durch Stärkung der σ -Bindungen im η^2 -Ketenyl-Metall-System.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Aufnahmen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich, Perkin–Elmer Modell 282B, LiF-Optik. ^1H -NMR-Spektren: JEOL PMX 60. ^{13}C -NMR-Spektren: JEOL FX 60. Massenspektren: Varian MAT 311A mit kombinierter EI/FD-Quelle und SS200.

Alle Arbeiten wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt; sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (Na/K-Legierung, P_4O_{10}) und argongesättigt.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(cyclopropylcarbin)wolfram (**1**)

5.36 g (12.5 mmol) *trans*-Bromotetracarbonyl(cyclopropylcarbin)wolfram [26] werden in 100 ml Ether gelöst und bei -40°C unter Rühren mit 1.65 g (18.7 mmol) Natriumcyclopentadienyl versetzt. Nach 12 h filtriert man die dunkelbraune Lösung über eine mit Kieselgel beschickte Fritte und zieht anschliessend das Lösungsmittel am Hochvakuum bei -20°C ab. Der Rückstand wird bei -40°C über Kieselgel chromatographiert. In Dichlormethan/Pentan (1/1) läuft als erste eine dunkelgelbe Zone, welche den Komplex **1** enthält. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum kristallisiert man aus Pentan um und erhält gelbe Kristalle. IR (CH_2Cl_2): 1993vs, 1921vs cm^{-1} . ^1H -NMR (CD_2Cl_2): C_5H_5 5.58 (s,5H), C(1) 1.20 (m,1H), C(2/3) 0.83 (m,4H). ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\text{W}\equiv\text{C}$ 327.2, W-CO 222.7, C_5H_5 91.6, C(1) 34.3, C(2/3) 11.7. Ausbeute 3.67 g (82% bez. auf $\text{Br}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CC}_3\text{H}_5$. Gef.: C, 36.37; H, 2.66. $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{W}$ (358.1) ber.: C, 36.90; H, 2.82%. Mol. Masse 358 (massenspektrometrisch bez. auf ^{184}W).

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -cyclopropylketenyl)trimethylphosphinwolfram (**2**)

2.69 g (7.5 mmol) **1** werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und mit 0.65 g (8.3 mmol) Trimethylphosphin versetzt. Man rührt anschliessend bei -15°C , wobei sich die zunächst gelbe Lösung langsam dunkelrot färbt. Durch Zugabe von Ether/Pentan wird das Rohprodukt ausgefällt und mehrmals mit je 50 ml Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen am Hochvakuum fällt **2** als oranges Kristallpulver an. Ausbeute 3.10 g (93% bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CC}_3\text{H}_5$). Gef.: C, 38.68; H, 4.47; O, 7.22; P, 7.36; W, 42.37. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{PW}$ (434.1) ber.: C, 38.73; H, 4.41; O, 7.37; P, 7.14; W, 42.35%. Mol.Masse 434 (massenspektrometrisch bez. auf ^{184}W).

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -cyclopropylketenyl)trimethylphosphinwolfram (**3**)

Eine Lösung von 2.17 g (5.0 mmol) **2** in 25 ml Dichlormethan wird in einen 100 ml Handautoklaven gegeben. Man presst bei -30°C Kohlenmonoxid bis zu einem Druck von 70 bar auf. Nach 18 h entspannt man das Reaktionsgefäss und fällt aus der gelben Lösung das Rohprodukt mit Ether/Pentan aus. Nach mehrmaligem

Waschen mit je 50 ml Pentan kristallisiert man aus Dichlormethan/Ether/Pentan um und trocknet den Komplex bei -30°C am Hochvakuum. Gelbe Kristalle. Ausbeute 2.06 g (89% bez. auf $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{PMe}_3)\text{W}(\eta^2\text{-C}(\text{CO})\text{C}_3\text{H}_5)$). Gef.: C, 39.26; H, 4.13; O, 10.34; P, 6.90; W, 40.01. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{PW}$ (462.1) ber.: C, 38.99; H, 4.14; O, 10.39; P, 6.70; W, 39.78%. Mol.Masse 462 (massenspektrometrisch bez. auf ^{184}W).

Dank

Wir danken Fr. U. Graf und Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen, Herrn Prof. Dr. H.G. Alt, Universität Bayreuth, für die Aufnahme einiger NMR-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn Bad-Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 F.R. Kreissl, M. Wolfgruber und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 175.
- 2 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.
- 3 F.R. Kreissl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3782.
- 4 W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3376.
- 5 F.R. Kreissl, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 102.
- 6 A.D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, 45 (1949) 179.
- 7 W. Sieber, M. Wolfgruber, D. Neugebauer, O. Orama und F.R. Kreissl, *Z. Naturforsch. B.* 38 (1983) 67.
- 8 J.A. Pople und D.P. Santry, *Mol. Phys.*, 8 (1964) 1.
- 9 T.A. George und C.D. Turnipsced, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 394.
- 10 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) C27.
- 11 F.R. Kreissl, W. Uedelhoven und K. Eberl, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 859.
- 12 K. Tatsumi, R. Hoffmann und J.L. Templeton, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 466 und dort zitierte Literatur.
- 13 (a) B.C. Ward und J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1532; (b) R.B. King, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1044; (c) H.G. Alt und H.I. Hagen, *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1364; (d) F.R. Kreissl, W. Sieber und M. Wolfgruber, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 493; (e) weitere Literaturangaben finden sich in Lit. 14.
- 14 D.C. Bower, K.R. Birdwhistell und J.L. Templeton, *Organometallics*, 5 (1986) 94.
- 15 R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- 16 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und J.W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 592 und dort zitierte Literatur.
- 17 (a) B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 585; (b) P. Hofmann, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1979) 536; (c) F.R. Kreissl, W. Sieber, P. Hofmann, J. Riede und M. Wolfgruber, *Organometallics*, 4 (1985) 788.
- 18 Gezeigt ist nur der *d*-Anteil der Wellenfunktionen am Metall, die Blickrichtung ist aus der Position eines 3. Liganden heraus gewählt, der das $\text{CpW}(\text{CO})(\text{PR}_3)$ -Fragment zum CpML_3 -Halbsandwich ergänzt (z.B. Ketenyl-Ligand oder Alkin etc., vgl. Lit. 16).
- 19 K.R. Birdwhistell, T.L. Tonker und J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4474.
- 20 Die Modellrechnungen sind vom Extended Hückel Typ: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1497. Die verwendeten Parameter entsprechen denjenigen aus Lit. 6c; vgl. auch: P. Kubacek und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4320. Die Geometrien der Modellsysteme wurden aus den Strukturdaten von $\text{CpW}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CR}^1\text{CO})$, ($\text{R}^1 = p\text{-Tolyl}$) adaptiert (vgl. Lit. 5). Im einzelnen wurden folgende Daten verwendet: Bindungslängen (pm): $\text{W-C}(\text{O})$ 190, $\text{W-Cp}(\text{Zentrum})$ 206, W-P

- 245.5, W–C (Ketenyl) 203, C–O 120, P–H 142, C(Ketenyl)–O 140, C–C(Ketenyl) 142.4, Cp (lok. D_{5h} -Symmetrie) C–C 140, C–H 109, Cyclopropyl (lok. D_{3h} -Symmetrie) C–C 154, C–H 109, C(Ketenyl)–C(Cyclopropyl) 152; Winkel Ketenyl ($^\circ$): Winkel C–C–H 155, C–C–O 142; PH_3 (lok. C_{3v} -Symmetrie) H–P–H 109.74. $\text{W}(\text{CO})(\text{PH}_3)(\text{Ketenyl})$ -Fragment: idealisiert als Oktaederfragment. Zur Berechnung der Nicht-diagonal Elemente der Hückel-Matrix wurde eine modifizierte Wolfsberg–Helmholz-Gleichung verwendet: J.H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J.C. Thibeault und R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 3686.
- 21 M. Klessinger, Elektronenstruktur organischer Moleküle, Verlag Chemie, Weinheim, 1982, S. 101 ff.
- 22 Der Übersichtlichkeit halber ist in Fig. 1 rechts der Cyclopropylketenyl-Ligand mit seiner molekularen Spiegelebene in der Zeichenebene dargestellt. Im Komplex **15** entspricht seine Lage der in **16** gezeigten Minimumsgeometrie.
- 23 Rotation des Ketenyliganden um 90° würde die stabilisierenden Wechselwirkungen von $\pi_1(\text{Ketenyl})$ mit $\pi_2(\text{Metallfragment})$ und von $\pi_2(\text{Ketenyl})$ mit $\pi_1(\text{Metallfragment})$ zu einer destabilisierenden Wechselwirkung π_1/π_1 ($4e$, 2 Orbitale) und einer energetisch wirkungslosen Wechselwirkung π_2/π_2 (2 leere MOs) machen; hieraus resultieren die Vorzugskonformationen **14a**, **14c** und **16** für d^4 -Metallzentren. Vgl. hierzu auch die ausführliche Diskussion in Lit. 5.
- 24 T.A. Albright, J.K. Burdett und M.H. Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry, Wiley, New York, 1985, S. 184 ff.
- 25 H.A. Bent, Chem. Rev., 61 (1961) 275.
- 26 E.O. Fischer, N. Hoa Tran-Huy und D. Neugebauer, J. Organomet. Chem., 229 (1982) 169.