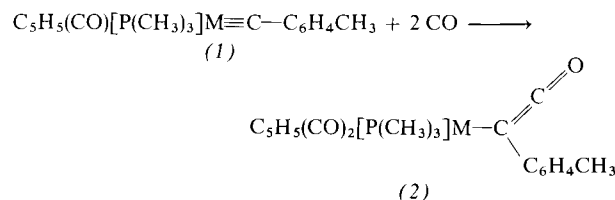


# Carbonylierung von Übergangsmetall-Carbin-Komplexen, eine neue Methode zur Synthese metallsubstituierter Ketene<sup>[\*\*]</sup>

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>[5]</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

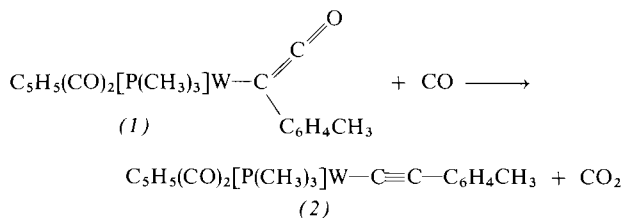
- [1] B. Dorrer, E. O. Fischer, Chem. Ber. 107, 2683 (1974); vgl. dazu auch W. A. Herrmann, J. Plank, Angew. Chem. 90, 555 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 525 (1978).
- [2] W. Uedelhoven, F. R. Kreißl, Chem. Ber., im Druck.
- [3] Die entsprechende Chromverbindung sowie analoge Methyl-, Phenyl-, 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.