

ÜBERGANGSMETALLKETEN-VERBINDUNGEN

IX*. ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE CARBONSÄUREDERIVATE

KARL EBERL, MATHIAS WOLFGRUBER, WERNER SIEBER und FRITZ ROLAND
KREISSL *

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 5. Mai 1982)

Summary

Transition metal substituted ketenes react with water, methanol or dimethylamine to form acetic acids, methylacetate and dimethylacetamide with the metal in the α -position. This reaction proves to be of special importance for trapping thermolabile η^1 -ketene complexes, shown by means of a trifluorophane substituted representative.

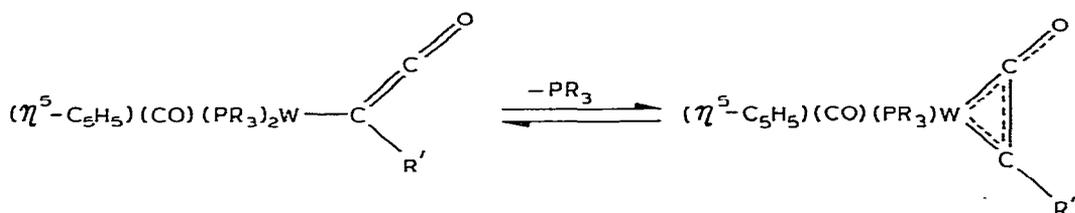
Zusammenfassung

Übergangsmetall-substituierte Ketene reagieren mit Wasser, Methanol oder Dimethylamin zu Essigsäuren, Essigsäuremethylester und Essigsäuredimethylamid mit dem Metall in α -Stellung. Eine besondere Bedeutung erwächst diesem Reaktionstyp als Abfangreaktion für thermolabile η^1 -Ketenkomplexe, wie am Beispiel eines trifluorophosphan-substituierten Vertreters gezeigt wird.

Einleitung

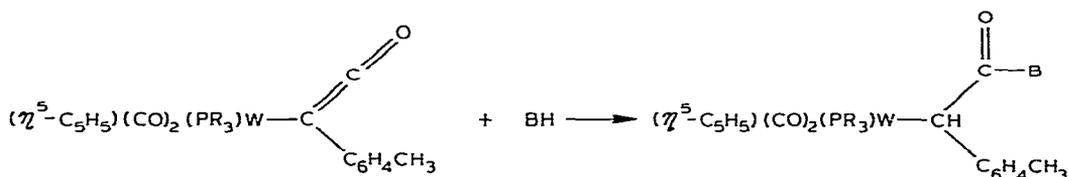
Übergangsmetall-substituierte Ketene [2—5] verhalten sich aufgrund gleichartiger Polarität und Bindungsverhältnisse hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber protischen Nukleophilen wie organosubstituierte Ketene [6—8]. Die Addition von Verbindungen mit aktivierten Wasserstoffatomen nimmt insbesondere wegen ihres raschen und vollständigen Verlaufs eine Sonderstellung ein. Darüberhinaus bieten derartige Abfangreaktionen eine Möglichkeit, die thermisch begünstigte Umwandlung thermolabiler η^1 -Ketenkomplexe in η^2 -Ketenide zu unterbinden.

* VIII. Mitteilung siehe Ref. 1.



Präparative Ergebnisse

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -4-methylphenylketenyl)trimethylphosphan- bzw. -triethylphosphan-wolframverbindungen [4] setzen sich in Gegenwart katalytischer Mengen an Salzsäure mit Wasser, Methanol oder Dimethylamin in glatter Reaktion zu den entsprechenden wolfram-substituierten Carbonsäurederivaten um [9].



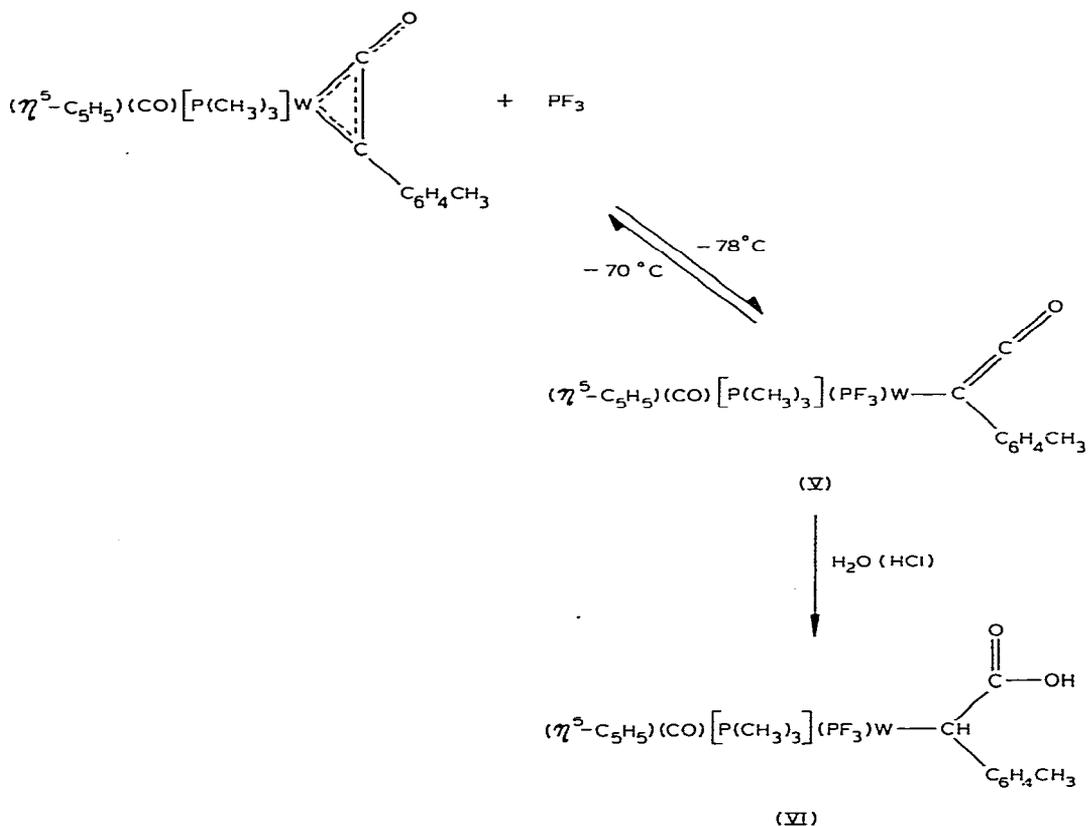
(I, II, III, IV)

| R | B | | |
|-------------------------------|----|------------------|----------------------------------|
| | OH | OCH ₃ | N(CH ₃) ₂ |
| CH ₃ | I | III | IV |
| C ₂ H ₅ | II | — | — |

Die in hohen Ausbeuten zugänglichen gelben, diamagnetischen Verbindungen (I–IV) sind unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur einige Zeit stabil. Sie lösen sich gut in polaren Solventien wie Aceton oder Dichlormethan, nicht hingegen in Ether und Pentan. Die Reaktion von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -4-methylphenylketenyl)(trimethylphosphan)wolfram [3] mit trockenem Trifluorphosphan in Dichlormethan führt bei -78°C zu einer äusserst thermolabilen η^1 -Ketenverbindung (V). Die bereits bei -70°C einsetzende Rückbildung des Ausgangskomplexes unter PF_3 -Entwicklung erschwert jedoch eine eingehende spektroskopische Charakterisierung. Durch Addition von Wasser am Ketenliganden wird diese Rückreaktion in ebenso einfacher wie wirkungsvoller Weise unterbunden. Die Tatsache, dass hierbei die wolframsubstituierte Essigsäure (VI) isoliert werden kann, ist zugleich als indirekter Strukturbeweis für das Keten V anzusehen [10].

Das orangefarbene Reaktionsprodukt VI ist sowohl in Substanz als auch in Lösung stabil und nur in polaren Solventien wie Aceton oder Dichlormethan ausreichend löslich.

Die Strukturaufklärung erfolgte mittels IR- und NMR-spektroskopischer Methoden.



Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich fällt im Vergleich zu den Ketenylkomplexen vor allem das Fehlen der sehr intensiven Keten—CO-Absorption auf. Lage und Intensität der Metallcarbonylschwingungen ändern sich hingegen kaum, was auf vergleichbare sterische und elektronische Verhältnisse am Zentralmetall hinweist.

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN DER VERBINDUNGEN I—VI IN CH_2Cl_2 (cm^{-1})

| | | |
|-----|--------|--------|
| I | 1930s | 1838vs |
| II | 1938s | 1848vs |
| III | 1925s | 1835vs |
| IV | 1923s | 1835vs |
| VI | 1970vs | |

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

In den Protonenresonanzspektren finden sich gegenüber den Ausgangsketenkomplexen jeweils zwei neue Signale. Ein in allen Spektren auftretendes Dublett bei ca. 4 ppm ist zwanglos den α -Methinprotonen zuzuordnen. Die Resonanzen der Methoxy- bzw. Dimethylamino-gruppe finden sich im üblichen Bereich,

TABELLE 2

$^1\text{H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE I-VI IN CD}_2\text{Cl}_2$ (Chemische Verschiebungen relativ $\text{CDHCl}_2 = 5.40$ ppm, Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (Hz) in Klammern)

| | $\text{H}_{\text{aromat.}}$ | C_5H_5 | H_B | H_α | CH_3 | $\text{PCH}_3/\text{PC}_2\text{H}_5$ |
|-----|-----------------------------|------------------------|---------------------|-------------------|---------------|--------------------------------------|
| I | 7.17(4m) | 5.37(5d) (2.0) | 6.02(1s) | 4.08(1d) (4.0) | 2.29(3s) | 1.67(9d) (9.0) |
| II | 7.22(4m) | 5.08(5d) (1.6) | 5.90(1s) | 4.03(1d) (4.0) | 2.30(3s) | 2.02–0.75 (15m) |
| III | 7.24(4m) | 5.00(5d) (2.1) | 3.58(3s) | 4.04(1d) (3.8) | 2.26(3s) | 1.63(9d) (9.8) |
| IV | 7.37(4m) | 5.12(5d) (2.0) | 2.97(6s) | 4.08(1d) (3.2) | 2.30(3s) | 1.68(9d) (9.6) |
| VI | 7.58(4m) | 5.92(5d) (2.0) | 5.66(1s) | 5.08(1d) (3.0) | 2.43(3s) | 1.60(9d) (10.6) |

während die Säureprotonen in I, II und IV im Vergleich zu freien Carbonsäuren stark abgeschirmt erscheinen und infolge H/D-Austauschs verbreitert sind.

$^{13}\text{C-NMR-Spektren}$

Das Auftreten nur einer Resonanz für die Metallcarbonylkohlenstoffe im Falle von III bestätigt die schon im IR-Spektrum erkennbare unveränderte Geometrie am Zentralmetall [9]. Die im Vergleich zum terminalen Ketenkohlenstoff erfolgte Entschirmung der α -Kohlenstoffatome (liegen unter der Lösungsmittelbande) ist auf den Verlust der Konjugation im Ketenylliganden zurückzuführen. Die übrigen Signale der Säure- bzw. Ester-gruppe liegen in einem für diese typischen Bereich.

TABELLE 3

$^{13}\text{C-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE III UND VI IN CD}_2\text{Cl}_2$. (Chemische Verschiebungen relativ $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$ ppm, Kopplungskonstanten (Hz) in Klammern)

| | W-CO | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C-B} \end{array}$ | $\text{C}_{\text{aromat.}}$ | C_5H_5 | OCH_3 | CH_3 | PCH_3 |
|-----|---------------------------|--|-----------------------------|------------------------|----------------|---------------|------------------------------|
| III | 234.05(12.2) ^a | 181.99 | 147.2–127.4 | 91.59 | 50.27 | 20.93 | 20.12 (36.3) ^b |
| VI | 225.5 (7.32) ^a | 193.3 | 141.5–129.6 | 94.1 | | 22.1 | 21.9 (39.1) ^b |

^a $2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$, ^b $1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$.

$^{31}\text{P-NMR-Spektren}$

Die $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Verbindungen I, III, IV zeigen jeweils ein von Satelliten begleitetes Singulett. Die chemischen Verschiebungen ändern sich gegenüber den zugrundeliegenden Ketenenkomplexen nicht signifikant, eine deutliche Zunahme der $^{183}\text{W}\text{-}^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten weist nach der Theorie der Kopplungen [11] auf ein geringeres σ -Donor/ π -Acceptorverhältnis des neuen Liganden hin.

TABELLE 4

³¹P-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE I, III, IV. (Chemische Verschiebungen relativ H₃PO₄ ext.)

| | $\delta(^{31}\text{P})$ | $1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ |
|-----|-------------------------|------------------------------------|
| I | -12.73 | 195.3 |
| III | -20.61 | 225.8 |
| IV | -20.52 | 222.8 |

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Aufnahmen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich, Perkin-Elmer, Modell 283 B, LiF-Optik. ¹H-NMR-Spektren: Jeol PMX 60. ¹³C-NMR-Spektren: Jeol FX 60. ³¹P-NMR-Spektren: Bruker HFX-90.

Alle Arbeiten wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt, sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (Na/K-Legierung/P₄O₁₀) und argongesättigt.

1. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(α -4-methylphenyllessigsäure)(trimethylphosphan)wolfram (I). Zu einer Lösung von 1.07 g (2.1 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -4-methylphenylketenyl)(trimethylphosphan)wolfram in 30 ml Dichlormethan gibt man bei -40°C 0.1 ml 3.5 M etherische Chlorwasserstofflösung und 0.6 ml argongesättigtes Wasser. Nach 5 h fällt man das Rohprodukt mit 5 ml Ether und 50 ml Pentan und chromatographiert anschliessend bei -30°C über Kieselgel mit einer Mischung aus Dichlormethan/Ether 1/1. Achtstündiges Trocknen am Hochvakuum bei -20°C ergibt ein gelbes Kristallpulver. Ausbeute 1.04 g (93% bez. auf (η^5 -C₅H₅)(CO)₂[P(CH₃)₃]WC(CO)C₆H₄CH₃). Gef.: C, 42.98; H, 4.58. C₁₉H₂₃O₄PW (530.2) ber.: C, 43.08; H, 4.36%.

2. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(α -4-methylphenyllessigsäure)(triethylphosphan)wolfram (II). Wie unter 1 beschrieben, setzt man 0.96 g (1.73 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -4-methylphenylketenyl)(triethylphosphan)wolfram mit argongesättigtem Wasser um und erhält ein gelbes Kristallpulver. Ausbeute: 0.94 g (95.3% bez. auf (η^5 -C₅H₅)(CO)₂[P(C₂H₅)₃]WC(CO)C₆H₄CH₃). Gef.: C, 45.81; H, 5.14. C₂₂H₂₉O₄PW (572.3) ber.: C, 46.17; H, 5.14%.

3. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(α -4-methylphenyllessigsäuremethylester)(trimethylphosphan)wolfram (III). Analog 1. setzt man 1.00 g (1.90 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -4-methylphenylketenyl)(trimethylphosphan)wolfram mit 0.1 ml 3.5 M etherischer Chlorwasserstofflösung und 1.0 ml absolutem Methanol um. Die Aufarbeitung ergibt gelbe Kristalle. Ausbeute: 0.96 g (95% bez. auf (η^5 -C₅H₅)(CO)₂[P(CH₃)₃]WC(CO)C₆H₄CH₃). Gef.: C, 44.39; H, 4.72; P, 5.60. C₂₀H₂₅O₄PW (544.2) ber.: C, 44.14; H, 4.63; P, 5.69%.

4. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(α -4-methylphenyllessigsäuredimethylamid)(trimethylphosphan)wolfram (IV). Wie unter 1. beschrieben, reagiert 1.00 g (1.90 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^1 -4-methylphenylketenyl)(trimethylphosphan)wolfram mit 0.05 ml 3.5 M etherischer HCl-Lösung und 3.5 ml Dimethylamin, wobei ein gelbes Kristallpulver anfällt. Ausbeute: 0.93 g (88% bez. auf (η^5 -C₅H₅)(CO)₂[P(CH₃)₃]WC(CO)C₆H₄CH₃). Gef.: C, 45.08; H, 5.08; P, 5.54. C₂₁H₂₈NO₃PW (557.3) ber.: C, 45.26; H, 5.06; P, 5.56%.

5. Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(α -4-methylphenyllessigsäure)(trifluorophosphan)(trimethylphosphan)wolfram (VI). Durch eine Lösung von 1.04 g (2.14 mmol) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -4-methylphenylketenyl)(trimethylphosphan)wolfram in 40 ml Dichlormethan leitet man bei -78°C einen trockenen PF_3 -Gasstrom, wobei eine Farbaufhellung von Dunkelrot nach Orange zu beobachten ist. Zu dieser Lösung gibt man sodann bei -78°C 0.1 ml 3.5 M etherische Chlorwasserstofflösung sowie 0.6 ml argongesättigtes Wasser und rührt weitere 3 h bei dieser Temperatur. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 1 und führt zu einem orangefarbenen Kristallpulver. Ausbeute: 1.1 g (87% bez. auf $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}[\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3]$). Gef.: C, 36.67; H, 3.86. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{F}_3\text{P}_2\text{W}$ (590.15) ber.: C, 36.63; H, 3.59%.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E.O. Fischer für die Bereitstellung wertvoller Institutsmittel, Herrn M. Barth und Frl. U. Graf für die Durchführung der Elementaranalysen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn Bad-Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 K. Eberl, W. Uedelhoven, M. Wolfgruber und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 115 (1982) 504.
- 2 F.R. Kreissl, A. Frank, U. Schubert, T.L. Lindner und G. Huttner, Angew. Chem., 88 (1976) 649; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 632.
- 3 F.R. Kreissl, K. Eberl und W. Uedelhoven, Chem. Ber., 110 (1977) 3782.
- 4 W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 112 (1979) 3376.
- 5 W. Sieber, Diplomarbeit, TU München, 1982.
- 6 J. Firl und W. Runge, Angew. Chem., 85 (1973) 671; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12 (1973) 668.
- 7 D. Borrmann, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. VII/4, Thieme Verlag, Stuttgart, 1968.
- 8 S. Patai, The Chemistry of Ketenes, Allenes and related Compounds, Part 1 und 2, Wiley, New York, 1980.
- 9 K. Eberl, Dissertation, TU München, 1979.
- 10 M. Wolfgruber, Diplomarbeit, TU München, 1981.
- 11 S.O. Grim und D.A. Wheatland, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 4 (1968) 187.