

Journal of Organometallic Chemistry, 418 (1991) 409–414
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22063

Synthese und Struktur von Bis(cyclopentadienyl)- (diphenylacetato)(2,2-diphenylethenyl)wolfram: Das unerwartete Produkt der Reaktion von Bis(cyclopentadienyl)dihydridowolfram mit Diphenylketen

G.E. Herberich* und K. Linn

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Str. 1,
 W-5100 Aachen (Deutschland)*

(Eingegangen den 6. Juni 1991)

Abstract

Bis(cyclopentadienyl)dihydridotungsten reacts with diphenylketene to form bis(cyclopentadienyl)(diphenylacetato)(2,2-diphenylethenyl)tungsten. The crystal structure of the product was determined by an X-ray diffraction study.

Zusammenfassung

Bis(cyclopentadienyl)dihydridowolfram reagiert mit Diphenylketen unter Bildung von Bis(cyclopentadienyl)(diphenylacetato)(2,2-diphenylethenyl)wolfram. Die Struktur des Produkts wurde durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

Reaktionen freier Ketene mit komplexen Übergangsmetallhydriden sind nur in wenigen Beispielen in der Literatur beschrieben. Acide Übergangsmetallhydride wie $\text{MnH}(\text{CO})_5$ [1] und $\text{CoH}(\text{CO})_4$ [2] addieren sich an die C–C-Doppelbindung des Ketens und bilden dabei Acyl-Komplexe. Mit $\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}$ [3], *trans*- $\text{PtH}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$ [4] und $\text{Cp}_2\text{NbH}(\text{CO})$ [5] bilden sich dagegen *O*-Enolato-Komplexe.

Wir haben in einer jüngsten Arbeit Insertionsreaktionen von Bis(cyclopentadienyl)dihydridowolfram (1) [6] mit aktivierten Olefinen und Acetylenen (wie z.B. $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ und $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$) behandelt [7]. Hier berichten wir kurz über die Reaktion von 1 mit Diphenylketen.

Ergebnisse

Wolframocendihydrid (1) reagiert mit Diphenylketen überraschend leicht bei Raumtemperatur. NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle in C_6D_6 zeigte die

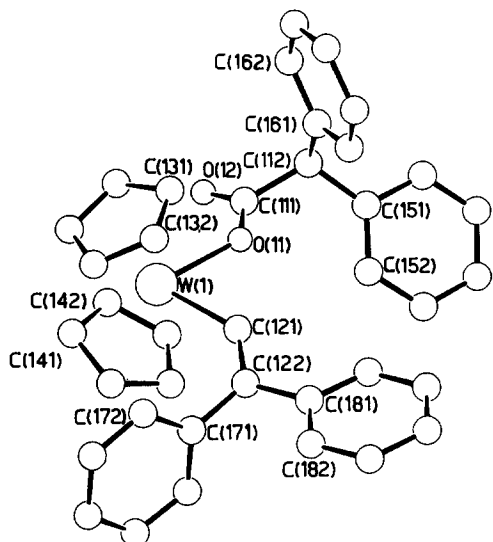


Fig. 1. SCHAKAL-Bild der Struktur von 2.

rasche Bildung einer labilen, nicht geklärten Zwischenstufe [8*] und eines Endprodukts 2 der Zusammensetzung $1 \cdot (\text{Ph}_2\text{C}_2\text{O})_2$. Die Struktur von 2 (Fig. 1, Tab. 1 und 2) wurde durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Danach ist 2 ein Wolframocen-Derivat mit einem 2,2-Diphenylvinyl- und einem Diphenylacetato-Liganden: Ein O-Atom ist von einem Ketenbaustein auf einen anderen übertragen worden.

2 kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Beide Moleküle zeigen die typischen Strukturmerkmale gewinkelter Metallocene: Die Winkelung (bending angle) beträgt 132.8 bzw. 132.6°; der Winkel O–W–C zwischen den beiden η^1 -gebundenen Gruppen in der Pseudoäquatorebene des Metallocens beträgt 76.2 bzw. 73.0°. Der einzige deutliche Unterschied zwischen den beiden unabhängigen Molekülen zeigt sich bei der Konformation der Carboxylat-Gruppe relativ zur Pseudoäquatorebene des Metallocens; der Interplanarwinkel zwischen O(11), C(111), O(12) und O(11), W(1), C(121) beträgt 21.1°, der zwischen O(21), C(211), O(22) und O(21), W(2), C(221) 2.5°.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. NMR-Spektren wurden mit FT-Spektrometern (^1H : 80 MHz, WP-80 PFT, Fa. Bruker; ^{13}C : 67.88 MHz, WH-270 PFT, Fa. Bruker) gemessen. IR-Spektren wurden mit einem 1720-FTIR-Spektrometer (Fa. Perkin Elmer) registriert.

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

Tabelle 1

Atomkoordinaten und isotrope Äquivalente der Temperaturfaktoren ($\times 10^4 \text{ pm}^2$) von 2

Atom	x	y	z	B_{eq}
W(1)	0.46508(2)	0.41514(1)	0.19670(2)	2.667(4)
W(2)	0.11411(2)	0.12318(1)	0.46710(2)	2.964(4)
O(11)	0.6237(3)	0.41326(8)	0.0880(3)	3.03(6)
O(12)	0.5942(3)	0.4620(1)	-0.0839(4)	5.92(9)
O(21)	-0.0718(3)	0.08622(8)	0.4516(3)	3.38(7)
O(22)	-0.0788(3)	0.0318(1)	0.3015(4)	5.39(9)
C(111)	0.6594(4)	0.4374(1)	-0.0104(5)	3.2(1)
C(112)	0.8014(4)	0.4337(1)	-0.0291(5)	3.2(1)
C(121)	0.5370(4)	0.3573(1)	0.2634(5)	2.96(9)
C(122)	0.4879(4)	0.3235(1)	0.3186(5)	2.91(9)
C(131)	0.6593(5)	0.4479(2)	0.3808(6)	4.3(1)
C(132)	0.5903(5)	0.4236(1)	0.4683(6)	4.3(1)
C(133)	0.4612(5)	0.4343(2)	0.4477(6)	4.3(1)
C(134)	0.4519(5)	0.4674(1)	0.3506(6)	4.4(1)
C(135)	0.5732(5)	0.4761(1)	0.3049(6)	4.4(1)
C(141)	0.2505(4)	0.4278(1)	0.0974(6)	3.9(1)
C(142)	0.3162(4)	0.4373(1)	-0.0210(6)	4.1(1)
C(143)	0.3456(5)	0.4015(2)	-0.0740(6)	4.5(1)
C(144)	0.3039(5)	0.3701(1)	0.0121(6)	4.3(1)
C(145)	0.2439(4)	0.3861(2)	0.1207(6)	4.1(1)
C(151)	0.8062(4)	0.3956(1)	-0.1176(5)	3.3(1)
C(152)	0.7120(5)	0.3614(1)	-0.1359(6)	4.7(1)
C(153)	0.7220(6)	0.3278(2)	-0.2193(7)	5.9(1)
C(154)	0.8262(6)	0.3271(2)	-0.2843(7)	5.9(1)
C(155)	0.9216(6)	0.3604(2)	-0.2667(7)	6.5(2)
C(156)	0.9116(5)	0.3940(2)	-0.1853(7)	5.2(1)
C(161)	0.9063(4)	0.4410(1)	0.1314(5)	3.3(1)
C(162)	0.9643(5)	0.4802(1)	0.1846(6)	4.0(1)
C(163)	1.0558(5)	0.4882(2)	0.3280(6)	5.1(1)
C(164)	1.0928(5)	0.4582(2)	0.4262(6)	5.7(1)
C(165)	1.0372(5)	0.4191(2)	0.3756(6)	5.3(1)
C(166)	0.9431(5)	0.4108(1)	0.2286(6)	4.1(1)
C(171)	0.3534(4)	0.3180(1)	0.3549(5)	3.3(1)
C(172)	0.3381(4)	0.3369(1)	0.4902(6)	3.8(1)
C(173)	0.2141(5)	0.3322(2)	0.5239(6)	4.8(1)
C(174)	0.1009(5)	0.3093(2)	0.4206(6)	5.0(1)
C(175)	0.1142(5)	0.2903(2)	0.2900(7)	4.8(1)
C(176)	0.2399(5)	0.2941(1)	0.2581(6)	4.1(1)
C(181)	0.5667(4)	0.2886(1)	0.3551(5)	2.91(9)
C(182)	0.5324(5)	0.2598(1)	0.4532(5)	3.7(1)
C(183)	0.6066(5)	0.2276(1)	0.4932(6)	4.4(1)
C(184)	0.7148(5)	0.2243(1)	0.4354(6)	4.4(1)
C(185)	0.7488(4)	0.2523(1)	0.3362(6)	4.2(1)
C(186)	0.6761(4)	0.2842(1)	0.2960(5)	3.5(1)
C(211)	-0.1269(4)	0.0523(1)	0.3792(5)	3.2(1)
C(212)	-0.2705(4)	0.0389(1)	0.3983(5)	3.5(1)
C(221)	0.0057(4)	0.1544(1)	0.6046(5)	3.3(1)
C(222)	0.0322(4)	0.1819(1)	0.7239(5)	3.3(1)
C(231)	0.2027(5)	0.1041(2)	0.7202(6)	4.6(1)
C(232)	0.1835(5)	0.0689(1)	0.6271(6)	4.8(1)
C(233)	0.2614(5)	0.0752(1)	0.5207(6)	4.8(1)
C(234)	0.3365(4)	0.1141(2)	0.5540(7)	4.8(1)
C(235)	0.2996(4)	0.1331(1)	0.6768(6)	4.3(1)

Tabelle 1 (continued)

Atom	x	y	z	B _{eq}
C(241)	0.0845(6)	0.1187(2)	0.2011(6)	5.8(2)
C(242)	0.2051(5)	0.1464(2)	0.2758(6)	5.5(1)
C(243)	0.1635(6)	0.1788(2)	0.3422(6)	5.3(1)
C(244)	0.0210(5)	0.1718(2)	0.3001(6)	5.8(1)
C(245)	-0.0264(6)	0.1359(2)	0.2141(6)	5.8(2)
C(251)	-0.3719(4)	0.0634(1)	0.2907(5)	3.4(1)
C(252)	-0.4798(5)	0.0442(2)	0.1709(6)	4.8(1)
C(253)	-0.5714(6)	0.0658(2)	0.0737(7)	6.1(2)
C(254)	-0.5561(5)	0.1058(2)	0.0929(6)	5.3(1)
C(255)	-0.4503(5)	0.1260(1)	0.2113(6)	4.5(1)
C(256)	-0.3599(5)	0.1044(1)	0.3103(6)	4.4(1)
C(261)	-0.2708(4)	0.0407(1)	0.5697(6)	3.6(1)
C(262)	-0.1672(5)	0.0271(2)	0.6841(6)	5.0(1)
C(263)	-0.1638(6)	0.0285(2)	0.8424(7)	6.5(2)
C(264)	-0.2654(6)	0.0439(2)	0.8875(7)	6.3(2)
C(265)	-0.3687(6)	0.0560(2)	0.7777(7)	6.3(2)
C(266)	-0.3730(5)	0.0548(2)	0.6201(6)	5.0(1)
C(271)	-0.0753(4)	0.1879(1)	0.8014(5)	3.7(1)
C(272)	-0.1769(5)	0.1566(1)	0.8097(6)	4.4(1)
C(273)	-0.2787(5)	0.1630(2)	0.8782(7)	5.4(1)
C(274)	-0.2799(5)	0.2002(2)	0.9414(7)	5.8(1)
C(275)	-0.1811(5)	0.2309(2)	0.9358(6)	5.3(1)
C(276)	-0.0791(5)	0.2253(2)	0.8678(6)	4.6(1)
C(281)	0.1675(4)	0.2061(1)	0.7955(5)	3.1(1)
C(282)	0.2414(5)	0.2010(1)	0.9520(6)	3.8(1)
C(283)	0.3669(5)	0.2233(2)	1.0193(6)	4.5(1)
C(284)	0.4202(5)	0.2522(2)	0.9384(6)	4.9(1)
C(285)	0.3467(5)	0.2587(2)	0.7857(6)	5.3(1)
C(286)	0.2229(5)	0.2354(2)	0.7145(6)	4.5(1)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **2**

W(1)–O(11)	211.8(4)	W(2)–O(21)	210.8(3)
O(11)–C(111)	129.1(5)	O(21)–C(211)	128.3(5)
O(12)–C(111)	121.5(5)	O(22)–C(211)	121.0(6)
C(111)–C(112)	153.7(6)	C(211)–C(212)	154.2(6)
W(1)–C(121)	220.9(4)	W(2)–C(221)	220.6(5)
C(121)–C(122)	133.9(6)	C(221)–C(222)	133.9(6)
W(1)–C(Cp) _{min}	223.9(4)	W(2)–C(Cp) _{min}	226.6(4)
W(1)–C(Cp) _{max}	237.3(4)	W(2)–C(Cp) _{max}	238.9(5)
W(1)–C(Cp) _{mittel}	230.3	W(2)–C(Cp) _{mittel}	230.2
O(11)–W(1)–C(121)	76.2(1)	O(21)–W(2)–C(221)	73.0(1)
W(1)–O(11)–C(111)	128.5(2)	W(2)–O(21)–C(211)	132.8(3)
O(11)–C(111)–O(12)	127.0(4)	O(21)–C(211)–O(22)	127.2(4)
O(11)–C(111)–C(112)	113.5(3)	O(21)–C(211)–C(212)	112.3(4)
O(12)–C(111)–C(112)	119.5(4)	O(22)–C(211)–C(212)	120.5(4)
W(1)–C(121)–C(122)	136.0(3)	W(2)–C(221)–C(222)	140.0(3)

Bis(cyclopentadienyl)(diphenylacetato)(2,2-diphenylethenyl)wolfram (2)

Man löst in 50 ml Toluol 1.30 g (3.9 mmol) **1** [6] und 1.84 ml (10.4 mmol) Diphenylketen [9] und rührt 2 d bei Raumtemperatur. Dann zieht man das Lösungsmittel ab und behandelt den Rückstand solange portionsweise mit Pentan, bis das unumgesetzte Diphenylketen entfernt ist. Man löst in Toluol/Ether (3/1) und filtriert durch eine 5 cm-Schicht von Al_2O_3 . Einengen des Eluats und Kristallisieren aus Toluol bei -20°C liefert 0.98 g (35%) **2** als rostrote, praktisch luftbeständige Kristalle; Schmp. 155°C , löslich in Toluol und Ether, unlöslich in Pentan. Gef.: C, 64.90; H, 4.65. $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{W}$ ber.: C, 64.78; H, 4.58%.

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, 80 MHz, C_6D_6): 7.66–7.02 (m, 4 Ph + CH=); 5.18 (s, CH); 4.41 (s, 2Cp). $^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, ($^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ (Hz)), 67.88 MHz, C_6D_6): 179.3 (s, CO); vier Signale bei 153.2 (s), 146.7 (s), 146.3 (s), 142.1 (für 4 C_i und =CPh₂); 136.8 (d, (137.4), =CH); 124.9–131.5 (m, 4 Ph); 92.0 (d, (182.9), 2Cp); 61.0 (d, (129.8), CHPh₂). IR (KBr): 3131w, 3048w, 3022w, 2921w, 1647s (CO), 1598m, 1487m, 1301s (CO) cm^{-1} .

Strukturbestimmung von 2

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{W}$, Molmasse 704.5 g mol^{-1} , triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 1029.1(5)$, $b = 3377.5(4)$, $c = 881.3(1) \text{ pm}$, $\alpha = 90.68(1)$, $\beta = 106.20(2)$, $\gamma = 97.74(2)^\circ$; $V = 2.911(3) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.608 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 40.85 \text{ cm}^{-1}$. Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 70.93 \text{ pm}$), Graphitmonochromator. Messung bei Raumtemp. im ξ -Modus ($2 < \theta < 24^\circ$). An einem Kristall von $0.1 \times 0.2 \times 0.05 \text{ mm}^3$ wurden 8264 Reflexe vermessen. Eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von ψ -Scans wurde durchgeführt [10]. Die Struktur [11] wurde nach der Schweratommethode gelöst. Bei der abschließenden Verfeinerung mit 6383 symmetrieunabhängigen Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ wurde eine Korrektur auf Sekundärestinktion [12] durchgeführt; die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die in Differenzfouriersynthesen gefundenen H-Atome mit konstantem isotropen Temperaturfaktor ($B_{\text{eq}} = 5.0 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$) ohne Verfeinerung in die Strukturfaktorrechnung einbezogen: 740 Parameter, $R = 0.021$, $R_w = 0.031$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$, maximal Restelektronendichte $0.6 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ in 115 pm Abstand von W(1) [13*].

Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie großzügig gefördert.

Literatur

- 1 E. Lindner und H. Berke, Z. Naturforsch. B, 29 (1974) 275.
- 2 F. Ungvary, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 824; F. Ungvary, J. Organomet. Chem., 303 (1986) 251.
- 3 K.A. Azam, A.J. Deeming und I.P. Rothwell, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1981) 91; K.A. Azam und A.J. Deeming, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1977) 472.
- 4 A. Musco, W. Porzio, S. Destri, G. Gatti, A. Grassi und P. Longo, J. Organomet. Chem., 301 (1986) 237.
- 5 G.E. Herberich und H. Mayer, J. Organomet. Chem., 322 (1987) C29.

- 6 G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Bd. III, F. Enke Verlag, Stuttgart, 3. Aufl., 1981, S. 1970.
- 7 G.E. Herberich, W. Barlage und K. Linn, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) 193.
- 8 ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 5.10 (s, 1H, ?); 3.98 (s, Cp); 3.93 (s, Cp).
- 9 E.C. Taylor, A. McKillop und G.H. Hawks, *Org. Synth.*, 52 (1972) 36.
- 10 A.C.T. North, D. Phillips und F.C. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 24 (1968) 351.
- 11 B.A. Frenz, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld und G.C. Bassi (Hrsg.), *Computing in Crystallography*, Delft University, SDP-PLUS, Version 1.1, 1984, und VAXSDP, Version 2.2, 1985.
- 12 W.H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 1139.
- 13 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55457 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.