

*Journal of Organometallic Chemistry*, 441 (1992) 75–80  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22958

## Reversible Acyl-Keten-Umwandlung

Fritz R. Kreißl, Hans Keller und Wolfgang Schütt

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4,  
 W-8046 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. Mai 1992)

### Abstract

Carbonyl(bis(trifluoroacetato)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -methylbenzylacyl)tungsten (5) reacts with 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undecen (DBU) under deprotonation to give the anionic ketenyl complex [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>W(O=C=C(H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)](DBUH) (3). Subsequent treatment of 3 with trifluoroacetic acid, trimethyloxonium tetrafluoroborate or methanol affords the original acyl complex (5), its methyl substituted derivative (6) or an ester (7).

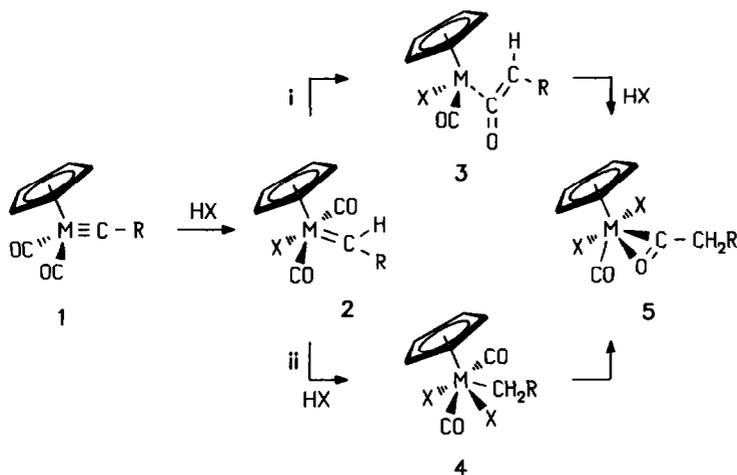
### Zusammenfassung

Carbonyl(bis(trifluoroacetato)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -methylbenzylacyl)wolfram (5) setzt sich mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen unter Deprotonierung zum anionischen Ketenkomplex [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>W(O=C=C(H)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)](DBUH) (3) um. Die nachfolgende Behandlung mit Trifluoressigsäure, Trimethyloxonium-tetrafluoroborat oder Methanol führt zum ursprünglichen Acylkomplex (5), zu seinem Methylderivat (6) sowie zum 4-Methylphenylensigsäuremethylester (7).

Die Reaktion von Dicarbonyl- bzw. Carbonyl(trimethylphosphin)cyclopentadienylcarbin-Komplexen von Molybdän und Wolfram  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2-n</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-M≡C-R [*n* = 0, 1; M = Mo, W; R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>] [1–3] mit protischen Nucleophilen HX [X = Cl, CF<sub>3</sub>COO, CCl<sub>3</sub>COO] führt in einer kombinierten Protonierungs/Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktion zu  $\eta^2$ -Acylkomplexen [4,5].

Bei dieser säureinduzierten Carbin/Acyl-Umwandlung wird wie bei der Umsetzung von Dicarbonyl(cyclopentadienyl)diethylaminocarbinwolfram [6] mit Chlor-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>W≡C-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + HCl  $\longrightarrow$  C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>ClW=CH-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> wasserstoff als erster Schritt die Protonierung des nucleophilen Carbin-kohlenstoffatoms unter Ausbildung eines Carbenkomplexes 2 angenommen [7]. Für den nachfolgenden Ablauf der  $\eta^2$ -Acylbildung wären dann unter anderem die Möglichkeiten i und ii zu diskutieren.

Correspondence to: Prof. Dr. F.R. Kreißl.



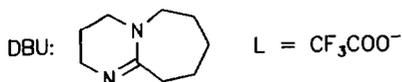
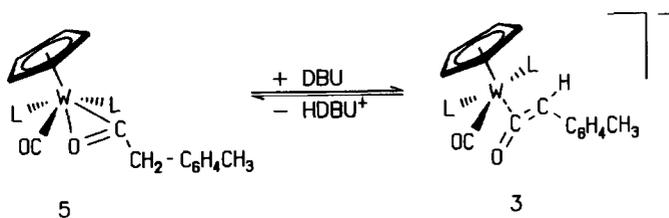
M = Mo, W; R = alkyl, aryl;

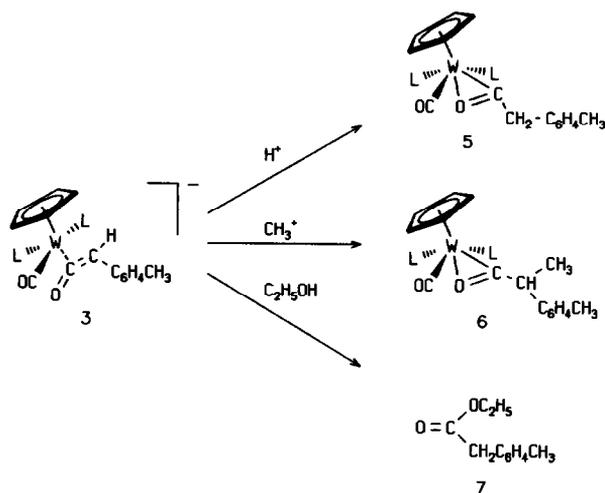
X = Cl, CF<sub>3</sub>COO, CCl<sub>3</sub>COO

Nach der Variante i sollte eine intramolekulare Carbonyl–Carben-Kupplung zu einem intermediären  $\pi$ -Ketenkomplex 3 führen, der anschließend mit einem weiteren Säuremolekül HX zum  $\eta^2$ -Acylkomplex 5 abreagieren könnte. Der alternative Reaktionsweg ii führte über die Protonierung des Carbenkohlenstoffs in 2 zu einer Metall-Alkyl-Zwischenstufe 4, welche dann unter formaler CO-Insertion und der damit verbundenen Koordination eines zweiten anionischen Liganden X<sup>-</sup> am Zentralmetall ebenfalls das Endprodukt 5 ergeben könnte.

Nach vergeblichen Versuchen, mögliche Zwischenstufen bei der Carbin/Acyl-Umwandlung abzufangen, sollte ein nach i zu postulierender Carbenkomplex 3 durch einfache Deprotonierung der  $\alpha$ -ständigen Methylengruppe im  $\eta^2$ -Acylkomplex 5 zugänglich sein.

Dies gelingt in einer schonenden Umsetzung von Carbonyl(bistrifluoraceta-to)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)( $\eta^2$ -methylbenzylacyl)-wolfram [5] 5 mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen (DBU), wobei in Acetonitril unter rascher Rotfärbung ein anionischer  $\pi$ -Ketenkomplex (3) gebildet wird.





Weitere Basen wie Natriumbis(trimethylsilyl)amid, Kalium-*t*-butylat, Triethylamin, Lithiumfluorenyl oder Lithium-*n*-butyl bewirken ebenfalls die Deprotonierung der  $\alpha$ -ständigen Methylengruppe, wobei sich jedoch die Reinigung des anfallenden  $\pi$ -Ketenkomplexes **3** wesentlich schwieriger gestaltet! Das Produkt (**3**) fällt als dunkelroter, diamagnetischer Feststoff an, welcher sich in Dichlormethan, Aceton oder Acetonitril löst und eine ausgeprägte Sauerstoffempfindlichkeit aufweist.

Setzt man anschließend den anionischen  $\pi$ -Ketenkomplex **3** mit Ethanol, Trifluoressigsäure sowie Trimethyloxonium-tetrafluoroborat um, so erhält man die für  $\pi$ -Ketenkomplexe zu erwartenden Produkte:

Die Behandlung einer Lösung von **3** in Dichlormethan mit Ethanol führt in Gegenwart kleiner Mengen an Chlorwasserstoff zur Abspaltung von 4-Methylphenyllessigsäureethylester (**7**). Diese Reaktionsweise gleicht der von Phosphinoketen-Komplexen [8] sowie der über die C=C-Einheit des Heterokumulengerüsts koordinierter Ketene [9].

Durch Umsetzung von **3** mit Trifluoressigsäure oder Trimethyloxoniumtetrafluoroborat läßt sich der  $\eta^2$ -Tolylketenligand wieder in eine  $\eta^2$ -koordinierte Acylgruppierung zurückverwandeln. Während mit Trifluoressigsäure der Ausgangsacylkomplex **5** erhalten wird, führt die Addition eines Methylkations  $CH_3^+$  am terminalen Ketenkohlenstoffatom in **3** zur Ausbildung einer Methylbenzylacyl-Einheit bei **6**.

Der  $\pi$ -Ketenkomplex **3** wird durch Elementaranalyse, IR-,  $^1H$ -NMR-,  $^{13}C$ -NMR-Spektren gesichert, für den 4-Methylphenyllessigsäureethylester **7** sowie für beide  $\eta^2$ -Acylkomplexe **5** und **6** erfolgt die Identifizierung elementaranalytisch und/oder massenspektroskopisch.

Das Infrarot-Lösungsspektrum ( $CH_2Cl_2$ ) des anionischen  $\eta^2$ -4-Methylphenylketenkomplexes **3** weist im  $\nu(CO)$ -Bereich für den Carbonylliganden eine sehr intensive Absorption bei  $1993\text{ cm}^{-1}$  auf, die gegenüber den  $\eta^2$ -Acylkomplexen **5** ( $2072\text{ cm}^{-1}$ ) und **6** ( $2048\text{ cm}^{-1}$ ) nach niederen Wellenzahlen verschoben vorliegt.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , JEOL-JNM-GX 270.27 MHz, Chemische Verschiebungen relativ  $\text{CDHCl}_2 = 5.32$  ppm) von **3** erscheinen neben den Signalen der protonierten Stickstoffbase ( $\text{DBUH}^+$ ) [ $\delta = 10.64$  ppm (1H,s)] vier weitere, die u.a. den Tolyll- [ $\delta = 7.18$  ppm (4H,m) und  $\delta = 2.30$  ppm (3H,s)] und den Cyclopentadienylprotonen [ $\delta = 5.48$  ppm (5H,s)] zugeordnet werden. Der am terminalen Ketenkohlenstoff gebundene Wasserstoff wird bei  $\delta = 4.84$  ppm (1H,s) gefunden und läßt sich somit sehr gut mit den Verschiebungswerten von Ketenkomplexen vergleichen, bei welchen das Heterokumulengerüst über die C=O-Einheit an die Metalle Titan [10] oder Zirkon [11] gebunden vorliegt.

Bei der durch Alkylierung von **3** erhaltenen methylsubstituierten  $\eta^2$ -Acylverbindung **6** erfährt das Signal des ehemaligen Ketenwasserstoffatoms eine geringe Verschiebung nach niederen Feldstärken und spaltet aufgrund einer Wechselwirkung mit der C-Methylgruppe in ein Quartett auf [ $\delta = 5.06$  ppm (1H,q/7 Hz)]. Die verbleibenden Resonanzen entsprechen den Tolyll [ $\delta = 7.33$  ppm (4H,s) und  $\delta = 2.46$  ppm (3H,s)], den Cyclopentadienyl [ $\delta = 5.50$  ppm (5H,s)] sowie den Wasserstoffatomen der Methylgruppe [ $\delta = 1.83$  ppm (3H,d/7 Hz)].

Die wichtigsten Strukturinformationen für den anionischen Ketenkomplex **3** sind dem breitbandentkoppelten  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (JEOL-JNM-GX 270, 67.94 MHz, Chemische Verschiebungen relativ  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.8$  ppm) zu entnehmen. Aufgrund ihrer Chemischen Verschiebungen werden die Resonanzen bei  $\delta = 137.9$ , 130.8, 128.7, 124.5 und 20.8 ppm sowie bei  $\delta = 92.5$  ppm den Tolyll- bzw. Cyclopentadienylkohlenstoffatomen zugeordnet. Das Signal des Carbonylliganden wird gegenüber dem in der Ausgangs-Acylverbindung **5** um ca. 25 ppm nach niederen Feldstärken verschoben und findet sich nun bei  $\delta = 224.5$  ppm, wobei die  $^{183}\text{W-}^{13}\text{C}$ -Wechselwirkung mit 151.6 Hz im hierfür zu erwartenden Bereich [2,12,13] liegt. Die Zuordnung des terminalen ( $\delta = 22.4$  ppm) und des zentralen ( $\delta = 180.6$  ppm) Ketenkohlenstoffatoms erfolgt in Anlehnung an Arbeiten von J. Firl [14] und an bereits beschriebene  $\pi$ -Keten/ $\eta^1$ -Ketenyl-Komplexe [2,9,15]. Die für das zentrale Ketenkohlenstoffatom mit  $^1J(^{183}\text{W-}^{13}\text{C}) = 61.5$  Hz gefundene Spin-Spin-Wechselwirkung beweist die direkte Koordination [12,13] dieses Heterokumulenc-Atoms am Wolfram und liegt größenordnungsmäßig im Bereich von  $\eta^2$ -Ketenyl- [2,15] und  $\eta^2$ -Alkinkomplexverbindungen [16]. Für das terminale Ketenkohlenstoffatom kann bisher — möglicherweise wegen der geringen Löslichkeit von **3** unter Meßbedingungen — keine Wolfram-Kohlenstoff-Spin-Spin-Wechselwirkung nachgewiesen werden; die erhoffte Unterscheidung zwischen einer C=O-Koordination wie bei Titan [10,17], Zirkon [10,11,18–20], Vanadium [21,22], Molybdän [23] sowie Rhenium [24] oder der bei niedervalenten, mittleren bis späten Übergangsmetallen — Mangan [9,25], Eisen [26], Nickel [27–29], Platin [27,30,31], Osmium [32] — bevorzugt anzutreffenden C=C-Fixierung des Heterokumulengerüsts kann somit nicht getroffen werden. Die Kohlenstoffatome der magnetisch nicht äquivalenten Trifluoracetato-Liganden führen erwartungsgemäß zu zwei getrennten Sätzen von Signalen, die infolge einer  $^{19}\text{F-}^{13}\text{C}$ -Kopplung als Quartetts (CO:  $\delta = 161.1$  (q/33.0 Hz), 160.0 (q/33.0 Hz),  $\text{CF}_3$ :  $\delta = 115.6$  (q/290.1 Hz), 114.2 (q/290.1 Hz) ppm) vorliegen.

Die Deprotonierung der Methylengruppe von Acylliganden ist bereit früher bei der Synthese C=O-kordinierter  $\pi$ -Ketenkomplexe von Titan [10,19], Zirkon [10,19] und Molybdän [23] erfolgreich durchgeführt worden. Die damit verbundene Bil-

dung des anionischen  $\pi$ -Ketenkomplexes spricht für eine Formulierung der säureinduzierten Carbin-Acyllumwandlung nach dem Reaktionsweg i.

### Experimenteller Teil

*1-Azonia-8-azabicyclo[5.4.0]-1-(7)undecen-carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(bistrifluoracetato)( $\eta^2$ -4-methylphenylketen)wolframat (1)*

1.10 g (1.73 mmol) Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(bistrifluoracetato)( $\eta^2$ -4-methylbenzylacyl)wolfram (5) werden bei  $-40^\circ\text{C}$  in 20 ml Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von 0.76 ml (5 mmol) 1-Azonia-8-aza-bicyclo[5.4.0]-1-(7)undecen tritt ein rascher Farbumschlag nach Rot ein. Nach 20 min fällt man durch Zugabe von 50 ml Pentan einen öligen Niederschlag aus, der 5 mal mit je 50 ml Pentan gewaschen und anschließend zweimal aus Dichlormethan/Pentan umgefällt wird. Trocknen am Hochvakuum liefert bei  $-30^\circ\text{C}$  3 als DBU · HCl-Addukt in Form eines roten Pulvers. Ausbeute: 1.17 g (69% bez. auf 5). Gef.: C, 45.12; H, 5.05; Cl, 3.85; N, 5.89.  $\text{C}_{37}\text{H}_{47}\text{ClF}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{W}$  (977.1) ber.: C, 45.48; H, 4.85; Cl, 3.63; N, 5.74%.

*Carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(bistrifluoracetato)( $\eta^2$ -2-(4-methylphenyl)propylacyl)wolfram (6)*

Zu einer Lösung von 0.49 g (0.5 mmol) 3 in 15 ml Dichlormethan gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  0.12 g (0.8 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat. Innerhalb von 48 h stellt sich bei  $-30^\circ\text{C}$  ein oranger Farbton ein. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum wird der ölige Rückstand 3 mal mit Dichlormethan extrahiert und das Produkt anschließend durch Zugabe von Diethylether ausgefällt. Gelbes Kristallpulver. Ausb.: 0.27 g (84%). Gef.: C, 34.44; H, 2.46.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{O}_6\text{W}$  (650.2) ber.: C, 34.40; H, 2.47%. EI-MS:  $[M - \text{CO}]^+$  622 (bez. auf  $^{184}\text{W}$ ).

*4-Methylphenyllessigsäureethylester (7)*

Zu einer Lösung von 0.35 g (0.36 mmol) 3 in 10 ml Dichlormethan gibt man bei  $-40^\circ\text{C}$  0.2 ml Ethanol und 0.1 ml etherische HCl. Nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur und Zugabe von 10 ml Diethylether fällt ein brauner Niederschlag aus. Die überstehende gelbe Lösung wird abpipettiert, am Wasserstrahlvakuum eingengt und mit Hilfe einer Mikrodestille aufgearbeitet. Ausb.: 0.06 g (87%).  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (178.2) Mol-Masse 178 (massenspektrometrisch).

### Dank

Wir danken Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen, Frau R. Dumitrescu und Frau I. Werner für die Aufnahmen der Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- 1 F.R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T.L. Lindner und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 646; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 616.
- 2 W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3376.
- 3 W.J. Sieber, M. Wolfgruber, N.H. Tran-Huy, H.R. Schmidt, H. Heiß, P. Hofmann und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 341.

- 4 F.R. Kreißl, W.J. Sieber, M. Wolfgruber und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 618; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 640.
- 5 F.R. Kreißl, W.J. Sieber, H. Keller, J. Riede und M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 83.
- 6 E.O. Fischer, T.L. Lindner und F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) C27.
- 7 F.R. Kreißl, W.J. Sieber und M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C45.
- 8 F.R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. Sieber und H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 159; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 149; *Angew. Chem. Suppl.*, 1983, 148.
- 9 W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 345; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 335.
- 10 D.A. Straus und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5499
- 11 E.J. Moore, D.A. Straus, J. Armantrout, B.D. Santarsiero, R.H. Grubbs und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2068.
- 12 F.H. Köhler, H.J. Kalder und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 85 (1975) C19.
- 13 F.H. Köhler, H.J. Kalder und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 113 (1976) 11.
- 14 J. Firl und W. Runge, *Z. Naturforsch., Teil. B*, 29 (1974) 393.
- 15 F.R. Kreißl, K. Eberl und W. Uedelhoven, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3782.
- 16 K. Eberl, W. Uedelhoven, M. Wolfgruber und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 504.
- 17 J.O. Meinhart, B.D. Santarsiero und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3318.
- 18 S.C.H. Ho, D.A. Straus, J. Armantrout, W.P. Schäfer und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2210.
- 19 R.M. Waymouth, B.D. Santarsiero, R.J. Coots, M.J. Bronikowski und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1427.
- 20 P.T. Barger, B.D. Santarsiero, J. Armantrout und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5178.
- 21 P.B. Hong, K. Sonogashira und N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39 (1966) 1821.
- 22 S. Gambarotta, M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1173
- 23 C.A. Rusik, T.L. Tonker und J.L. Tempelton, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4652.
- 24 C.P. Casey, J.M. O'Connor und K.J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3172.
- 25 W.A. Herrmann, J. Plank, G.W. Kriechbaum, M.L. Ziegler, H. Pfisterer, J.L. Atwood und R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 327.
- 26 T.W. Bodnar, E.J. Crawford und A.R. Cutler, *Organometallics*, 5 (1986) 947.
- 27 H. Hoberg und J. Korff, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) 255.
- 28 A. Miyashita, H. Shitara und H. Nohira, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 850 (1985).
- 29 A. Miyashita und R.H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1255.
- 30 K. Schorpp und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, 28 (1973) 738.
- 31 A. Miyashita, H. Shitara und H. Nohira, *Organometallics*, 4 (1985) 1463.
- 32 W.R. Roper und M.A. Gallop, *Adv. Organomet. Chem.*, 25 (1986) 121.