

Synthese von benzylidenverbrückten Bis(pentacarbonylwolfram)-Komplexen durch Thermolyse terminaler Benzylidenepentacarbonylwolfram-Komplexe

Helmut Fischer*, Siegfried Zeuner, Klaus Ackermann
und Johann Schmid

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 24. Oktober 1985

Bei der Thermolyse der terminalen Benzylidenepentacarbonylwolfram-Komplexe $(CO)_5W[C(H)C_6H_4R-p]$ ($R = H, Me, OMe$) (**1a–c**) bei Raumtemperatur in aliphatischen, aromatischen oder halogenierten Kohlenwasserstoffen werden benzylidenverbrückte Komplexe $[(CO)_5W]_2(\mu-C(H)C_6H_4R-p)$ (**2a–c**) sowie *cis*- und *trans*-Stilbene (*cis*-**3a–c** und *trans*-**3a–c**) gebildet. Das Verhältnis, in dem *cis*- und *trans*-**3** entstehen, hängt von der Art des Lösungsmittels ab. Mit zunehmender Donorfähigkeit des Substituenten R sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktion von **1c** mit $(CO)_5W(CH_2Cl_2)$ ergibt ebenfalls **2c**. Von Komplex **2a** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Während die Reaktivität der terminalen Komplexe **1** durch die extreme Elektrophilie des Benzylidenekohlenstoffatoms bestimmt wird, reagiert **2a** (a) mit $Me_3N^+ - O^-$ unter oxidativer Abspaltung von CO als CO_2 und (b) mit $PPPh_3$ unter primärer CO-Abspaltung zu Carbonyl(phosphoran)-Komplexen. Mit Trifluoressigsäure wird **2a** nicht protoniert.

Synthesis of Benzylidene-bridged Bis(pentacarbonyltungsten) Complexes by Thermolysis of Terminal Benzylidenepentacarbonyltungsten Complexes

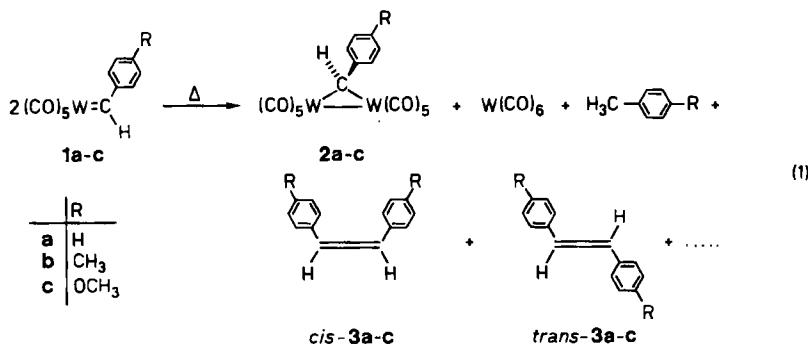
Thermolysis of the terminal benzylidenepentacarbonyltungsten complexes $(CO)_5W[C(H)C_6H_4R-p]$ ($R = H, Me, OMe$) (**1a–c**) at room temperature in aliphatic, aromatic, or halogenated hydrocarbons gives benzylidene-bridged complexes $[(CO)_5W]_2(\mu-C(H)C_6H_4R-p)$ (**2a–c**) as well as *cis*- and *trans*-stilbenes (*cis*-**3a–c** and *trans*-**3a–c**). The product ratio *cis*-**3**/*trans*-**3** depends on the type of solvent. The reaction rate decreases with increasing donor ability of the substituent R. The reaction of **1c** with $(CO)_5W(CH_2Cl_2)$ also yields **2c**. The structure of complex **2a** is confirmed by X-ray analysis. The reactivity of the terminal complexes **1** is determined by the extremely high electrophilicity of the benzylidene carbon. In contrast, **2a** reacts (a) with $Me_3N^+ - O^-$ via oxidative elimination of CO in the form of CO_2 and (b) with $PPPh_3$ via primary CO-dissociation to give carbonyl(phosphane) complexes. **2a** is not protonated by trifluoroacetic acid.

Bei einer Reihe von katalytischen Prozessen wie z. B. Cyclopropanierung, Olefinmetathese und Alkinpolymerisation werden Übergangsmetall-Komplexe mit terminal gebundenen bzw. verbrückenden CR^1R^2 -Liganden als reaktive Zwischenstufen diskutiert¹⁾. Der Wechselbeziehung zwischen beiden Bindungsarten sowie dem Vergleich der Reaktivität von Komplexen mit dem gleichen CR^1R^2 -Liganden

in den verschiedenen Bindungsformen kommt somit besondere Bedeutung zu. Die von uns kürzlich erstmalig isolierten, extrem elektrophilen Benzylidenpentacarbonylwolfram-Komplexe ($\text{CR}'\text{R}^2 = \text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$) reagieren in inerten Lösungsmitteln spontan zu benzylidenverbrückten Bis(pentacarbonylwolfram)-Komplexen, so daß ein direkter Vergleich des Reaktionsverhaltens beider Verbindungstypen möglich wird.

Präparative Ergebnisse

Tiefrote Lösungen der Benzylidenpentacarbonyl-Komplexe **1a–c** in aliphatischen, aromatischen oder halogenierten Lösungsmitteln wie z. B. Hexan, Benzol oder Dichlormethan färben sich beim Rühren bei Raumtemperatur dunkelbraun. Gleichzeitig scheiden sich dunkelrote bis schwarze Kristalle von μ -Benzylidenbis(pentacarbonylwolfram) (**2a–c**) ab. In der Reaktionslösung lassen sich mittels Gas- und Hochdruckflüssigkeitschromatographie die jeweiligen *cis*- und *trans*-Stilbene *cis*- und *trans*-**3a–c** sowie geringe Mengen des entsprechenden *p*-substituierten Toluols und von $\text{W}(\text{CO})_6$ nachweisen (Gl. 1)².



Wegen der extremen Elektrophilie des Benzylidenkohlenstoffs in **1a–c** und der damit verbundenen vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten werden **2a–c** nur bei Verwendung reiner Ausgangsverbindungen und sehr sauberer, inerter Solventien gebildet. Im Gegensatz zu Reaktion (1) beobachtet man in etherischen Lösungsmitteln (Diethylether, Tetrahydrofuran, ...) eine regiospezifische Einschiebung des Benzylidenliganden in die α -C–H-Bindung des Ethers³ unter Bildung von $(\text{CO})_5\text{W}(\text{Ether})$ und $\text{W}(\text{CO})_6$. Mit Alkoholen erhält man hingegen hauptsächlich *trans*-Stilben (z. B. *cis*-**3a**/*trans*-**3a** < 0.07), $(\text{CO})_5\text{W}(\text{Alkohol})$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ sowie geringe Mengen des jeweiligen *p*-substituierten Toluols.

Das Verhältnis, in dem die *cis*- und *trans*-Stilbene bei Reaktion (1) gebildet werden, wird durch die Art des Lösungsmittels beeinflußt. Mit zunehmender Polarität bzw. Polarisierbarkeit des Solvens nimmt der relative Anteil des *trans*-Isomeren zu, z. B. *cis*-**3a**/*trans*-**3a** = 3.4 (Hexan), 3.0 (Benzol), 1.8 (Me_2HCBr), 1.4 (CH_2Cl_2), 0.93 (Chlorbenzol).

Die Geschwindigkeit der Reaktion hängt stark vom Substituenten R ab: zunehmende Donorfähigkeit von R erhöht die thermische Stabilität der Komplexe

1a–c und verringert somit die Reaktionsgeschwindigkeit. In 1,1,2-Trichlorethan beträgt die Halbwertszeit (unabhängig von der Ausgangskonzentration von **1a–c**) bei 21 °C: 2 min (**1a**), 10 min (**1b**), 3 h (**1c**). Mit steigender Polarität bzw. Polarisierbarkeit des Solvens nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu, z. B. für **1b** bei 24.5 °C: $\tau_{1/2} = 13.7$ min (Octan), 5.0 min (CH_2Cl_2), 2.3 min (Toluol). Dies läßt auf einen im Vergleich zum Ausgangskomplex polareren Übergangszustand schließen.

Auch bei der Thermolyse von **1a–c** in Substanz, die zumindest im Fall von **1a** exotherm verläuft, werden prinzipiell die gleichen Produkte wie bei der Reaktion in inertem Solventien gebildet. Die Ausbeuten an **2a–c** sind jedoch beträchtlich geringer (5–10%), während der $\text{W}(\text{CO})_6$ -Anteil stark erhöht ist und das *cis*-3/*trans*-3-Verhältnis (für **3a**: 0.11) zugunsten des *trans*-Isomeren verschoben ist.

Formal entspricht die Bildung von **2a–c** aus **1a–c** der Addition eines $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragments an die $\text{W}=\text{C}(\text{Benzyliden})$ -Bindung. Der Komplex **1c** reagiert so auch bei 0 °C in Dichlormethan rasch mit *in situ* durch Photolyse von $\text{W}(\text{CO})_6$ in CH_2Cl_2 erzeugtem $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ zu **2c**. Diese Reaktion ist wesentlich schneller als die thermolytische Bildung von **2c** aus **1c**. Durch Addition von nucleophilen Metall-Ligand-Fragmenten an die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung von Carben-Komplexen konnte bereits früher eine Reihe von Dimetallacyclopropanen aufgebaut werden^{4,5}.

Die dunkelroten bis schwarzen Kristalle von **2a–c** sind bei Raumtemperatur unter Stickstoff längere Zeit haltbar. Sie lösen sich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nur schlecht, in aromatischen und halogenierten mäßig. In Lösung zersetzen sich **2a–c** langsam. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Ausgangskonzentration an **2a–c**, wird jedoch durch die Anwesenheit von freiem Kohlenmonoxid im Solvens verringert. Dies deutet auf eine CO-Dissociation im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin. In Abwesenheit von CO beträgt die Halbwertszeit für **2c** bei 48 °C: 77 min (Decan) und 25 min (1,1,2-Trichlorethan).

Spektroskopische Untersuchungen

Im *IR-Spektrum* zeigen die Komplexe **2a–c** im $\nu(\text{CO})$ -Bereich jeweils 7 Absorptionen (siehe Exp. Teil). Einander entsprechende Schwingungen werden mit zunehmendem Donorvermögen des Substituenten R nur geringfügig zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Im Vergleich zu GeCl_2 oder GeBr_2 in $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-GeX}_2)^6$ besitzt der Benzylidenligand in **2a–c** ein deutlich geringeres σ -Donor/ π -Akzeptorvermögen, so daß die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **2a–c** um ca. 20–30 cm^{-1} bei höheren Frequenzen liegen.

¹H-NMR-Spektren: Die Überführung des Benzylidenliganden von der terminalen in die verbrückende Bindungsform ($1 \rightarrow 2$) ist mit einer beträchtlichen Hochfeldverschiebung der Resonanz des Benzylidenwasserstoffs verbunden. Das $\text{C}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ -Signal liegt zwischen $\delta = 10.27$ und 10.50 (Tab. 1) und ist vergleichbar mit dem entsprechenden von $[(\text{CO})_5\text{W}]_2(\mu\text{-C}(\text{H})\text{CH}=\text{CMe}_2)$ (10.16 ppm in CDCl_3)⁷. Bereits früher war beobachtet worden, daß die α -Wasserstoffresonanzen von μ -Alkyldenkomplexen generell bei höherem Feld liegen als diejenigen von

einkernigen Carbenkomplexen^{1c)}. Die diamagnetische Verschiebung von 6–7 ppm beim Wechsel von **1** zu **2** ist jedoch ungewöhnlich groß und läßt auf eine beträchtliche Verringerung der Elektrophilie des Benzylidenliganden schließen. Im Gegensatz zu den terminalen Ausgangsverbindungen **1a–c** erfolgt bei **2a–c** mit zunehmendem Donorvermögen von R (**a** → **b** → **c**) eine *paramagnetische* Verschiebung des C(H)C₆H₄R-Peaks. In **2b** (R = Me) ergeben die Phenylprotonen lediglich ein Singulett, die elektronischen Einflüsse des Dimetallacyclopropanrests und der Methylgruppe dürften somit sehr ähnlich sein. Verbrückende Alkylidenliganden reagieren häufig als Nucleophile⁸⁾. Bei Zugabe von CF₃CO₂D zu Lösungen von **2a** wird der Komplex jedoch weder deuteriert noch erfolgt H/D-Austausch.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten (δ) der Komplexe **2a–c** bei Raumtemperatur (Standard und Solvens CD₂Cl₂)

Komplex	H	Ph	Me
2a	10.27 (s, 1)	7.30 (m, 5)	
2b	10.38 (s, 1)	7.15 (s, 4)	2.35 (s, 3)
2c	10.50 (s, 1)	7.31 (d, 2) 6.85 (d, 2)	3.81 (s, 3)

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **2a** (Solvans und Standard CD₂Cl₂; 30 °C) beobachtet man Signale bei δ = 203.7 (CO_{trans}), 196.9 (CO_{cis}), 151.6 (C_{Benzyliden}), 156.9, 128.6, 128.3 und 127.4 (C_{Aromat}). Während die CO-Resonanzen im Vergleich zu **1a** wenig verändert sind (**1a**: 216.0 (CO_{trans}), 196.9 (CO_{cis})²⁾), ist das Signal des Benzylidenkohlenstoffatoms von **2a** in Übereinstimmung mit dem erniedrigten s-Charakter der Hybridisierung dieses Atoms um 187 ppm hochfeldverschoben (**1a**: 338.7²⁾), liegt jedoch in dem für μ -Alkylidenkomplexe typischen Bereich⁸⁾ (z. B. für [(CO)₅W]₂(μ -C(H)CH = CMe₂): 145.16⁷⁾). Aufgrund dieser ¹³C-NMR-Daten muß angenommen werden, daß der Benzylidenkohlenstoff in **2** nicht mehr das elektrophilste Reaktionszentrum (wie in **1**) darstellt. Nucleophile sollten diese Komplexe vielmehr am Kohlenstoffatom der Carbonylliganden angreifen (siehe unten).

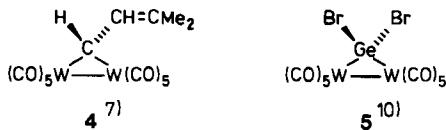
Bei einem starren Molekülgerüst wären für die *cis*-CO-Gruppen zumindest vier Resonanzen zu erwarten. Man beobachtet jedoch nur ein Signal. Die beiden (CO)₅W-Fragmente dürften somit bei Raumtemperatur bezüglich der NMR-Zeitskala rasch um die W–CO_{trans}-Achse rotieren. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von an [(CO)₅W]₂(μ -CR₂) durchgeführten MO-Berechnungen⁹⁾. Danach sollte die Barriere für die Rotation um diese Bindung nur sehr gering sein.

Die Elektronenspektren von **2a** und **b** weisen in Hexan im sichtbaren Spektralbereich jeweils zwei sehr breite, schwache Absorptionen (ϵ jeweils ca. 600 l · mol⁻¹ · cm⁻¹) bei 550 und 450 nm, sh (**2a**) bzw. 570 und 450 nm, sh (**2b**) sowie eine intensive Bande bei 370 nm (ϵ 15000 l · mol⁻¹ · cm⁻¹) auf.

Im Massenspektrum von **2a** findet man neben dem Molekülpeak die sukzessive Abspaltung aller 10 CO-Liganden. Die größte Intensität weisen die Ionen [M – 10 CO]⁺ (100%), [M – 5 CO]⁺ (90%) und [M – 8 CO]⁺ (84%) auf.

Struktur von 2a

Nach der Röntgenstrukturanalyse von **2a** bildet das zentrale W1–C20–W2-Fragment ein nahezu gleichschenkliges Dreieck, der W1–C20–W2-Winkel ist mit $86.4(3)^\circ$ deutlich geringer als 90° . Der entsprechende Winkel in **4** beträgt $85.8(4)^\circ$, in **5** sogar nur $81.68(4)^\circ$. Kleine M–C–M-Winkel werden ganz allgemein bei Dimetallacyclopropanen beobachtet und durch die Natur der Metall-Metall-Bindung erklärt⁸⁾. Der W1–W2-Abstand ($311.8(1)$ pm) ist im Vergleich zu **4** ($315.7(1)$ pm) geringfügig, im Vergleich zu **5** ($337.0(1)$ pm) beträchtlich kürzer (Tab. 2).



Die beiden W–C20-Abstände sind mit denen in **4** bzw. $(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}-(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2)_2$ ¹¹⁾ vergleichbar, etwas kürzer als in $\text{NEt}_4[(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}(\text{H})(\text{Ph})\text{OMe}]$ ($234(1)$ pm)¹²⁾, erwartungsgemäß aber deutlich länger als der W–C_{Carben}-Abstand im terminalen Pentacarbonylcarben-Komplex $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2$ ($215(1)$ pm)¹³⁾. Infolge der Dreiringstruktur sind die besten Ebenen der *cis*-CO-Gruppen (C2–C3–C4–C5 und C7–C8–C9–C10) nicht coplanar, sondern schließen einen Winkel von 42.3° ein (47.3° in **5**) (Tab. 3).

Die W1–C1- und die W2–C6-Achse liegen annähernd in den auf der Dreiringebene senkrecht stehenden, den C20–W1–W2- bzw. C20–W2–W1-Win-

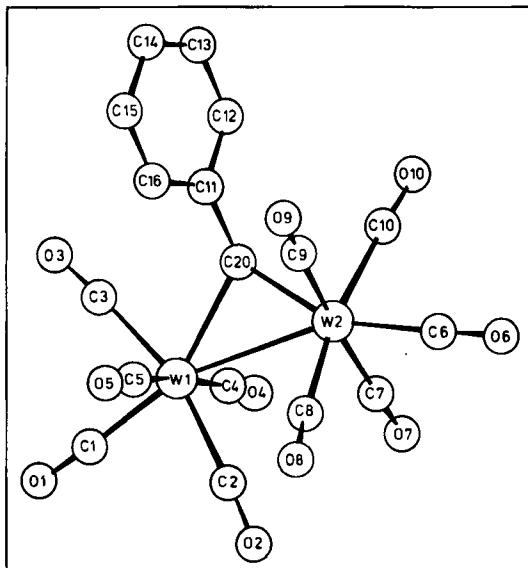


Abb. 1. Ansicht von **2a**

kel halbierenden Ebenen. Diese Achsen sind jedoch gegenüber der Dreiringebene so gekippt, daß sowohl die *trans*-CO-Liganden als auch die Phenylgruppe oberhalb dieser Ebene angeordnet sind. Der Abstand des C11-Atoms von der Dreiringebene (die mit der Phenylebene einen Winkel von 80° einschließt) beträgt 100 pm.

Tab. 2. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (Grad) von **2a**

W1 - W2	311.8(1)	W1 - C5	202.6(9)
W1 - C20	226.5(8)	W2 - C6	200.4(9)
W2 - C20	229.0(8)	W2 - C7	206.5(11)
W1 - C1	202.5(9)	W2 - C8	206.2(9)
W1 - C2	205.0(10)	W2 - C9	205.8(10)
W1 - C3	204.6(9)	W2 - C10	206.0(9)
W1 - C4	205.6(9)	C11 - C20	151.5(13)
C - C (Phenyl)	136.2(19) - 139.3(14)		
C - O	112.8(12) - 115.5(12)		
W1 - C20 - W2	86.4(3)	C2 - W1 - C4	87.4(4)
W1 - C20 - C11	126.5(6)	C2 - W1 - C5	88.3(4)
W2 - C20 - C11	118.1(6)	C6 - W2 - W1	156.9(3)
C20 - W1 - W2	47.1(2)	C6 - W2 - C20	153.7(3)
C20 - W2 - W1	46.5(2)	C6 - W2 - C7	84.5(4)
C1 - W1 - W2	162.7(3)	C6 - W2 - C8	83.9(4)
C1 - W1 - C20	149.9(3)	C6 - W2 - C9	90.3(4)
C1 - W1 - C2	83.4(4)	C6 - W2 - C10	81.5(4)
C1 - W1 - C3	78.1(4)	C7 - W2 - C8	94.1(4)
C1 - W1 - C4	88.9(4)	C7 - W2 - C9	174.5(4)
C1 - W1 - C5	91.1(4)	C7 - W2 - C10	91.3(4)
C2 - W1 - C3	161.5(4)		

Tab. 3. Winkel (in Grad) zwischen ausgewählten Ebenen von **2a**

Ebene 1	Ebene 2	Winkel [°]
W1,W2,C20	C11,C12,....,C16	80.0
W1,W2,C20	C1,C2,C3	13.9
W1,W2,C20	C1,C4,C5	76.4
W1,W2,C20	C6,C8,C10	27.5
W1,W2,C20	C6,C7,C9	67.1
C2,C3,C4,C5	C7,C8,C9,C10	42.3

Die Ebenen C1-C2-C3 und C6-C8-C10 stehen zwar auf Lücke (36.8°), sind jedoch nicht symmetrisch bezüglich der Dimetallacyclopropan-Ebene. Sie schließen mit dieser vielmehr Winkel von 13.9 bzw. 27.5° ein. Diese Werte sind

denjenigen der Verbindung **5**, in der eine symmetrische GeBr₂-Brücke vorliegt, sehr ähnlich (16.1 bzw. 23.5°). Mit Ausnahme der beiden CO-Liganden, die dem Phenylsubstituenten am nächsten stehen (C5—O5 und C9—O9) sind alle CO-Gruppen zum Teil stark in Richtung *trans*-CO-Ligand (C1—O1 bzw. C6—O6) gebogen. Dies läßt auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem Phenylsubstituenten und C5—O5 bzw. C9—O9 schließen.

Reaktionen von **2a**

In Gegensatz zu vielen Alkylidenkomplexen wird **2a** von CF₃CO₂H nicht protoniert.

Während die terminalen Benzylidenpentacarbonyl-Komplexe **1a**–**c** bereits bei –78°C mit Trimethylaminoxid in Dichlormethan augenblicklich zu dem entsprechenden Benzaldehyd, (CO)₅W(NMe₃) und wenig W(CO)₆ reagieren¹⁴⁾, setzt sich **2a** mit Me₃N⁺—O[−] in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur nur langsam unter CO₂-Entwicklung um. IR-spektroskopisch läßt sich hauptsächlich (CO)₅W(NMe₃) und W(CO)₆ nachweisen, für die Bildung von Benzaldehyd gibt es hingegen aufgrund des Gaschromatogramms keinen Hinweis. Dieses Ergebnis steht mit den NMR-spektroskopischen Befunden in Einklang. Danach wird die Elektrophilie des Benzylidenkohlenstoffatoms durch die Überführung von der terminalen in die verbrückende Form so stark verringert, daß die Komplexe **2** von Nucleophilen nicht mehr am Benzyliden- (wie **1**) sondern an einem der Carbonylkohlenstoffe angegriffen werden sollten.

Entsprechend unterschiedlich ist auch die Reaktivität von **1a** bzw. **2a** gegenüber schwächeren Nucleophilen wie z. B. PPh₃: **1a** addiert bereits bei –78°C in CH₂Cl₂ augenblicklich PPh₃ unter Bildung des Phosphorylid-Komplexes (CO)₅W-[C(H)(Ph)PPh₃]^{14,15)}, **2a** hingegen reagiert mit PPh₃ in CH₂Cl₂ selbst bei Rückflußtemperatur nur langsam im Verlauf mehrerer Stunden hauptsächlich zu (CO)₅W(PPh₃) und *cis*-(CO)₄W(PPh₃)₂. Aufgrund der Reaktionsbedingungen muß angenommen werden, daß die Reaktion durch eine CO-Dissociation eingeleitet wird. Eine Adduktbildung wie bei **1a** läßt sich spektroskopisch nicht nachweisen.

Diese Ergebnisse bestätigen erneut das stark unterschiedliche Verhalten von Komplexen mit terminalen bzw. verbrückenden Alkylidenliganden. Während die Reaktionen der einkernigen Komplexe **1** durch die extreme Elektrophilie des Benzylidenkohlenstoffs bestimmt werden, ist diese bei den zweikernigen, verbrückten Verbindungen **2** so weit herabgesetzt, daß die „Konkurrenzreaktionen“ nucleophiler Angriff an den CO-Liganden und CO-Dissociation bei **2** dominieren.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen, Herrn J. Riede für die Intensitätsmessungen bei der Röntgenstrukturanalyse, Herrn Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreifl für das Massenspektrum, Herrn Dr. R. Märkl für das ¹³C-NMR-Spektrum sowie Fräulein U. Graf und Herrn M. Barth für die Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na, P₄O₁₀, CaH₂) und ebenso wie das für die Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck Nr. 60, 0.062–0.2 mm) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 580. – ¹H-NMR-Spektren: Jeol PMX-60. – ¹³C-NMR-Spektrum: Jeol FX-60. – Massenspektrum: Varian MAT 311 A. – Elektronenspektren: Cary 17 D. – Gaschromatogramme: Siemens Chromatograph L 350. – Die Ausgangskomplexe **1a**–**c**²⁾ und Me₃N⁺–O^{–16} wurden nach Literaturangaben dargestellt. PPh₃ und *cis*-Stilben waren Produkte der Fa. Merck, *trans*-Stilben ein Produkt der Fa. Fluka.

μ-Benzyliden-bis(pentacarbonylwolfram) (*W*–*W*) (**2a**): Eine Lösung von 1.2 g (2.9 mmol) **1a** in 150 ml Pentan verfärbt sich im Verlauf von 3 d bei –20°C dunkelbraun, wobei **2a** teilweise auskristallisiert. Durch Zugabe von weiteren ca. 150 ml Pentan wird das Produkt bei Raumtemp. wieder in Lösung gebracht und bei 0°C an Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan wird zunächst während der Reaktion gebildetes W(CO)₆ entfernt. Anschließend wird die rotbraune Zone mit Pentan/CH₂Cl₂ (10:1) eluiert, im Hochvak. vom Lösungsmittel befreit und zweimal aus Pentan umkristallisiert. Schwarze Kristalle, Ausb. 610 mg (57%), Schmp. 117–118°C (Zers.). – IR: ν(CO) 2100 (m), 2059 (s), 2014 (m), 1999 (vs), 1986 (vs), 1980 (vs), 1974 (s) cm^{–1} (in Hexan).

C₁₇H₆O₁₀W₂ (737.9) Ber. C 27.67 H 0.82 O 21.68 W 49.83
Gef. C 27.63 H 0.81 O 21.28 W 49.77
Molmasse 738 (MS, bezogen auf ¹⁸⁴W)

μ-(4-Methylbenzyliden)-bis(pentacarbonylwolfram) (*W*–*W*) (**2b**): Die Lösung von 1.0 g (2.3 mmol) **1b** in 250 ml Pentan verfärbt sich beim Rühren bei Raumtemp. im Verlauf von 5 h von Rot nach Gelbbraun. Die Reinigung des Reaktionsprodukts **2b** erfolgt wie für **2a** beschrieben. Schwarzbraune Kristalle, Ausb. 320 mg (37%), Schmp. 96°C (Zers.). – IR: ν(CO) 2099 (m), 2058 (s), 2012 (m), 1997 (vs), 1984 (vs), 1978 (s), 1971 (s) cm^{–1} (in Hexan).

C₁₈H₈O₁₀W₂ (752.0) Ber. C 28.75 H 1.07 O 21.28 W 48.90
Gef. C 28.79 H 1.09 O 21.28 W 48.84

μ-(4-Methoxybenzyliden)-bis(pentacarbonylwolfram) (*W*–*W*) (**2c**): Eine Lösung von 350 mg (0.80 mmol) **1c** in 100 ml Pentan wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **2a** beschrieben. Schwarze, rötlich durchscheinende Kristalle, Ausb. 100 mg (33%), Schmp. 98–100°C (Zers.). – IR: ν(CO) 2097 (m), 2056 (s), 2010 (m), 1996 (vs), 1983 (vs), 1976 (s), 1970 (s) cm^{–1} (in Hexan).

C₁₈H₈O₁₁W₂ (768.0) Ber. C 28.15 H 1.05 O 22.92 W 47.88
Gef. C 28.31 H 1.09 O 22.81 W 47.64

Reaktion von 1c mit (CO)₅W(CH₂Cl₂): Je zwei ml einer 0.1 M Lösung von **1c** in CH₂Cl₂ werden bei 0°C entweder (a) mit 2 ml CH₂Cl₂ von 0°C oder (b) mit 2 ml einer Lösung von (CO)₅W(CH₂Cl₂) in CH₂Cl₂ (*in situ* erzeugt durch Bestrahlung von W(CO)₆ in CH₂Cl₂) von 0°C versetzt. Die beiden Lösungen werden dann in gleichen Zeitabständen IR-spektroskopisch vermessen und mit Hilfe der Spektren die jeweiligen Konzentrationen von **1c** und **2c** ermittelt.

Reaktionen von **2a**

a) *Mit Trimethylaminoxid:* Eine Lösung von **2a** in CH₂Cl₂ wird tropfenweise mit einem mindestens vierfach äquimolaren Überschuß von Me₃N⁺–O[–] in CH₂Cl₂ versetzt. Man beobachtet CO₂-Entwicklung und eine Verfärbung der ursprünglich tiefrot gefärbten Lösung

nach Gelb. Bei einem geringeren Überschuß ist der Umsatz an **2a** unvollständig. In der Reaktionslösung lassen sich IR-spektroskopisch $(CO)_5W(NMe_3)^{17}$ und geringe Mengen $W(CO)_6$ durch Vergleich mit authentischen Proben nachweisen. Im Gaschromatogramm der Lösung finden sich Peaks für $W(CO)_6$ und Toluol (geringe Mengen), nicht jedoch für Benzaldehyd (< 0.5%).

b) *Mit Triphenylphosphoran:* Eine Lösung von 146 mg (0.20 mmol) **2a** und 156 mg (0.60 mmol) $PPPh_3$ in 10 ml Dichlormethan wird so lange unter Rückfluß erhitzt, bis sich IR-spektroskopisch kein **2a** mehr nachweisen läßt (ca. 18 h). Anschließend wird die Reaktionslösung bei 0°C mit CH_2Cl_2 /Pentan (5:1) an Kieselgel chromatographiert und die gelbe, sich über die ganze Säule verteilende Zone eluiert. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand mehrmals mit Pentan eluiert. Die pentanlöslichen Reaktionsprodukte werden dann dünnenschichtchromatographisch (Al_2O_3 , Pentan/ CH_2Cl_2 4:1) weiter aufgetrennt. Man erhält hauptsächlich $(CO)_5W(PPPh_3)$ (R_F 0.45)¹⁸ und wenig *cis*- $(CO)_4W(PPPh_3)_2$ (R_F 0.11; Identifizierung durch spektroskopischen Vergleich mit einer Probe, die durch Photolyse von $W(CO)_6$ und $PPPh_3$ in CH_2Cl_2 erhalten wurde; IR: $\nu(CO)$ 2017 s, 1911 sh, 1893 vs cm^{-1} (in CH_2Cl_2); 1H -NMR: $\delta = 7.3$ (m) (in CD_2Cl_2))¹⁹.

Bestimmung der cis-3a/trans-3a-Verhältnisse: Die Bestimmung der *cis/trans*-Isomerenverhältnisse des bei der Thermolyse von **1a** gebildeten Stilbens **3a** erfolgte i. a. auf gaschromatographischem Weg. Ca 0.1 M Lösungen von **1a** wurden im jeweiligen Lösungsmittel bei Raumtemp. thermolysiert und anschließend direkt gaschromatographisch analysiert (GESE 30, Temperaturprogramm 60–270°C mit einem linearen Temperaturanstieg von 8°C/min und 24 min Nachheizzeit). Das *cis/trans*-Verhältnis wurde dann mit Hilfe von unter Verwendung von authentischem **3a** und **3b** erhaltenen Eichkurven ermittelt. Die bei der Thermolyse von festem **1a** gebildeten Produkte wurden in Dichlormethan gelöst und dann entsprechend gaschromatographisch untersucht.

Bestimmung der Thermolysegeschwindigkeit: Die kinetischen Untersuchungen der Thermolyse in verschiedenen Solventien erfolgten auf IR-spektroskopischem Weg entweder durch wiederholte Aufnahme des IR-Spektrums im $\nu(CO)$ -Bereich zwischen 2120 und 1850 cm^{-1} oder durch kontinuierliche Messung der Extinktion der A_1 -Bande der *cis*-CO-Gruppen von **1** sowie auf VIS-photometrischem Weg (kontinuierliche Bestimmung der Extinktion der Lösung bei der längstwelligen Absorption von **1b** bei 570 nm). Die Ausgangskonzentrationen von **1** wurden im Bereich zwischen 0.1 und 1.0 mmol/l (VIS) bzw. zwischen 1.5 und 15 mmol/l (IR) variiert. Die Reaktionen wurden über einen Zeitraum von 8–10 Halbwertszeiten verfolgt. Der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und daraus der Halbwertszeiten wurden jedoch nur die ersten 50% Umsatz zugrundegelegt, da im weiteren Verlauf aufgrund von Folgereaktionen Komplikationen aufraten. Die Temperatur wurde während (IR) bzw. nach Ende der Reaktionen (VIS) mit Hilfe von vorher geeichten Thermistoren bestimmt (Genauigkeit $\pm 0.1^\circ C$). Die Halbwertszeiten stellen Mittelwerte aus mindestens zwei Messungen unter identischen Bedingungen dar.

Die Halbwertszeiten für die thermische Zersetzung von **2c** wurden analog durch wiederholte Aufnahme der $\nu(CO)$ -Spektren ermittelt.

Röntgenstrukturanalyse von **2a**²⁰

$C_{17}H_6O_{10}W_2$ (737.9). Monoklin, C 2/c, $a = 1729.2(4)$, $b = 702.6(1)$, $c = 3116.2(5)$ pm, $\beta = 90.75(2)^\circ$, $V = 3785 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 8$, $\rho(\text{ber.}) = 2.59$ g/cm³, linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 129.1$ cm⁻¹. Die Kristalle wurden aus CH_2Cl_2 /Pentan erhalten. Kristallgröße 0.3 · 0.2 · 0.2 mm. An einem Syntex-P2₁-Diffraktometer wurden bei Raumtemp. im Bereich $2^\circ \leq 2\Theta \leq 48^\circ$ 5950 Reflexe im ω -scan (Mo-K_α-Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm) vermessen. Eine

empirische Absorptionskorrektur basierend auf 7 Reflexen wurde durchgeführt. Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur, Entfernen systematisch ausgelöschter und Mittelung symmetrie-äquivalenter Reflexe wurden 2548 Strukturfaktoren größer $3.92\sigma(F_0)$ erhalten. Die beiden Wolframatome wurden durch die direkten Methoden des Shel-X-Programmpakets gefunden, die weitere Strukturlösung erfolgte mit Syntex-XTL-Programmen. Die Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet. Die anisotrope Verbesserung aller Nichtwasserstoffatome bei konstanten Wasserstofflagen führte zu den Übereinstimmungswerten $R = 0.031$ und $R_w = 0.032$. Atomparameter und anisotrope Temperaturfaktoren s. Tab. 4.

Tab. 4. Atomparameter von **2a**. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2

ATOM	X/A	Y/B	Z/C
W1	0.21472(1)	0.46303(4)	0.09197(1)
W2	0.03640(1)	0.47382(4)	0.10533(1)
C1	0.3216(5)	0.5058(12)	0.0680(3)
C2	0.1796(5)	0.6025(12)	0.0373(3)
C3	0.2837(5)	0.3379(12)	0.1378(3)
C4	0.2077(5)	0.2146(12)	0.0573(3)
C5	0.2182(5)	0.7181(13)	0.1223(3)
C6	-0.0749(5)	0.5197(12)	0.0897(3)
C7	0.0414(5)	0.3461(12)	0.0457(4)
C8	0.0520(5)	0.7448(13)	0.0815(3)
C9	0.0217(5)	0.6133(13)	0.1627(3)
C10	-0.0101(5)	0.2315(13)	0.1318(3)
O1	0.3830(4)	0.5234(10)	0.0555(2)
O2	0.1648(4)	0.6719(9)	0.0047(2)
O3	0.3246(4)	0.2718(10)	0.1624(2)
O4	0.2055(4)	0.0807(9)	0.0368(2)
O5	0.2224(4)	0.8667(9)	0.1374(2)
O6	-0.1389(4)	0.5358(10)	0.0807(3)
O7	0.0398(4)	0.3815(9)	0.0126(2)
O8	0.0548(4)	0.8971(9)	0.0497(2)
O9	0.0088(5)	0.6972(10)	0.1933(2)
O10	-0.0284(4)	0.0997(9)	0.1455(2)
C20	0.1352(5)	0.3068(11)	0.1372(3)
C11	0.1405(5)	0.3059(13)	0.1858(3)
C12	0.1208(6)	0.1413(15)	0.2080(4)
C13	0.1236(7)	0.136(2)	0.2524(4)
C14	0.1490(7)	0.290(2)	0.2749(3)
C15	0.1704(7)	0.452(2)	0.2541(4)
C16	0.1666(6)	0.460(2)	0.2100(3)

CAS-Registry-Nummern

1a: 72602-49-4 / **1b:** 92889-69-5 / **1c:** 92011-84-2 / **2a:** 92889-72-0 / **2b:** 92889-71-9 / **2c:** 92889-70-8 / *cis*-**3a:** 645-49-8 / *trans*-**3a:** 103-30-0 / *cis*-**3b:** 2510-76-1 / *trans*-**3b:** 18869-29-9 / *cis*-**3c:** 2510-75-0 / *trans*-**3c:** 15638-14-9 / $(\text{CO})_5\text{W}(\text{NMe}_3)$: 15228-32-7 / $(\text{CO})_5\text{W}(\text{PPH}_3)_2$: 15444-65-2 / *cis*- $(\text{CO})_4\text{W}(\text{PPH}_3)_2$: 38800-77-0 / $\text{W}(\text{CO})_6$: 14040-11-0

¹⁾ ^{1a)} K. Weiss in Transition Metal Carbene Complexes (K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss), S. 227, Verlag Chemie, Weinheim 1983. — ^{1b)} W. A. Herrmann, Angew. Chem. **94**, 118 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 117 (1982). — ^{1c)} W. A. Herrmann, Adv. Organomet. Chem. **20**, 159 (1982). — ^{1d)} J. E. Hahn, Progr. Inorg. Chem. **31**, 205 (1984).

²⁾ H. Fischer, S. Zeuner und K. Ackermann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 684.

³⁾ H. Fischer, J. Schmid und R. Märkl, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1985**, 572.

⁴⁾ Z. B. ^{4a)} T. V. Ashworth, J. A. K. Howard, M. Laguna und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 1593. — ^{4b)} M. Berry, J. A. K. Howard und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 1601. — ^{4c)} T. V. Ashworth, M. Berry, J. A. K. Howard, M. Laguna und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 1615. — ^{4d)} M. Berry, J. Martin-Gil, J. A. K. Howard und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 1625. — ^{4e)} J. A. K. Howard, K. A. Mead, J. R. Moss, R. Navarro, F. G. A. Stone und P.

- Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 743. — ^{4b} G. A. Carriero, J. A. K. Howard und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1984**, 1555.
- ⁵⁾ Vgl. hierzu auch F. G. A. Stone, Angew. Chem. **96**, 85 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 89 (1984).
- ⁶⁾ P. Jutzi und K. Stroppel, Chem. Ber. **113**, 3366 (1980).
- ^{7a)} J. Levisalles, H. Rudler, Y. Jeannin und F. Dahan, J. Organomet. Chem. **178**, C 8 (1979). — ^{7b)} J. Levisalles, H. Rudler, F. Dahan und Y. Jeannin, J. Organomet. Chem. **187**, 233 (1980).
- ⁸⁾ W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. **250**, 319 (1983).
- ⁹⁾ P. Hofmann und P. Stauffert, persönliche Mitteilung.
- ¹⁰⁾ C. Burschka, K. Stroppel und P. Jutzi, Acta Crystallogr., Sect. B **37**, 1397 (1981).
- ¹¹⁾ R. A. Forder, I. W. Jefferson und K. Prout, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 618 (1975).
- ¹²⁾ C. P. Casey, S. W. Polichnowski, H. E. Tuinstra, L. D. Albin und J. C. Calabrese, Inorg. Chem. **17**, 3045 (1978).
- ¹³⁾ C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell und J. C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2127 (1977).
- ¹⁴⁾ H. Fischer, S. Zeuner und J. Schmid, unveröffentlichte Untersuchungen.
- ¹⁵⁾ C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman und C. R. Jones, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7282 (1979).
- ¹⁶⁾ J. Meisenheimer und K. Bratting, Liebigs Ann. Chem. **397**, 284 (1913).
- ¹⁷⁾ W. Strohmeier, J. F. Guttenberger, H. Blumenthal und G. Albert, Chem. Ber. **99**, 3419 (1966).
- ¹⁸⁾ T. A. Magee, C. N. Matthews, T. S. Wang und J. H. Wotiz, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3200 (1961).
- ¹⁹⁾ Zur elektrochemischen Darstellung von *cis*-(CO)₄W(PPh₃)₂ vgl. J. Grobe und H. Zimermann, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 482 (1981).
- ²⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 722, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[246/85]