

Preliminary communication

KOMPLEXCHEMIE REAKTIVER ORGANISCHER VERBINDUNGEN

XXXVII*. METALLINDUZIERTER ABBAU EINES σ, π -KOORDINIERTEN
 KETENS IN EIN π -ALLYL/ σ -ARYL/ π -OLEFIN-SYSTEM

WOLFGANG A. HERRMANN*, JOSE GIMENO**, JOSEF WEICHMANN,

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31,
 D-8400 Regensburg (Deutschland)*

MANFRED L. ZIEGLER und BARBARA BALBACH

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 D-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 15. April 1981)

Summary

Photolysis of diphenylketene in the presence of pentacarbonyliron yields the π -allyl/ σ -acyl type compound $[\eta^3: \eta^1-(C_6H_5)_2C-C-O]Fe(CO)_3$ (III) the molecular structure of which has been established by means of X-ray diffraction techniques. Metal-centered carbon-carbon bond breaking and bond making in III is evident from ^{13}CO labelling and crossover experiments. The dinuclear compound IV, structurally characterized by the π -allyl/ σ -aryl/ π -olefin hydrocarbon ligand $CH(C_6H_4)C_6H_5$, is formed upon irreversible decarbonylation of the ketene precursor III.

In der Komplexchemie der Ketene dominieren Decarbonylierungs- und Desoxygenierungsprozesse [2] sowie die dimerisierende Cyclisierung [3]. Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über μ -Methylen-Komplexe [2] stellte sich die Frage, ob bei Wahl geeigneter Metallsubstrate sowohl die Primärkomplexierung der intakten Ketene als auch deren Decarbonylierungsprodukte fassbar sind.

Durch Photolyse von Pentacarbonylisen (I) mit Diphenylketen (II) in Di-

*Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie durch Sach- und Personalmittel unterstützt. Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danken wir für ein Stipendium an J. Gimeno. XXXVI. Mitteil.: Ref. 1.

**Gegenwärtige Anschrift: Departamento de Química Inorganica, Facultad de Ciencias, E-Zaragoza (Spanien).

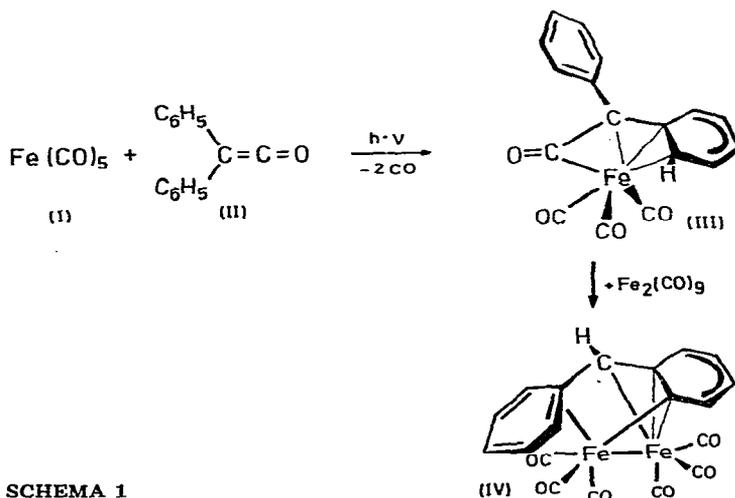
TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE III UND IV

III	IR ($\nu(\text{CO})$; cm^{-1}): 2056vs, 1994vs, 1971vs (Fe—C≡O), 1746s, 1723s (Fe—C=O) [KBr]; 2065vs, 2006vs, 1995vs (Fe—C≡O), 1785s (Fe—C=O) [C_6H_{14}]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3 ; 25°C): $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$, $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ 7.30–7.65 (m, 9H), $\delta(\text{CH})$ 4.43 (d, 1H); $^3J(\text{H,H})$ 5.6 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (Bruker WH 90; CDCl_3 ; 25°C ; δ -Werte bzgl. int. TMS) ^a : 208.09 [C(11–13)], 230.66 [C(14)], 136.62, 132.69, 130.86 [C(121)], 130.32, 128.85, 128.40, 127.76, 124.01, 113.14 [C(111)], 71.28 [C(112)], 50.99 [C(15)]. MS (FD; aus Aceton): m/e 334 (M^+). MS (EI; 70 eV; T_Q 140°C , T_E 60°C): m/e 334 (M^+), 306 ($[M - \text{CO}]^+$), 278 ($[M - 2\text{CO}]^+$), 250 ($[M - 3\text{CO}]^+$), 222 ($[M - 4\text{CO}]^+$), 194 (II) ⁺ , 166 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}^+$).
III-[^{13}CO]	IR ($\nu(\text{CO})$; cm^{-1}): zusätzlich zu den Banden von III (s.o.) treten Absorptionen bei 1943s, 1695m, 1683m [KBr] bzw. 1960m, 1747w [C_6H_{14}] auf. Übrige Daten wie bei III. Gesamtmarkierungsgrad 17% ^{13}CO (EI-MS, aus Signalintensitäten von $[M - \text{CO}]^+$ (m/e 306) sowie $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}]^+$ (m/e 194)).
IV	IR ($\nu(\text{CO})$; cm^{-1}): 2048vs, 2008vs, 1988vs, 1970vs, 1955s, 1943 vs [KBr]; 2057 s, 2016 vs, 1996vs, 1988vs, 1970m, 1960s [C_6H_{14}]. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz; CDCl_3 ; 25°C): $\delta(\text{CH})$ 4.93 [s, 1H], $\delta(\text{CH})$ 4.39 [mc, 1H], $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$, $\delta(\text{C}_6\text{H}_4)$ 6.8–8.6 m [m, 8H]. $^{13}\text{C-NMR}$ (Bruker WH 90; CDCl_3 ; 25°C ; δ -Werte bzgl. int. TMS) ^a : 211.84 und 210.20 [C(1–6)], 153.20 [C(9)], 148.78 [C(13) oder C(15)], 135.18, 134.17, 133.62, 131.36, 128.86 [C(14) oder C(8)], 126.98, 124.40, 98.85 [C(8) oder C(14)], 87.67 [C(13) oder C(15)], 52.04 [C(7)]. MS (EI; 70 eV, T_Q 140°C , T_E 130°C): m/e 446 (M^+), 390 ($[M - 2\text{CO}]^+$), 362 ($[M - 3\text{CO}]^+$), 306 ($[M - 5\text{CO}]^+$), 278 ($[M - 6\text{CO}]^+$), 334 ($[M - 4\text{CO}]^+$), 222 ($[\text{Fe}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$), 166 ($[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}]^+$).

^a Zuordnung soweit möglich anhand der chemischen Verschiebung sowie durch off-resonance-Teilentkopplung; die Numerierung der C-Atome entspricht den Atombezeichnungen in Fig. 1.

ethylether bildet sich nach Schema 1 unter CO-Eliminierung als Hauptprodukt [4] der rote, in kristalliner Form luftstabile, durch Elementaranalyse, IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - sowie Massenspektren (Tab. 1) charakterisierte Neutralkomplex III. Das konstitutionell intakte Heterokumulen II tritt im Komplex nicht wie üblich [2] als η^2 -Ligand auf, sondern ist überraschend als π -Allyl/ σ -Acyl-System an das Metallzentrum koordiniert (Fig. 1). Komplexe dieses Typs waren bisher durch Ringöffnung von Cyclopropenen [5], Carbonylierung metallfixierter Vinylcarbene [6] sowie metallinduzierte Fragmentierung ge-



SCHEMA 1

spannter Kohlenwasserstoff-Systeme (z.B. Bicyclopentane) [7] zugänglich, nicht aber durch direkte Komplexbildung von Ketenen.

Die durch Einbeziehung eines Phenylringes in die Koordination des als 4-Elektronen-Ligand fungierenden Diphenylketens erzielte Aktivierung für den Bruch der C(14)...C(15)-Bindung konnten wir durch Markierungsexperimente nachweisen: So kommt es beim Rühren einer Benzol-Lösung von III in ^{13}CO -Atmosphäre (25°C, 3 d) zum statistischen Einbau von ^{13}CO sowohl in die Fe—C≡O-Funktionen als auch in den Fe—Acyl-Baustein, während freies II unter denselben Bedingungen kein ^{13}CO inkorporiert. Der streng intramolekulare Charakter der CO-Äquibrierung in III konnte durch negativ verlaufende Kreuzungsexperimente zwischen III-[^{13}CO] und dem strukturanalogen Derivat Tricarbonyl[η^3 : η^1 -bis(4-methoxyphenyl)keten]eisen sichergestellt werden. Diese Ergebnisse legen die intermediäre Bildung eines einkernigen Diphenylcarben-Eisen-Komplexes im Zuge des metallzentrierten CO-Austausches nahe [8].

Die Decarbonylierung des komplexierten Ketens verläuft bei thermischer Belastung irreversibel: Erhitzen von III in Benzol oder n-Hexan mit bzw. ohne Zusatz von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ergibt in 77 bzw. 42% Ausbeute den Zweikernkomplex der Bruttozusammensetzung $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_6\text{H}_5]$ (IV), dessen brückengebundener Kohlenwasserstoff-Ligand sich durch Tautomerie (1,3-Wasserstoff-Verschiebung) aus dem Diphenylmethylen-Baustein der Vorstufe III ableitet (Fig. 1, Tab. 1). Im Komplex IV sind ähnlich wie in zwei strukturchemisch verwandten Molekülen [5a,9] drei verschiedene Koordinationsarten ungesättigter Kohlenwasserstoffe realisiert: Der $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ -Ligand übt über C(7–9) eine π -Allyl-, über C(9) eine σ -Aryl- und über C(14) bzw. C(15) eine π -Olefin-Funktion aus. Hieraus folgt, dass im Zuge der Decarbonylierung metallkoordinierter Ketene sowohl ungewöhnliche Isomerisierungsphänomene auftreten als auch alle denkbaren Koordinationsmöglichkeiten ausgeschöpft werden, um die Bildung der entsprechenden, elektronisch ungesättigten Konstitutionsisomere (hier: $[\mu, \eta^1\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$) zu umgehen. Die Synthese von μ -Methylen-Komplexen [2] aus Keten-Vorstufen erscheint nur in jenen Fällen möglich, in denen koordinativ gesättigte Zweikern-Systeme erreicht werden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten müssen unter Ausschluss von O_2 und H_2O durchgeführt werden.

1. *Tricarbonyl*(η^1 : η^3 -diphenylketen)eisen (III). Eine Lösung von 3.60 g (18.6 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (I) und 2.80 g (14.3 mmol) frisch destilliertem Diphenylketen (II) in 230 ml Diethylether wird in einer Tauchlampenapparatur aus Duran-Glas [10] unter kräftigem (!) Rühren photolytisiert (Hg-Hochdrucklampe TQ 150, Original Hanau). Nach 6.5 h ist die anfangs rasch verlaufende CO-Eliminierung beendet. Ausgefallenes $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wird nun abfiltriert (D3-Fritte). Das tiefrote Filtrat ergibt beim Eindampfen im Vakuum einen öligen Rückstand, der durch Säulenchromatographie an SiO_2 (Merck 7734; Akt. II-III; Säule 60 × 1.3 cm; +15°C) gereinigt wird. Dabei eluiert man zunächst mit n-Pentan eine kurze gelbbraune Zone, die den Diphenylvinyliden-Komplex

$[\mu\text{-C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$ [4] enthält (Ausb. 1–3%; gelbe Kristalle; Fp. 135–137°C). Nach dem Spülen der Säule mit n-Pentan/Benzol (2/1) entwickelt man mit Benzol eine langgezogene, intensiv rote Zone, aus der sich durch Einengen des Eluats, wiederholtes Verrühren des Rückstands mit wenig n-Pentan (–50°C) und Umkristallisation des so erhaltenen orangefarbenen Pulvers der Komplex III in Form rubinroter, luftstabiler Kristalle gewinnen lässt. Ausb. 1.80 g (38% bzgl. II). Fp. 63°C (abgeschmolzene Kapillare). Sehr gut löslich in sämtlichen gebräuchlichen organischen Solventien; die Lösungen sind an Luft nur kurzzeitig haltbar. Elementaranalyse: Gef. C, 61.31; H, 3.02; Fe, 16.73; Molmasse 334 (FD-MS, aus Aceton). $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{FeO}_4$ (334.10) ber.: C, 61.11; H, 3.02; Fe, 16.71%.

2. *Synthese von IV.* Eine Lösung von 1.00 g (3.0 mmol) III und 1.10 g (3.0 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 250 ml Benzol wird 4 h auf ca. 75°C erhitzt. Anschliessend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der dunkle, feste Rückstand wird mit 5 ml Benzol und 20 ml n-Pentan aufgenommen. Seine Reinigung erfolgt durch Chromatographie an SiO_2 (s.o.). Mit n-Pentan als Laufmittel eluiert man eine sehr kurze, smaragdgrüne Zone von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Elution mit Benzol als Laufmittel liefert eine violette, vollständig abgetrennte Zone, aus der man durch Umkristallisation aus n-Pentan/Ether 1.00 g (77%) IV gewinnt. Schwarze, luftbeständige Kristalle. Schmp. 136°C (Zers.). Elementaranalyse: Gef. C, 50.86; H, 2.21; Fe, 24.96; Molmasse 446 (EI-MS). $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_6$ (445.96) ber.: C, 51.17; H, 2.26; Fe, 25.04%.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, G. Kriechbaum, Ch. Bauer, E. Guggolz und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, im Druck.
- 2 Kurze Zusammenfassungen: (a) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 855; *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, 17 (1978) 800; (b) W.A. Herrmann, *Advan. Organometal. Chem.*, im Druck; (c) W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und K. Weidenhammer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3133.
- 3 G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2995.
- 4 Der von Mills und Redhouse röntgenstrukturanalytisch charakterisierte μ -Diphenylvinyliden-Komplex $[\mu\text{-C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ tritt nach unseren Beobachtungen unter den verschiedensten photochemischen sowie thermischen Bedingungen stets nur in sehr geringer Ausbeute ($\leq 3\%$) auf (O.S. Mills, A.D. Redhouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1966) 444; *J. Chem. Soc. A.*, (1968) 1282) und spiegelt somit nicht das typische Reaktionsverhalten von Diphenylketen gegenüber $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wider.
- 5 (a) G. Dettlaf, U. Behrens und F. Weiss, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3019 und zit. Lit.; (b) P. Binger, B. Cetinkaya und C. Krüger, *J. Organometal. Chem.*, 159 (1978) 63; (c) M.G. Newton, N.S. Pantaleo, R.B. King und Ch.-K. Chu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 10.
- 6 T.-A. Mitsudo, T. Sasaki, Y. Watanabe, Y. Takegami, S. Nishigaki und K. Nakatsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 252.
- 7 R. Aumann, H. Wörmann und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1442 und zit. Lit.
- 8 CO-Austausch wird auch in η^1 - und η^2 -Ketenyl-Komplexen des Typs $\text{L}_x\text{M}-\text{C}(\text{R})\text{C}=\text{O}$ bzw. $\text{L}_x\text{M}-\text{C}(\text{R})\text{C}=\text{O}$ beobachtet (F.R. Kreissl, *Chemiedozententagung Tübingen*, 23.–27.3.1981, Abstract B88). Zur Synthese dieser Komplexe vgl. W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3376.
- 9 R. Aumann, H. Averbeck und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 3336.
- 10 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Ofele, *Metallorganische Komplexverbindungen*, in: G. Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Auflage, 3. Band, S. 1799–2033, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.