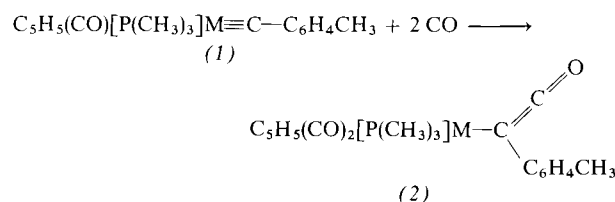


# Carbonylierung von Übergangsmetall-Carbin-Komplexen, eine neue Methode zur Synthese metallsubstituierter Ketene<sup>[\*\*]</sup>

Von Fritz R. Kreißl, Wolfgang Uedelhoven und Karl Eberl<sup>[\*]</sup>  
Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Für Reaktionen von Kohlenmonoxid mit Carben- und Carbinokomplexen sind nur wenige Beispiele bekannt. So reagiert ein Lösungsgemisch aus Methoxy(phenyl)carben-pentacarbonylchrom und 1-Vinyl-2-pyrrolidon mit CO bei 150 at und 80°C zu einem hochsubstituierten Vinylketon; als Zwischenstufe wurde Methoxy(phenyl)keten postuliert<sup>[1]</sup>.

Setzt man hingegen *p*-Tolylcarbin-carbonyl(cyclopentadienyl)trimethylphosphan-Komplexe von Molybdän und Wolfram<sup>[2]</sup> mit CO um, so findet bereits bei Normaldruck und –30°C eine Carbonylierung am Carbinkohlenstoff statt:



(a): M = Mo, (b): M = W

Die Produkte (2a) und (2b)<sup>[3]</sup> kristallisieren in hellgelben Nadeln und lösen sich gut in Aceton oder Dichlormethan, nicht jedoch in Ether und Pentan. Aufgrund von Sekundärreaktionen<sup>[4]</sup> an der Ketenfunktion können die beiden längerwelligen νCO-Banden der neuen Verbindungen (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: (2a) 1943 s, 1855 vs; (2b) 1930 s, 1836 vs cm<sup>-1</sup>) den Carbonyl-, die sehr starke Bande bei 2029 bzw. 2022 cm<sup>-1</sup> dem η<sup>1</sup>-Ketenylliganden zugeordnet werden.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) zeigt für (2b) vier Signale der relativen Intensitäten 4:5:3:9, die den Aryl- (δ = 7.14), Cyclopentadienyl- (δ = 5.35), Methyl- (δ = 2.33) und *P*-Methylprotonen (δ = 1.78) entsprechen. Die Signale bei δ = 5.35 und 1.78 treten infolge <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-Kopplung als Dubletts (*J* = 2.2 bzw. 9.2 Hz) auf. – Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum<sup>[5]</sup> (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rel. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.) findet man ein von zwei Satelliten begleitetes Singulett bei δ = –14.99 mit <sup>1</sup>*J*(<sup>183</sup>W-<sup>31</sup>P) = 174.0 Hz. – Wichtige Hinweise auf die Struktur gibt das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum<sup>[6]</sup> (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –40°C, δ-Werte rel. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 54.2 ppm; <sup>31</sup>P-<sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten in Hz): W–CO (224.13; 17.1), CO-Keten (156.43), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (137.34, 131.19, 129.14), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (90.95), CH<sub>3</sub> (20.93), PCH<sub>3</sub> (19.63; 34.2), C-Keten (–15.27; 7.3). Das Auftreten nur eines Signals für beide Metallcarbonyl-C-Atome beweist die *trans*-Stellung der zwei CO- und damit auch des Phosphan- und des Ketenylliganden zueinander. Letzterer weist für den terminalen Ketenkohlenstoff mit δ = –15.27 eine für sp<sup>2</sup>-hybridisierte C-Atome außergewöhnlich große Abschirmung<sup>[6]</sup> auf.

## Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff in getrockneten (Na, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) und N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. – (2a): 0.37 g (3 mmol) (1a)<sup>[2]</sup> in 30 ml Ether werden bei –30°C einem Druck von 1 at CO ausgesetzt. Die ursprünglich dunkelrote Lösung entfärbt sich langsam, und es fällt ein hellgelber Niederschlag aus. Nach ca. 5 h dekantiert man und wäscht

das Rohprodukt je zweimal mit 20 ml Ether und Pentan. Umfällen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether/Pentan ergibt gelbes Kristallpulver; Ausbeute 0.29 g (69%). – (2b): Eine Lösung von 0.46 g (1 mmol) (1b)<sup>[2]</sup> in 30 ml Ether wird analog (2a) mit CO behandelt und aufgearbeitet. Gelbe Kristalle; Ausbeute 0.44 g (86%).

Eingegangen am 5. Juli 1978 [Z 85a]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

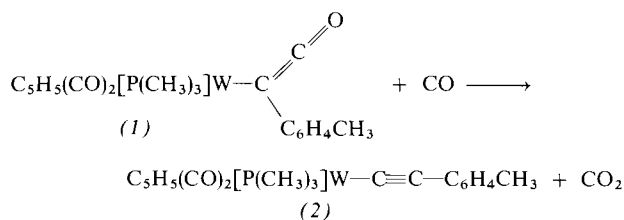
- [1] B. Dorner, E. O. Fischer, Chem. Ber. 107, 2683 (1974); vgl. dazu auch W. A. Herrmann, J. Plank, Angew. Chem. 90, 555 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 525 (1978).
- [2] W. Uedelhoven, F. R. Kreißl, Chem. Ber., im Druck.
- [3] Die entsprechende Chromverbindung sowie analoge Methyl-, Phenyl-, Mesityl-, Ferrocenyl- und Triphenylsilylderivate konnten ebenfalls dargestellt und charakterisiert werden [2].
- [4] K. Eberl, F. R. Kreißl, unveröffentlicht.
- [5] Bruker HFX 90, bei 36.43 (<sup>31</sup>P) oder 22.63 MHz (<sup>13</sup>C).
- [6] J. Firl, W. Runge, Angew. Chem. 85, 671 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 662 (1973); F. R. Kreißl, K. Eberl, W. Uedelhoven, Chem. Ber. 110, 3782 (1977).

## Desoxygenierung – ein neuer Reaktionsweg bei Übergangsmetallsubstituierten Ketenen<sup>[\*\*]</sup>

Von Fritz R. Kreißl, Karl Eberl und Wolfgang Uedelhoven<sup>[\*]</sup>  
Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Reduktions-, Photolyse- und Thermolysereaktionen von Ketenen laufen vorwiegend unter Addition an der C=C- oder C=O-Bindung oder unter Spaltung der C=C-Doppelbindung ab. Die Reduktion von Diphenylketen mit Triethylphosphit führt zu einem 2:1-Addukt, aus dem durch Pyrolyse unter Spaltung der C=O-Doppelbindung Diphenylacetylen entsteht<sup>[1]</sup>.

Übergangsmetallsubstituierte Ketene<sup>[2]</sup> wie (1) setzen sich mit Kohlenmonoxid hingegen glatt zum entsprechenden Acetylen um, wobei ebenfalls die C=O-Doppelbindung gespalten wird:



Das Produkt (2) läßt sich in gelben, diamagnetischen Kristallen isolieren<sup>[3]</sup>, die sich in Dichlormethan sowie Aceton gut lösen. Zusammensetzung und Struktur des neuen Komplexes wurden durch Elementaranalyse, Massenspektrum, IR- und NMR-Spektren gesichert.

Das IR-Spektrum (KBr; cm<sup>-1</sup>) zeigt im Carbonylbereich eine Bande für die C≡C-Streckschwingung (2048 m) und zwei für die CO-Liganden (1935 vs, 1840 vs), deren Intensitätsmuster auf *cis*-Anordnung hinweist<sup>[4]</sup>. – Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>) finden sich vier Signale der relativen Intensitäten 4:5:3:9, die den Aryl- (δ = 7.21), Cyclopentadienyl- (δ = 5.74), Methyl- (δ = 2.37) und *P*-Methylprotonen (δ = 1.89) zuzuordnen sind. Die Signale bei δ = 5.74 und 1.89 erscheinen infolge <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-Kopplung als Dubletts (*J* = 0.6 bzw. 9.8 Hz). – Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, δ-Werte rel. CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> = 206.5 ppm; <sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-<sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten in Hz) enthält elf Signale: W–CO 247.70

[\*] Dr. F. R. Kreißl, Dipl.-Chem. W. Uedelhoven, Dipl.-Chem. K. Eberl  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

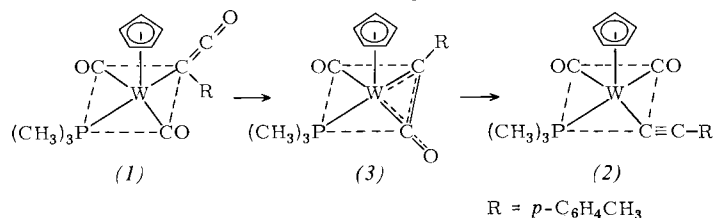
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[\*] Dr. F. R. Kreißl, Dipl.-Chem. K. Eberl, Dipl.-Chem. W. Uedelhoven  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

(139.7; 23.5), 232.56 (142.7; 5.9); C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 135.47, 131.31 (–; 2.9), 129.88, 126.89 (–; 2.9); W–C≡C 127.41 (–; 2.9); W–C≡C 96.34 (97.1; 41.2); C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> 91.92; CH<sub>3</sub> 21.73; PCH<sub>3</sub> 19.49 (–; 36.8). Die Carbonylresonanz bei δ=247.70 ordnen wir der zum Acetylenrest „trans-ständigen“ CO-Gruppe zu<sup>[2,5]</sup>. – Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rel. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.) tritt ein von Satelliten begleitetes Singulett bei δ = –7.83 mit <sup>1</sup>J(<sup>183</sup>W–<sup>31</sup>P) = 225.8 Hz auf.

Die mit der Umwandlung von (1) in (2) einhergehende Neuorientierung des ursprünglichen η<sup>1</sup>-Ketenylliganden und der Wechsel von einer trans- zur cis-Konfiguration der beiden Carbonylliganden machen einen Reaktionsverlauf über die η<sup>2</sup>-Ketenyl-Zwischenstufe (3)<sup>[6]</sup> wahrscheinlich, schließen jedoch eine 1,2-Verschiebung des p-Tolylsubstituenten nicht aus. Im Gegensatz zu (1) reagiert Diphenylketen unter ähnlichen Bedingungen nicht zu einem analogen Acetylderivat.



Mit (2) vergleichbare anionische und neutrale Komplexe wurden schon früher durch Umsetzung von Alkalimetallacetyleniden mit Hexacarbonylwolfram bzw. Tricarbonyl(chloro)-cyclopentadienylmolybdän hergestellt<sup>[7]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff in getrockneten (Na/K, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) und N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. – Eine Lösung von 2.5 g (5 mmol) (1)<sup>[12]</sup> in 40 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur in einen Handautoklaven (100 ml) gefüllt. Man preßt 60 at CO auf und beläßt 24 h bei 60°C. Nach dem Entspannen filtriert man die gelbbraune Lösung und chromatographiert bei –30°C mit Ether/Dichlormethan (1:1) über Kieselgel. Umkristallisieren aus Aceton und Trocknen am Hochvakuum ergibt reines (2); Ausbeute 2.1 g (80%).

Eingegangen am 31. Juli,  
in geänderter Fassung am 18. September 1978 [Z 85b]

- [1] T. Mukaiyama, H. Nambu, M. Okamoto, J. Org. Chem. 27, 3651 (1962).
- [2] F. R. Kreißl, W. Uedelhoven, K. Eberl, Angew. Chem. 90, 908 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 11 (1978).
- [3] Auf gleiche Weise wurden auch die homologe Molybdänverbindung sowie entsprechende Phenyl- und Alkylderivate erhalten.
- [4] P. S. Braterman: Metal Carbonyl Spectra. Academic Press, London 1975, S. 43.
- [5] F. R. Kreißl, K. Eberl, W. Uedelhoven, Chem. Ber. 110, 3782 (1977); F. H. Köhler, H. J. Kalder, E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. 113, 11 (1976).
- [6] F. R. Kreißl, P. Friedrich, G. Huttner, Angew. Chem. 89, 110 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 102 (1977).
- [7] W. J. Schlientz, J. K. Ruff, J. Chem. Soc. A 1971, 1139; M. L. H. Green, T. Mole, J. Organomet. Chem. 12, 404 (1968).

### C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Sb[Mn(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, die erste Verbindung mit trigonal-planar koordiniertem Antimon(1)<sup>[\*\*]</sup>

Von Joachim von Seyerl und Gottfried Huttner<sup>[\*]</sup>  
Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

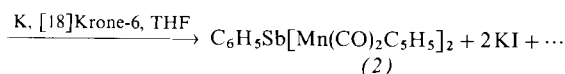
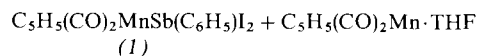
Phosphiniden- und Arsiniden-Komplexe, die Phenylphosphandiyl<sup>[1]</sup> bzw. Phenylarsandiyl<sup>[2]</sup> als Brückenliganden

[\*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. J. von Seyerl  
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

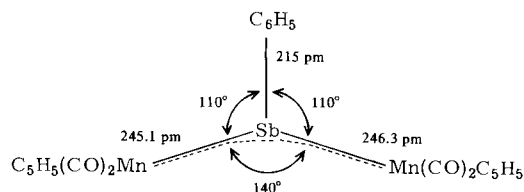
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

mit trigonal-planar koordiniertem P<sup>I</sup>- bzw. As<sup>I</sup>-Atom enthalten, sind bekannt. Es ist uns jetzt gelungen, auch Phenylstibandiyl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Sb, in ähnlicher Weise zu stabilisieren.

Der tieffrote Diiod(phenyl)stiban-Komplex (1) setzt sich in Tetrahydrofuran (THF) mit Kalium um, wenn die Reaktion durch [18]Krone-6 katalysiert wird. In Gegenwart von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn·THF erhält man ein Produktgemisch, aus dem durch Chromatographie der Stibiniden-Komplex (2) rein erhalten werden kann.



Die Verbindung (2) bildet golden metallisch glänzende trikline Kristalle, die an Luft nur oberflächlich verwittern. Ihre extrem luftempfindlichen Lösungen in Toluol, Dichlormethan oder n-Pentan sind intensiv blau. Im geschlossenen Rohr schmilzt (2) bei 127–128°C unzerlegt. Das Massenspektrum entspricht dem der P- und As-Homologen: Das Moleküllion (m/e = 550 bez. <sup>121</sup>Sb) geht durch schrittweise Abspaltung von zwei CO-Paaren in das Basision C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Sb[MnC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/e = 438) über; als weiteres charakteristisches Fragment findet man C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SbMnC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> (m/e = 318). – Im IR-Spektrum von (2) erscheint ein kompliziertes Bandenmuster [1966 (m), 1939 (s), 1907 (s), 1900 (m), 1829 (w) cm<sup>–1</sup>], das auf das Vorliegen von Rotameren schließen läßt.



Die trigonal-planare Koordination des Antimons wurde durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert<sup>[3]</sup>. Bindungswinkel und Abstände machen deutlich, daß die brückenbildende Gruppe durch Übergangsmetall-Antimon-π-Bindungen stabilisiert ist.

Das Verfahren zur Synthese von (2) eignet sich auch zur Darstellung von Arsiniden-Komplexen.

#### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N<sub>2</sub>-Schutz in wasserfreien Lösungsmitteln auszuführen [Bestrahlung: Hanau TQ 150, Duranapparat; Struktur: Syntex P3].

1 g (4.9 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>3</sub>Mn werden in 400 ml THF 150 min bestrahlt. Zur entstandenen roten Lösung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn·THF gibt man auf einmal 2 g (3.2 mmol) (1). 480 mg (12 mmol) Kalium, 20 ml THF und 200 mg (0.8 mmol) [18]Krone-6 werden bei –90°C bis zur intensiven Blaufärbung gerührt. Die beiden Lösungen werden bei –90°C vereinigt. Man läßt innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmen und zieht das Lösungsmittel ab. Der rote Rückstand wird in 30 ml Toluol aufgenommen und bei 20°C über Silicagel filtriert, wobei die Farbe nach blaugrün umschlägt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird aus Toluol auf 3 g Silicagel aufgezogen und bei –30°C chromatographiert (Silicagel Merck, Korngröße 0.063–0.2 mm, Säule 2.5 × 30 cm). Ein gelber Vorlauf wird mit n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1) ausgewaschen; danach folgt mit n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) eine breite, blaue Zone von (2), die nach nochmaliger Chromatographie und