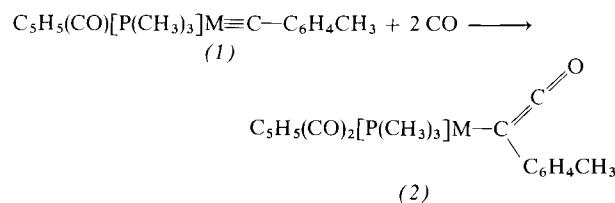


Carbonylierung von Übergangsmetall-Carbin-Komplexen, eine neue Methode zur Synthese metallsubstituierter Ketene^[**]

Von Fritz R. Kreißl, Wolfgang Uedelhoven und Karl Eberl^[*]
Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Für Reaktionen von Kohlenmonoxid mit Carben- und Carbinkomplexen 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^[1].

Setzt man hingegen *p*-Tolylcarbin-carbonyl(cyclopentadienyl)trimethylphosphan-Komplexe von Molybdän und Wolfram^[2] 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)^[3] kristallisieren in hellgelben Nadeln und lösen sich gut in Aceton oder Dichlormethan, nicht jedoch in Ether und Pentan. Aufgrund von Sekundärreaktionen^[4] an der Ketenfunktion können die beiden längerrwelligen νCO-Banden der neuen Verbindungen (in CH₂Cl₂: (2a) 1943 s, 1855 vs; (2b) 1930 s, 1836 vs cm⁻¹) den Carbonyl-, die sehr starke Bande bei 2029 bzw. 2022 cm⁻¹ dem η¹-Ketenliganden zugeordnet werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) 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 ³¹P-¹H-Kopplung als Dubletts (J =2.2 bzw. 9.2 Hz) auf. – Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum^[5] (CD₂Cl₂, rel. H₃PO₄ ext.) findet man ein von zwei Satelliten begleitetes Singulett bei δ =–14.99 mit $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ =174.0 Hz. – Wichtige Hinweise auf die Struktur gibt das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum^[5] (CD₂Cl₂, –40°C, δ -Werte rel. CD₂Cl₂=54.2 ppm; ³¹P-¹³C-Kopplungskonstanten in Hz): W—CO (224.13; 17.1), CO-Keten (156.43), C₆H₄ (137.34, 131.19, 129.14), C₅H₅ (90.95), CH₃ (20.93), PCH₃ (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 Phosphoran- und des Ketenliganden zueinander. Letzterer weist für den terminalen Ketenkohlenstoff mit δ =–15.27 eine für sp²-hybridisierte C-Atome außergewöhnlich große Abschirmung^[6] auf.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff in getrockneten (Na, P₄O₁₀) und N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. – (2a): 0.37 g (3 mmol) (1a)^[2] 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

[*] 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.

das Rohprodukt je zweimal mit 20 ml Ether und Pentan. Umfüllen aus CH₂Cl₂/Ether/Pantan ergibt gelbes Kristallpulver; Ausbeute 0.29 g (69%). – (2b): Eine Lösung von 0.46 g (1 mmol) (1b)^[2] 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

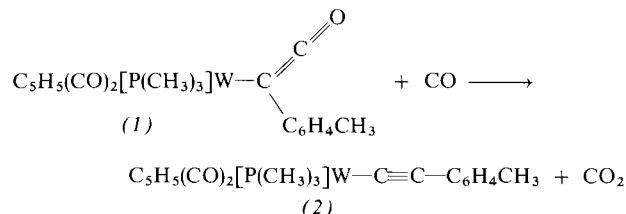
- [1] B. Dorrer, E. O. Fischer, Chem. Ber. 107, 2683 (1974); vgl. dazu auch W. A. Herrmann, J. Plank, Angew. Chem. 90, 555 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 525 (1978).
- [2] W. Uedelhoven, F. R. Kreißl, Chem. Ber., im Druck.
- [3] Die entsprechende Chromverbindung sowie analoge Methyl-, Phenyl-, 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 (³¹P) oder 22.63 MHz (¹³C).
- [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^[**]

Von Fritz R. Kreißl, Karl Eberl und Wolfgang Uedelhoven^[*]
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^[1].

Übergangsmetallsubstituierte Ketene^[2] 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^[3], 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⁻¹) 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^[4]. – Im ¹H-NMR-Spektrum (CD₃COCD₃) 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 ³¹P-¹H-Kopplung als Dubletts (J =0.6 bzw. 9.8 Hz). – Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (CD₃COCD₃, δ -Werte rel. CD₃COCD₃=206.5 ppm; ¹⁸³W-¹³C- und ³¹P-¹³C-Kopplungskonstanten in Hz) enthält elf Signale: W—CO 247.70

[*] 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.