

μ -Benzylidenbis(pentacarbonylwolfram)-Komplexe: Thermolyse und Reaktionen mit Alkinen *

Helmut Fischer *

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)

Johann Schmid und Jürgen Riede

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

(Eingegangen den 11. April 1988)

Abstract

The μ -benzylidenebis(pentacarbonyltungsten) complexes, $[(\text{CO})_5\text{W}]_2[\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\text{H}]$ ($\text{R} = \text{H}$ (Ia), Me (Ib), OMe (Ic)) reversibly lose one CO ligand to form $(\text{CO})_9\text{W}_2[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\text{H}]$ (II), in solution at room temperature. The X-ray crystallography of IIc indicates that the $\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\text{H}$ group is η^1 -bonded to the $\text{W}(\text{CO})_5$ fragment and η^3 -bonded to the $\text{W}(\text{CO})_4$ fragment incorporating one $\text{C}(\textit{ipso})\text{-C}(\textit{ortho})$ bond of the aryl ring into the bridging system. Complexes I and II initiate the polymerization of terminal as well as internal alkynes. The reaction of IIc with butyne-2 is faster than that of Ic. Two complexes were isolated from the reaction mixture containing Ia and butyne-2 (ratio 1/9), viz. the product of the formal insertion of $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ into a $\text{W}\text{-}\mu\text{-C}$ bond of IIa, $(\text{CO})_5\text{W}[\mu\text{-}\eta^1, \eta^3\text{-C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]\text{W}(\text{CO})_4$ (VIa), and the product of the substitution of two molecules of butyne-2 for four CO ligands in Ia, $[(\text{CO})_3(\text{MeC}\equiv\text{CMe})\text{W}]_2[\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ (VIIa).

Zusammenfassung

μ -Benzylidenbis(pentacarbonylwolfram)-Komplexe, $[(\text{CO})_5\text{W}]_2[\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\text{H}]$ ($\text{R} = \text{H}$ (Ia), Me (Ib), OMe (Ic)), spalten in Lösung bei Raumtemperatur reversibel einen CO-Liganden unter Bildung von $(\text{CO})_9\text{W}_2[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\text{H}]$ (II) ab. Die Röntgenstrukturanalyse von IIc zeigt, dass die $\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\text{H}$ -Gruppe mit dem $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment η^1 - und mit dem $\text{W}(\text{CO})_4$ -Fragment, unter Einbeziehung einer $\text{C}(\textit{ipso})\text{-C}(\textit{ortho})$ -Bindung des Arylrings in das Brückensystem, η^3 -verknüpft ist.

* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

Die Komplexe I und II initiieren die Polymerisation von terminalen und internen Alkinen. Die Reaktion von IIc mit Butin-2 ist wesentlich rascher als die von Ic. Aus dem Produktgemisch der Reaktion von Ia mit Butin-2 (Verhältnis 1/9) lassen sich zwei Komplexe isolieren: das Produkt der formalen Einschlebung von $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ in eine $\text{W}-\mu\text{-C}$ -Bindung von IIa, $(\text{CO})_5\text{W}[\mu-\eta^1, \eta^3\text{-C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]\text{W}(\text{CO})_4$ (VIa), und $[(\text{CO})_3(\text{MeC}\equiv\text{CMe})\text{W}]_2[\text{C}(\text{Ph})\text{H}]$ (VIIa), das Produkt der Substitution von vier CO-Liganden durch zwei Moleküle Butin-2.

Benzyliden(pentacarbonyl)wolfram-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\text{H}$, reagieren in Lösung in inerten Solvenzien zu *cis*- und *trans*-Stilbenen und benzylidenverbrückten Bis(pentacarbonylwolfram)-Komplexen, $[(\text{CO})_5\text{W}]_2[\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\text{H}]$ (I) [1]. Diese sind in der Lage, die Polymerisation sowohl von terminalen als auch von internen Alkinen zu initiieren [2]. Ähnlich vermag auch der alkylidenverbrückte Nonacarbonyldiwolfram-Komplex $[(\text{CO})_9\text{W}_2][\mu-\eta^1, \eta^3\text{-C}(\text{H})\text{CH}=\text{CMe}_2]$ [3], in dem ein CO-Ligand durch die C=C-Doppelbindung der μ -Alkylidengruppe ersetzt ist, als Initiator für die Alkinpolymerisation zu fungieren [4,5]. Hierfür wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der die folgenden Reaktionschritte beinhaltet:

- (a) Verdrängung des koordinierten Olefin-Molekülteils durch das Alkin,
- (b) nachfolgend Einschlebung des Alkins in die $\text{W}-\mu\text{-C}$ -Bindung unter Bildung eines Dimetallacyclopentens und schliesslich
- (c) Ringverengung zu einem Dimetallacyclopropan, das dann erneut Alkin addiert [4b].

Im Gegensatz zum Nonacarbonyldiwolfram-Komplex reagiert die entsprechende Decacarbonyldiwolfram-Verbindung $[(\text{CO})_5\text{W}]_2[\mu\text{-C}(\text{H})\text{C}=\text{CMe}_2]$ [6] auch im Verlauf mehrerer Stunden bei 20°C nicht mit Heptin-1 [5].

Der kationische, eine η^1, η^3 -Brücke aufweisende Alkyliden-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\mu\text{-C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}]\text{Co}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]\text{BF}_4$ [7] reagiert bereits bei 0°C rasch mit Butin-2 unter Insertion der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung in die C-H-Bindung des Brückenkohlenstoffatoms und Koordination der dabei entstehenden $\text{MeC}=\text{C}(\text{Me})\text{H}$ -Gruppe an das Wolfram, während die Bindung von C(*ipso*)-C(*ortho*) des Toly substituenten an das Wolframatom aufgehoben wird [8]. Bei den vergleichbaren Wolfram-Platin-Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\mu-\eta^1, \eta^3\text{-C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}]]\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{BF}_4$ [7] erfolgt dagegen lediglich langsam Dekoordination der C(*ipso*)-C(*ortho*)-Bindung des Aromaten, Abspaltung einer CO-Gruppe und Koordination von Butin-2 an das Wolframatom unter Bildung der Alkin(μ -alkyliden)-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{MeC}\equiv\text{CMe})(\text{CO})\text{W}[\mu\text{-C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}]]\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{BF}_4$ [7,8].

Die Reaktivität und das Reaktionsverhalten von μ -Alkyliden-Komplexen sind somit stark von der Art des Metall-Ligand-Fragments und der Substituenten am Brückenkohlenstoffatom abhängig. Wir untersuchten daher detailliert die Thermolyse sowie die Reaktion der Benzylidenwolfram-Komplexe I mit Alkinen.

Thermolyse von $[(\text{CO})_5\text{W}]_2[\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\text{H}]$

In Lösung spalten die μ -Benzylidenbis(pentacarbonylwolfram)-Komplexe I bei Raumtemperatur langsam einen CO-Liganden ab (Gl. 1). Die dabei resultierende

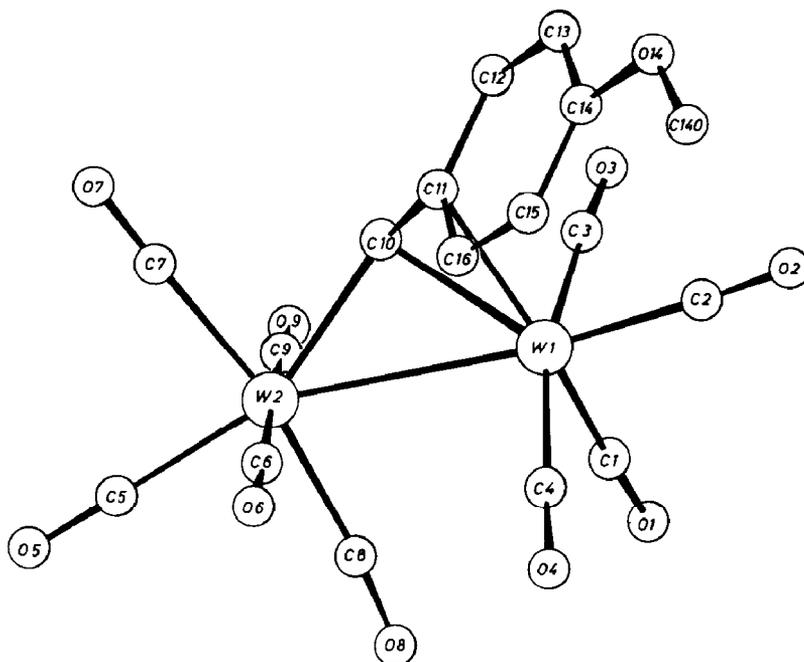
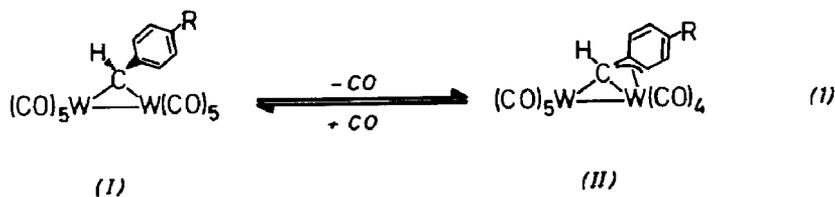


Fig. 1. Molekülstruktur von IIc.

Koordinationslücke wird durch die Einbeziehung der Bindung C(11)–C(16) des aromatischen Rings in ein η^1, η^3 -Bindungssystem (siehe Fig. 1) teilweise abgesättigt.



$R = \text{H} (a), \text{Me} (b), \text{OMe} (c)$

Bei der Reaktion in Gl. 1 handelt es sich um ein schwach gestörtes Gleichgewicht: Im Fall von Ic/(IIc + CO) liegen nach zwei Stunden bei Raumtemperatur in Pentan bei einer ca. $10^{-2} M$ Lösung Ic und IIc im Verhältnis von ca. 1/1 vor. Beim Konzentrieren der Lösungen werden verstärkt die Ausgangskomplexe I zurückgebildet. Dies dürfte auf die Addition von CO zurückzuführen sein, das bei der weiteren Zersetzung von II freigesetzt sind. Die Rückbildung von I lässt sich auch durch CO-Druck (100 bar) erreichen. Unter vergleichbaren Konzentrationsbedingungen nimmt der Anteil der Nonacarbonyl-Komplexe II im Gleichgewicht in der Reihe IIa, IIb, IIc zu. Die Gründe hierfür dürften im wesentlichen in einer mit steigender Donorfähigkeit des *para*-Substituenten R zunehmenden Stabilisierung der Ringkoordination liegen. Entsprechend nimmt auch die Geschwindigkeit der einerseits zur Zersetzung und andererseits zur Rückbildung von I führenden Thermolyse von II in der Reihe IIc, IIb, IIa zu.

Aufgrund der leichten Abspaltbarkeit einer CO-Gruppe aus I wird auch stets die Bildung von II als Nebenprodukt bei der Synthese von I durch Thermolyse von

$(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\text{H}$ beobachtet. Die Verbindung **Ic** wurde isoliert, **Ia** und **Ib** wurden wegen ihrer grösseren Labilität und ihrer wesentlich geringeren Konzentration im Gleichgewicht nur anhand ihrer zu **Ic** analogen IR-Spektren identifiziert.

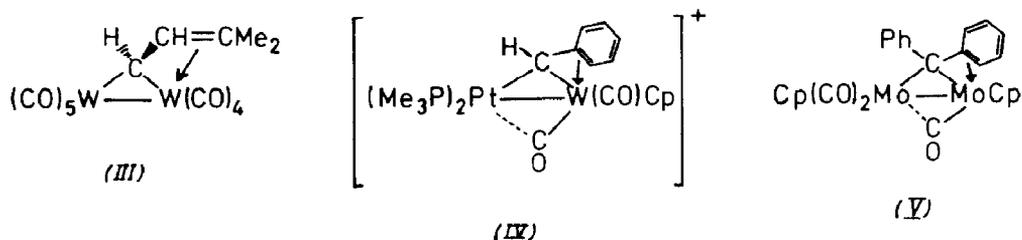
Die IR-Spektren von **II** (siehe Experimenteller Teil) lassen sich als Überlagerung der Absorptionen eines Pentacarbonyl- und eines *cis*-Tetracarbonylwolfram-Fragments verstehen. Erwartungsgemäss werden die Banden mit steigender Donorfähigkeit von **R** (**IIa**, **IIb**, **IIc**) zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Die relativ schwache Koordination der Bindung **C(11)–C(16)** des Rings an das Wolframatom wird in den NMR-Spektren deutlich. In Dichlormethan (-50°C , 270 MHz) beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum die zu erwartende Anzahl an Resonanzen. Das Brücken-CH-Atom ist mit 10.68 ppm [$J(\text{W}-\text{H})$ 9.8 Hz] gegenüber dem von **Ic** (10.50 ppm) geringfügig zu niedrigerem Feld verschoben, die vier CH-Atome des Aromaten erscheinen als vier deutlich getrennte Doppeldubletts: 7.52 (**C(12)**-H, 3J 9.2, 4J 3.2 Hz), 6.97 (**C(13)**-H, 3J 9.2, 4J 3.2 Hz), 6.66 (**C(15)**-H, 3J 7.9, 4J 3.1 Hz) und 6.14 (**C(16)**-H, 3J 7.9, 4J 2.5 Hz). Die OMe-Gruppe ergibt ein Singulett bei 3.87 ppm. In Aceton (-50°C) beobachtet man zusätzlich zu den Resonanzen von **Ic** [11.17 (**C(10)**-H, s), 7.84, 7.15, 7.10 und 6.36 (jeweils dd, J 8.5 und 2.4 Hz), 3.95 (OMe, s)] noch weitere Signale bei 9.65 (s), 9.46 (s) 7.33 (d, J 8.5 Hz), 6.88 (m), 3.77(s) und 3.50 (s), die auf das Vorliegen eines Aceton-Addukts und von **Ic** hindeuten.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man aufgrund der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Befunde: in Deuteroaceton tauchen zusätzlich zu den Resonanzen von **Ic** [-50°C , 270 MHz, in CD_2Cl_2 : 209.7, 201.9, 196.3 (CO), 165.7 (**C(14)**), 163.4 (**C(10)**), 140.8, 120.1, 119.7 (**C(12)**, **C(13)**, **C(15)**), 106.2, 105.4 (**C(11)**, **C(16)**), 56.2 (OMe)] weitere, zum Teil verbreiterte Signale auf. Die chemische Verschiebung der Resonanz des Brückenkohlenstoffatoms **C(10)** ist gut vergleichbar mit der des gleichen Atoms in $[(\text{CO})_9\text{W}_2][\mu-\eta^1, \eta^3-\text{C}(\text{H})\text{CH}=\text{CMe}_2]$ (162 ppm in CDCl_3) [3].

Struktur von **Ic**

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Fig. 1, Tab. 1–3), dass die $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{H}$ -Gruppe als η^1, η^3 -Brücke fungiert und auf diese Weise das durch CO-Abspaltung resultierende Elektronendefizit an **W(1)** verringert. Ähnliche η^1, η^3 -Brücken wurden auch bei einigen zweikernigen **W–Cr**-, **W–Co**-, **W–Pt**- [7,9], **Mo**₂- [10] und **Ru**₂-Komplexen [11] beobachtet. Die Verbindung **Ic** sollte daher mit **Ia** [1], **III** [3], **IV** [7] und **V** [10] verglichen werden.



Das zentrale **W(1)–C(10)–W(2)**-Fragment bildet ein nahezu rechtwinklig-gleichschenkliges Dreieck. Durch die Abspaltung des CO-Liganden aus **I** wird zwar der **W(1)–W(2)**-Abstand nicht beeinträchtigt, die Abstände **W(1)–C(10)** und

Tabelle 1

Atomparameter von IIc. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch $T = \exp -1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})$; B_{ij} in 10^4 pm^2

Atom	x/a	y/b	z/c
W(1)	0.11667(3)	0.33020(3)	0.28972(2)
W(2)	0.36049(3)	0.29073(3)	0.15275(2)
C(1)	-0.0053(9)	0.5009(9)	0.2419(7)
C(2)	0.0160(9)	0.3318(8)	0.4045(6)
C(3)	-0.0779(9)	0.2016(9)	0.2016(6)
C(4)	0.2733(9)	0.5064(9)	0.3862(6)
C(5)	0.5171(10)	0.3515(9)	0.0784(6)
C(6)	0.5403(9)	0.3632(11)	0.2767(7)
C(7)	0.4436(9)	0.0697(10)	0.1156(5)
C(8)	0.3020(10)	0.5218(10)	0.1725(6)
C(9)	0.1762(10)	0.2394(10)	0.0265(6)
O(1)	-0.0792(7)	0.5979(7)	0.2138(6)
O(2)	-0.0342(7)	0.3234(7)	0.4725(5)
O(3)	-0.1943(7)	0.1333(8)	0.1505(6)
O(4)	0.3559(7)	0.6086(7)	0.4398(4)
O(5)	0.6081(8)	0.3841(8)	0.0387(5)
O(6)	0.6470(7)	0.4114(9)	0.3429(5)
O(7)	0.4888(7)	-0.0538(7)	0.0971(5)
O(8)	0.2792(9)	0.6529(8)	0.1792(6)
O(9)	0.0721(10)	0.2104(9)	-0.0444(6)
C(10)	0.2235(8)	0.1289(8)	0.2076(5)
C(11)	0.2452(8)	0.0859(8)	0.3040(5)
C(12)	0.1485(8)	-0.0379(8)	0.3150(6)
C(13)	0.1504(9)	-0.0669(9)	0.4047(6)
C(14)	0.2500(9)	0.0295(9)	0.4950(6)
C(15)	0.3485(8)	0.1475(9)	0.4881(6)
C(16)	0.3460(8)	0.1755(8)	0.3938(5)
O(14)	0.2387(7)	-0.0067(7)	0.5824(4)
C(140)	0.3222(11)	0.0924(12)	0.6738(6)

W(2)–C(10) [2.184(7) bzw. 2.221(7) Å] nehmen jedoch ab [2.265(8) und 2.290(8) Å in Ia]. Infolgedessen weitet sich der W(1)–C(10)–W(2)-Winkel auf: 90.1(3)° in IIc, 86.4(3)° in Ia. Ähnliche strukturelle Effekte wurden auch beim Wechsel von [(CO)₅W]₂(μ-C(H)CH=CMe₂) zu III beobachtet. Der W(1)–W(2)-Abstand ist mit 3.119 Å im Vergleich zu III [3.189(1) Å] kürzer, die W–C(10)-Abstände sind hingegen vergleichbar.

Die Abstände W(1)–C(11) [2.428(7) Å] und W(1)–C(16) [2.716(8) Å] sind zwar etwas länger als die entsprechenden Abstände in III [2.31 und 2.63 Å] und IV [2.406(14) und 2.602(13) Å], lassen jedoch auf eine deutliche Wechselwirkung von C(11) und C(16) mit W(1) schliessen. Es ist allerdings damit zu rechnen, dass C(11)–C(16) leicht durch andere Donorliganden vom Metall verdrängt wird. Dies wird durch die NMR-spektroskopischen Befunde bestätigt. Infolge der Ausbildung einer allyl-analogen Struktur (C(10)–C(11)–C(16)) ist die C(10)–C(11)-Bindungslänge in IIc [1.45(1) Å] signifikant kürzer als in Ia [1.515(13) Å]. Die Koordination von C(11)–C(16) an W(1) stört die Elektronendelokalisation im Ring. Dies führt zu stark unterschiedlichen C–C-Bindungslängen im Ring. Ent-

Tabelle 2

Wichtige Abstände (Å) und Winkel (°) in IIc (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern)

W(1)–W(2)	3.119	W(2)–C(5)	2.025(9)
W(1)–C(1)	1.975(9)	W(2)–C(6)	2.012(9)
W(1)–C(2)	1.987(8)	W(2)–C(7)	2.048(9)
W(1)–C(3)	2.002(8)	W(2)–C(8)	2.049(9)
W(1)–C(4)	2.053(8)	W(2)–C(9)	2.042(9)
W(1)–C(10)	2.184(7)	W(2)–C(10)	2.221(7)
W(1)–C(11)	2.428(7)	W(1)–C(16)	2.723(7)
C(10)–C(11)	1.45(1)	C(11)–C(12)	1.43(1)
C(12)–C(13)	1.33(1)	C(13)–C(14)	1.43(1)
C(14)–C(15)	1.38(1)	C(15)–C(16)	1.39(1)
C(16)–C(11)	1.41(1)	C(14)–O(14)	1.35(1)
O(14)–C(140)	1.40(1)		
W(2)–W(1)–C(10)	45.4(2)	W(1)–W(2)–C(10)	44.5(2)
W(2)–W(1)–C(2)	162.5(2)	W(1)–W(2)–C(5)	159.1(2)
C(2)–W(1)–C(1)	96.6(3)	C(5)–W(2)–C(6)	84.1(4)
C(2)–W(1)–C(3)	85.9(3)	C(5)–W(2)–C(7)	84.6(3)
C(2)–W(1)–C(4)	87.5(3)	C(5)–W(2)–C(8)	84.8(4)
C(2)–W(1)–C(10)	126.0(3)	C(5)–W(2)–C(9)	94.0(3)
C(2)–W(1)–C(11)	92.7(3)	C(5)–W(2)–C(10)	156.4(3)
C(3)–W(1)–C(4)	164.9(3)	C(7)–W(2)–C(8)	169.3(3)
W(1)–C(10)–W(2)	90.1(3)	W(2)–C(10)–C(11)	132.9(5)
W(1)–C(10)–C(11)	81.1(4)	C(10)–C(11)–C(12)	121.0(6)
C(10)–C(11)–C(16)	122.2(6)	C(12)–C(11)–C(16)	116.2(6)
C(11)–C(12)–C(13)	122.6(7)	C(13)–C(14)–O(14)	115.1(7)
C(15)–C(14)–O(14)	125.3(7)	C(14)–O(14)–C(140)	117.7(7)

Tabelle 3

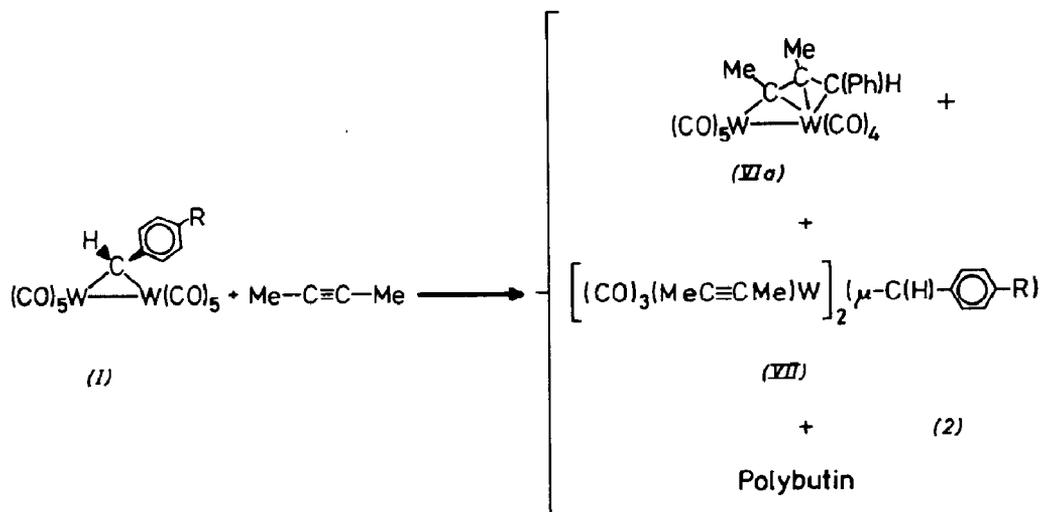
Winkel (°) zwischen ausgewählten Ebenen in IIc

Ebene 1	Ebene 2	Winkel
W(1),W(2),C(10)	W(1),C(10),C(11)	46.5
W(1),W(2),C(10)	W(1),W(2),C(2),C(3),C(4)	52.8
W(1),W(2),C(10)	W(1),W(2),C(6),C(9)	78.9
W(1),W(2),C(10)	W(1),W(2),C(7),C(8)	10.3
W(1),W(2),C(10)	C(10) ··· C(16)	116.2
W(1),W(2),C(2),C(3),C(4)	W(1),W(2),C(7),C(8)	63.1

sprechendes gilt auch für IV und V. Ein weiteres auffallendes Strukturmerkmal in IIc ist der mit 116,2(6)° deutlich von 120° abweichende C(12)–C(11)–C(16)-Winkel.

Reaktion von I bzw. II mit Butin-2

Bei Raumtemperatur reagiert Ia in Dichlormethan mit einem ca. 9-fachen Überschuss an Butin-2 langsam: nach ca. 20 h kann IR-spektroskopisch keine Ausgangsverbindung mehr nachgewiesen werden. Aus der Reaktionslösung lassen sich neben einem farblosen Polymer säulenchromatographisch zwei Komplexe (VIa und VIIa) in annähernd gleichen Mengenverhältnissen isolieren (Gl. 2). Die



Verbindung VIa entspricht dem Produkt der Insertion eines Moleküls Butin-2 in eine W- μ -C-Bindung von IIa, VIIa leitet sich von Ia durch Austausch von vier CO-Gruppen gegen zwei Alkinmoleküle ab.

Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich durch die Verwendung eines beträchtlich grösseren Butin-Überschusses (ca. 300-fach) nicht wesentlich erhöhen. Im Verlauf von 6 h bildet sich ein farbloses Polymer, dessen THF-lösliche Bestandteile aufgrund von GPC-Untersuchungen an vernetztem Polystyrol eine sehr breite Molekulargewichtsverteilung (von 5000 bis zur apparativ limitierten Obergrenze von 300000) aufweisen.

Die Reaktion von Ia mit t-Butylacetylen unter Bildung von Polymeren verläuft bei Raumtemperatur ebenfalls nur langsam, lässt sich aber durch Temperaturerhöhung auf 50 °C stark beschleunigen. Metallorganisches Hauptprodukt ist VIIa, die Bildung von VIa in nennenswerten Mengen kann nicht nachgewiesen werden.

Entsprechend Ia reagiert Ic ebenfalls mit Butin-2. Bei Raumtemperatur in Butin-2/Hexan (1/10) beträgt die Halbwertszeit für das Verschwinden von Ic ca. 100 min. Wesentlich rascher erfolgt hingegen unter analogen Reaktionsbedingungen die Umsetzung von IIc mit Butin-2: bereits nach wenigen Sekunden lässt sich IR-spektroskopisch kein IIc mehr, sondern nur noch VIIc nachweisen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass Verbindungen des Typs II sehr wahrscheinlich Zwischenstufen bei der Reaktion von I mit Alkinen sind. Dafür spricht auch, dass die Geschwindigkeit der Reaktion von I mit Alkinen weitgehend unabhängig von der Art des Alkins (terminal oder intern) ist.

Im IR-Spektrum weist VIa acht Absorptionen im CO-Bereich auf: 2082m, 2048s, 2005s, 1994m, 1976s, 1965vs, 1942s und 1921m cm^{-1} . Im Vergleich mit IIa sind einander entsprechende Banden geringfügig zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Aus den NMR-Spektren (Solvens und Standard jeweils Deuteroacetone, Raumtemperatur: ^1H : 7.5 (m, Ph), 4.10 (s, =CH), 4.03 (s, Me), 2.56 (s, Me); ^{13}C : 208.8 (CO, $J(\text{WC})$ 133.1 Hz), 201.4 (CO, $J(\text{WC})$ 122.5 Hz), 197.9 (CO, $J(\text{WC})$ 123.3 Hz), 187.4 (μ -C, $J(\text{WC})$ 62.3 und 39.7 Hz), 131.4 (C-Me, $J(\text{WC})$ 61.7 Hz), 137.3, 129.9, 129.6, 123.7 (Ph), 97.4 (C-Ph), 43.1 und 20.6 (Me)) folgt, dass sich die C \equiv C-Drei-

fachbindung des Butins nicht wie bei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{W}[\mu\text{-}\eta^1, \eta^3\text{-C(H)-C}_6\text{H}_4\text{Me}] \text{Co}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]\text{BF}_4$ in die C–H-Bindung der Brückenfunktion [7a,8] sondern in eine W– μ -C-Bindung von IIa eingeschoben hat. Dieser Insertion dürfte jedoch die Abspaltung eines CO-Liganden vorausgegangen sein. Eine vergleichbare Einschubung eines Alkins in eine W– μ -C-Bindung wurde bereits früher bei der Reaktion von III mit Butin-2 beobachtet und das Produkt röntgenstrukturanalytisch charakterisiert [4].

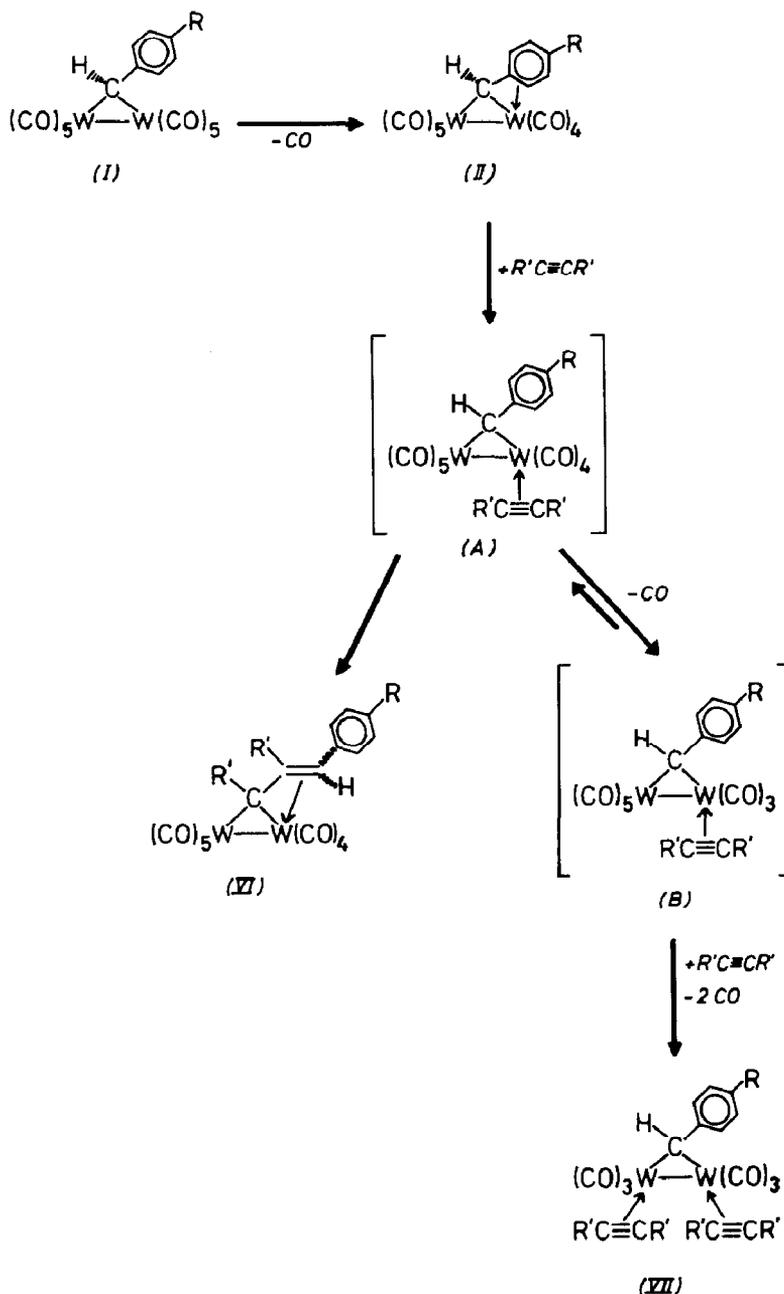
Da von VIIa bisher keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten, basiert der Strukturvorschlag ausschliesslich auf spektroskopischen Daten. Im IR-Spektrum von VIIa beobachtet man fünf $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen: 2066s, 2042s, 1998s, 1957s und 1942vs cm^{-1} (in Hexan). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_3COCD_3 zeigt bei -30°C Resonanzen bei 7.08(m), 6.77(m), 4.74(s), 3.07(s), 2.88(s), 2.86(s) und 2.85(s) im Verhältnis 3/2/1/3/3/3/3. In den Komplex wurden also zwei Moleküle Butin-2 eingebaut. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopischen Daten sprechen dafür, dass (a) VIIa eine Dimetallacyclopropan-Struktureinheit aufweist, (b) beide $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ -Moleküle als Vierelektronendonoralkinliganden (vgl. [12]) fungieren und (c) wegen des Auftretens von nur zwei Signalen für CO-Gruppen jedes Wolframatom einen Alkinliganden trägt (CD_2Cl_2 , -30°C , Zuordnung und $J(\text{WC})$ in Hz in Klammern): 219.9 (CO, 112.3), 205.6 (CO, 134.9), 184.4 ($\equiv\text{C}$, 47.6), 184.3 ($\equiv\text{C}$, 44.6), 177.2 ($\equiv\text{C}$), 166.6 ($\equiv\text{C}$), 122.5 ($\mu\text{-C}$, 83.6, 36.6), 153.3, 127.7, 127.0, 123.8 (Ph), 17.7, 17.3, 16.9, 16.1 (4 Me). Beim röntgenstrukturanalytisch gesicherten Alkin(μ -alkylden)-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{MeC}\equiv\text{CMe})\text{W}[\mu\text{-CO}][\mu\text{-C(H)C}_6\text{H}_4\text{Me}]\text{Pt}(\text{PMe}_3)_2]\text{BF}_4$ [8] findet man das Signal des Brückenkohlenstoffatoms bei 133.3 und die Resonanzen des Alkins bei 193.4 und 188.3 ($J(\text{WC})$ 52 Hz). Weitere Hinweise für den Bau von VIIa lassen sich dem Massenspektrum entnehmen: Zusätzlich zum Molekularpeak (m/e 734 bez. auf ^{184}W) beobachtet man die sukzessive Abspaltung von 6 CO-Gruppen und nachfolgend die von zwei Alkineinheiten.

Diskussion

Die thermolytische CO-Abspaltung und die Reaktion mit Alkinen verlaufen bei Ia bei gleicher Temperatur annähernd gleich schnell. Dies deutet darauf hin, dass der erste Schritt bei der Umsetzung mit Alkinen ebenfalls in einer W–CO-Dissoziation besteht. Mit einem geschwindigkeitsbestimmenden dissoziativen Reaktionsschritt steht auch im Einklang, dass zum einen die Reaktionsgeschwindigkeit weitgehend unabhängig von der Konzentration und der Art des Alkins ist und zum anderen IIc wesentlich schneller als Ic mit Butin-2 reagiert.

Bei der Umsetzung mit Alkinen dürfte dann die Substitution von C(*ipso*)–C(*ortho*) durch das Alkin erfolgen (Schema 1). Dieser Reaktionsschritt wird bereits durch die NMR-spektroskopischen Ergebnisse der Untersuchung von Lösungen von II in Aceton nahegelegt. A reagiert dann sehr wahrscheinlich nach zwei parallelen Reaktionswegen weiter: Insertion des Alkins in eine W– μ -C-Bindung und Koordination der resultierenden C=C-Bindung an das $\text{W}(\text{CO})_4$ -Fragment ergibt VI während CO-Abspaltung zunächst B liefert, das dann rasch unter Substitution von zwei weiteren CO-Liganden durch $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}'$ zu VII führt.

Eine $\text{II} \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{VI}$ vergleichbare Sequenz wurde bereits früher für die Reaktion von III mit Alkinen vorgeschlagen (siehe Einleitung) [4]. III wird zwar im all-



Schema 1

gemeinen auf anderem Weg dargestellt, entsteht jedoch in Lösung (vergleichbar mit II) langsam durch CO-Abspaltung aus $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-C}(\text{H})\text{CH}=\text{CMe}_2)$ [4c]. Eine zu VII analoge Verbindung wurde bei den Umsetzungen von III mit Alkinen allerdings nicht beobachtet.

Eine zur Sequenz II \rightarrow A \rightarrow B auffallende Parallele findet sich aber in der Reaktion von IV mit Butin-2: Dekoordination von C(*ipso*)-C(*ortho*) und CO-Abspaltung gibt unter Addition von Butin-2 als Vierelektronenligand $[(\eta^5\text{-$

$C_5H_5)(MeC\equiv CMe)W[\mu-C(H)C_6H_4Me][\mu-CO]Pt(PMe_3)_2]BF_4$ [8]. Über eine eventuelle Polymerisation von Butin-2, das in ca. 50-fachem Überschuss eingesetzt wurde, finden sich keine Angaben. Im Fall des Diwolfram-Komplexes **B** schliesst sich dann eine rasche Zweitsubstitution von zwei CO-Gruppen durch ein Alkin an, wahrscheinlich über eine $I \rightarrow II \rightarrow A \rightarrow B$ vergleichbare Folge, die dann VII ergibt.

Die der W-Pt-Verbindung IV entsprechende W-Co-Verbindung $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2W[\mu-\eta^1, \eta^3-C(H)C_6H_4Me]Co(CO)(\eta^5-C_5Me_5)]BF_4$ [7] reagiert, im Gegensatz zu II und III, mit Butin-2 nicht unter Insertion des Alkins in die W- μ -C-Bindung sondern unter Einschiebung des Alkins in die μ -C-H-Bindung zu einem III entsprechenden η^1, η^3 -Komplex, jedoch wird auch für diese Reaktion ein Ablauf über eine mit A vergleichbare Zwischenstufe postuliert [8].

Die Frage, ob einer der im Schema 1 dargestellten Komplexe der eigentliche Katalysator der Alkinpolymerisation ist und wenn ja welcher, lässt sich im Augenblick noch nicht eindeutig beantworten und ist zur Zeit Gegenstand unserer Untersuchungen. Es liegt jedoch nahe zu vermuten, dass die Kettenfortpflanzung über Verbindungen des Typs II/VI oder davon abgeleitete Komplexe erfolgt, VII dagegen für den Kettenabbruch verantwortlich ist. Trifft dies zu, dann kommt den relativen Geschwindigkeiten von Insertion ($A \rightarrow VI$) und CO-Dissoziation ($A \rightarrow B$) eine entscheidene Bedeutung bei der Bestimmung der Kettenlänge zu.

Experimentelles

Sämtliche Umsetzungen wurden in Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na, Na/K, P_4O_{10} , Molekularsieb 4 Å) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, 0.062–0.2 mm, Fa. Merck) mit N_2 gesättigt. Die Ausgangskomplexe $(CO)_5W=C(C_6H_4OMe)H$ [1a] und I [1b] wurden nach Literaturangaben dargestellt, Butin-2 war ein Produkt der Fa. Fluka.

Nonacarbonyl(μ - η^1, η^3 -para-methoxybenzyliden)diwolfram (IIc)

Ein Lösung von 500 mg (1.13 mmol) $(CO)_5W=C(C_6H_4OMe-p)H$ in 4 l Pentan wird bei Raumtemperatur 4.5 h gerührt. Anschliessend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand bei $-50^\circ C$ mit Pentan/Dichlormethan (1/1) an Kieselgel chromatographiert. Die erste, rote Zone enthält die Ausgangsverbindung, die zweite, braune Zone das Produkt IIc. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus 50 ml Pentan bei $-78^\circ C$ erhält man IIc in Form schwarzer Kristalle. Wegen seiner Zersetzlichkeit ist der Komplex IIc jedoch nur schwer in analysenreiner Form zu erhalten. Ausb. 30 mg (7.2% bez. auf $(CO)_5W=C(C_6H_4OMe-p)H$). Schmp. $86^\circ C$. IR ($\nu(CO)$, in Hexan: 2083m, 2034s, 2004w, 1980vs, 1971sh, 1947s, 1923w cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 28.24; H, 1.23; W, 48.99. Mol.-Gew.: 740 (MS, bezogen auf ^{184}W). $C_{17}H_8O_{10}W_2$ ber.: C, 27.59; H, 1.09; W, 46.69%. Mol.-Gew. 739.95.

Den gleichen Komplex erhält man, wenn man eine $10^{-2} M$ Lösung von Ic in Pentan 2 h bei Raumtemperatur rührt und dann wie oben aufarbeitet.

Die entsprechenden Komplexe IIa und IIb werden analog bei der Thermolyse von Ia bzw. Ib gebildet, allerdings ist ihr Anteil im Gleichgewicht deutlich geringer. Sie wurden daher nicht isoliert, sondern nur IR-spektroskopisch identifiziert: $\nu(CO)$ in Hexan: IIa: 2087m, 2039s, 2009w, 1926w cm^{-1} ; IIb: 2086m, 2037s, 2006w, 1951s, 1925 cm^{-1} .

Röntgenstrukturanalyse von IIc

Kristalldaten: $C_{17}H_8O_{10}W_2$, $M_r = 739.95$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, a 8.623(2), b 8.743(2), c 13.947(2) Å, α 103.68(2), β 103.38(2), γ 89.60(2)°, V 993 Å³ ($T \sim -50^\circ\text{C}$), $D_{\text{ber.}}$ 2.48 g cm⁻³, μ 123.0 cm⁻¹ (Mo- K_α), $T -50^\circ\text{C}$.

Von einem geeigneten Einkristall von IIc (aus Pentan/Dichlormethan erhalten) wurden auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo- K_α (λ 0.71069 Å)) im ω -scan ($\Delta\omega = 0.9^\circ$, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$) 3883 unabhängige Reflexe vermessen. Nach empirischer Absorptionskorrektur basierend auf 10 Reflexen ($7.9^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$) und Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 3471 beobachtete Reflexe ($I > 1.96\sigma(I)$) erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode. Die anisotrope Verfeinerung von 262 Parametern mit 2922 Strukturparametern grösser $3.92\sigma(F_0)$ bei konstant gehaltenen Wasserstoffatomlagen führte zu $R = 0.027$ und $R_w = 0.032$ [13].

Reaktionen von I bzw. II mit Alkinen

Eine Lösung von 1.1 g (1.5 mmol) Ia in 20 ml Dichlormethan wird mit 0.5 ml (13.4 mmol) Butin-2 versetzt und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand mit Pentan digeriert, wobei 170 mg eines farblosen Polymers zurückbleiben. Die Lösung wird bei -45°C mit Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) an Kieselgel chromatographiert. Die erste, rotbraune Zone enthält VIa. Nach Abziehen des Lösungsmittels rotbraunes Öl. Ausbeute: 320 mg (28% bez. auf Ia). Identifizierung anhand von IR-, NMR- und Massenspektren [m/e 764 (M^+ , bez. auf ^{184}W), sukzessive Abspaltung von 9 CO-Gruppen und m/e 144 ($\text{MeCC}(\text{Me})\text{C}(\text{Ph})\text{H}^+$)]. $C_{20}H_{12}O_9W_2$, Mol.-Gew. 764.05.

Die zweite, braune Zone enthält 200 mg eines Gemisches aus VIa und VIIa und wird verworfen. Die dritte, orange Zone liefert nach Entfernen des Solvens und Umkristallisieren aus 15 ml Pentan bei -25°C 250 mg VIIa (23% bez. auf Ia) in Form rotbrauner Kristalle. Analyse: Gef.: C, 34.42; H, 2.57. Mol.-Gew.: 734 (MS, bezogen auf ^{184}W). $C_{21}H_{18}O_6W_2$ ber.: C, 34.36; H, 2.47%. Mol.-Gew. 734.07.

Die Umsetzung von Ia mit Butin-2 im Verhältnis 1/300 bei Raumtemperatur erfolgt analog. Nach 6 h Reaktionszeit erhält man 260 mg Polybutin.

Die Reaktionen von Ia mit t-Butylacetylen, von Ic mit Butin-2 und von IIc mit Butin-2 werden ähnlich durchgeführt. Die Identifizierung der Komplexe VIIc [IR $\nu(\text{CO})$ in Hexan: 2066s, 2043s, 1998s, 1958s, 1942vs cm⁻¹] und [(CO)₃(HC≡CCMe₃)W]₂(μ -C(Ph)H) [IR $\nu(\text{CO})$ in Hexan: 2068s, 2045s, 1998s, 1964s, 1947vs cm⁻¹; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , Raumtemp): 7.1 (m, 3H), 6.3 (m, 2H), 3.14 (s, 1H), 2.78 (s, 2H), 1.32 (s, 9H), 1.30 (s, 9H)] erfolgt anhand der zu VIIa analogen Spektren.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen sowie Herrn Dipl.-Chem. C. Freyer für die GPC-Messungen.

Literatur

- 1 (a) H. Fischer, S. Zeuner und K. Ackermann, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 684; (b) H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann und J. Schmid, Chem. Ber., 119 (1986) 1546.

- 2 H. Fischer und J. Schmid, *J. Mol. Catal.*, im Druck.
- 3 J. Levisalles, H. Rudler, F. Dahan und Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 188 (1980) 193.
- 4 (a) J. Levisalles, F. Rose-Munch, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Dromzée und Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 152; (b) J. Levisalles, F. Rose-Munch, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Dromzée, Y. Jeannin, D. Ades und M. Fontanille, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 1055; (c) H. Rudler, F. Rose, M. Rudler und C. Alvarez, *J. Mol. Catal.*, 15 (1982) 81.
- 5 D. Meziane, A. Soum, M. Fontanille und H. Rudler, *Makromol. Chem.*, 186 (1985) 367.
- 6 (a) J. Levisalles, H. Rudler, Y. Jeannin und F. Dahan, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) C8; (b) J. Levisalles, H. Rudler, F. Dahan und Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 187 (1980) 233; (c) H. Rudler, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 53; (d) A. Parlier, M. Rudler, H. Rudler und J.C. Daran, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) 353.
- 7 (a) J.C. Jeffery, I. Moore, H. Razay und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 1255; (b) J.C. Jeffery, J.C.V. Laurie, I. Moore, H. Razay und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1563.
- 8 J.C. Jeffery, I. Moore, H. Razay und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1581.
- 9 (a) J.H. Davis, Jr., und C.M. Lukehart, *Organometallics*, 3 (1984) 1763; (b) J.H. Davis, Jr., C.M. Lukehart und L. Sacksteder, *Organometallics*, 6 (1987) 50.
- 10 (a) L. Messerle und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7789; (b) M.D. Curtis, L. Messerle, J.J. D'Errico, H.E. Solis, I.D. Barcelo und W.M. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3603.
- 11 D.L. Davies, A.F. Dyke, S.A.R. Knox und M.J. Morris, *J. Organomet. Chem.*, 215 (1981) C30.
- 12 (a) B.C. Ward und J.C. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1532; (b) J.C. Templeton und B.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3288.
- 13 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53080, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.