Übergangsmetallketen-Verbindungen, XXVI [1]

Darstellung und Struktur eines Dekaboran(14)oxyalkin-Komplexes

Compounds of Transition Metal Ketenes, XXVI [1]

Synthesis and Structure of a Decaboran(14)oxyalkyne Complex

Werner J. Sieber, Dietmar Neugebauer und Fritz R. Kreißl*

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Z. Naturforsch. **40b**, 1500–1503 (1985); eingegangen am 1. Juli 1985

Decaboran(14)oxyalkyne Complex of Tungsten, X-Ray

Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -4-methylphenylketenyl)trimethylphosphinetungsten reacts with decaborane(14) under conversion of the η^2 -ketenyl into a η^2 -alkyne complex. Reaction conditions, spectroscopic data and the X-ray structure of the new compound are reported.

Bei der Reaktion von η^2 -Ketenylkomplexen mit Lewis-Säuren erfolgt ein elektrophiler Angriff an diesem Verbindungstyp. Er addiert Bor-, Aluminium- und Indiumhalogenide, Trialkylaluminium, Alkylkationen [2, 3] sowie ein Proton [4, 5] am Ketenylsauerstoffatom unter gleichzeitiger Umwandlung der η^2 -Ketenyleinheit in einen η^2 -Alkinliganden.

Während bei der Umsetzung von Dekaboran mit Lewis-Basen vereinzelt 1:1-Addukte postuliert werden [6, 7], erfolgt in den meisten Fällen unter Wasserstoffabspaltung die Bildung von disubstituierten Boranderivaten [8].

Mit Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -4-methylphenylketenyl)trimethylphosphinwolfram (**1**) setzt sich Dekaboran(14) bei -30°C unter Farbänderung von Rot nach Orange zum Boroxyalkinkomplex (**2**) um.

Der Komplex **2** fällt in Form oranger Kristalle an, die sich relativ gut in Dichlormethan, nicht jedoch in Ether oder Pentan lösen. Die entsprechende Methylverbindung zeigt ein weit ungünstigeres Löslichkeitsverhalten [9]. Zusammensetzung und Struktur des Boroxyalkinkomplexes wurden durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Das IR-Lösungsspektrum (CH_2Cl_2 ; cm^{-1}) zeigt im νCO -Bereich eine sehr intensive Bande bei 1971. Das Fehlen einer Keten-CO-Schwingung deutet auf die erfolgte Addition von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ hin. Deuterierungsexperimente konnten ebenso wie die ^1H -NMR-Spektroskopie nicht klären, ob der neue Alkinligand als $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ oder als $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}(\text{H})-\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ zu formulieren ist. – Im ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 ; δ -Werte relativ

* Sonderdruckanforderungen an Dr. F. R. Kreißl.

$\text{CDHCl}_2 = 5,4 \text{ ppm}$) finden sich vier Signale mit den relativen Intensitäten 4:5:3:9, die den aromatischen (7,50; m), den Cyclopentadienyl- (5,90; d 2,5 Hz), den Methyl- (2,50; s) und den P-Methylprotonen (1,67; d 10,5) zugeordnet werden. Für die Wasserstoffatome des Borangerüsts wurden unter den ge-

gegebenen Meßbedingungen keine Signale beobachtet. – Das ^{31}P – $[\text{H}]$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 ; δ -Werte relativ ext. H_3PO_4) weist ein von Wolframsatelliten begleitetes Singulett auf, dessen chemische Verschiebung von 17,3 ppm und Kopplungskonstante $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P}) = 402,8$ Hz mit den bisher dargestellten η^2 -Alkinkomplexen [2–4] in guter Übereinstimmung sind.

Der spektroskopisch abgeleitete Molekülaufbau von **2** kann mit einer Röntgenstrukturanalyse gesichert werden. Die Lage- und Temperaturparameter, die wichtigsten Abstände und Winkel sowie die Geometrie der Struktur selbst werden in den Tab. I und II bzw. in der Abb. 1 wiedergegeben.

Da sich die Geometrie am Wolfram gegenüber der im Ausgangskomplex **1** [10] nicht wesentlich ändert, lassen sich die für den $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}$ -Rest gefundenen Strukturparameter in beiden Verbin-

dungen bestens vergleichen. Wie in anderen η^2 -Alkinkomplexen [11, 12] ist die $\text{C}(1)\equiv\text{C}(2)$ -Bindung (130,6 pm) deutlich länger als im freien Diphenylacetylen (119,8 pm) [13]. Gegenüber dem entsprechenden Keten- $\text{C}=\text{C}$ -Abstand in **1** (132,4 pm) unterscheidet sich dieser Wert nicht wesentlich. Es fällt lediglich auf, daß innerhalb des $\text{W}-\text{C}(1)-\text{C}(2)$ -Ringes die Wolfram-Kohlenstoffabstände mit 202,2 und 200,7 pm nahezu gleich lang sind, während in der η^2 -Ketenylverbindung **1** die $\text{W}-\text{C}$ -Bindung zum zentralen Ketenkohlenstoffatom (207,1 pm) deutlich länger ist als zum terminalen (197,5 pm).

Die Winkel am Alkinliganden [$\text{C}(11)-\text{C}(1)-\text{C}(2) = 142,7^\circ$ und $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{O}(2) = 142,8^\circ$] weichen erheblich von dem Wert im freien Diphenylacetylen ($178,1^\circ$) ab. Das Borangerüst schließlich weist gegenüber dem freien Dekaboran [14] eine geringfügige Verzerrung auf.

Tab. I. Lage- und Temperaturparameter von (**2**). Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert mit: $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2kha^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$; B_{ij} in $10^4 \cdot \text{pm}^2$.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	B 11	B 22	B 33	B 12	B 13	B 23
W	0,14458(5)	0,13043(2)	0,08579(2)	3,37(2)	3,50(2)	4,40(3)	0,14(3)	0,65(2)	−0,18(3)
P	0,1962(4)	0,1496(2)	0,1794(2)	4,2(2)	7,0(3)	4,0(2)	0,4(2)	0,3(2)	−0,5(2)
CP1	0,124(2)	0,2250(9)	0,2008(6)	7,2(11)	11,3(13)	5,4(9)	3,8(10)	−1,9(8)	−3,8(9)
CP2	0,151(2)	0,0801(11)	0,2197(7)	11,2(15)	12,3(15)	6,9(12)	−3,8(13)	1,8(11)	0,5(10)
CP3	0,352(2)	0,1608(10)	0,2040(6)	5,3(9)	13,4(14)	4,9(9)	1,7(9)	−0,4(8)	−2,5(9)
C1	−0,0309(12)	0,1173(6)	0,0873(5)	4,7(7)	3,2(7)	3,0(6)	0,2(6)	0,5(5)	−0,3(5)
C2	−0,0082(12)	0,1814(7)	0,0834(5)	3,8(7)	4,0(7)	4,2(7)	0,4(6)	0,3(6)	−0,5(6)
C11	−0,1279(12)	0,0693(7)	0,0873(5)	3,8(7)	4,5(7)	4,6(8)	−0,2(6)	0,5(6)	−1,5(6)
C12	−0,1097(14)	0,0085(8)	0,1161(6)	5,4(9)	4,8(8)	6,5(10)	−1,0(7)	2,1(8)	−0,1(7)
C13	−0,208(2)	−0,0336(8)	0,1174(7)	6,0(10)	5,1(9)	8,8(12)	−0,8(8)	3,4(10)	−1,6(8)
C14	−0,320(2)	−0,0178(10)	0,0891(9)	5,4(12)	7,1(11)	10,8(15)	−1,4(9)	5,0(12)	−3,4(11)
C15	−0,335(2)	0,0403(9)	0,0595(8)	5,4(10)	5,4(9)	9,1(13)	0,6(8)	1,0(9)	−3,2(9)
C16	−0,2393(14)	0,0841(7)	0,0589(6)	3,7(8)	5,2(8)	7,8(10)	0,3(7)	−0,1(7)	−2,4(7)
C3	0,1882(14)	0,2237(10)	0,0742(7)	2,7(7)	7,4(11)	6,5(11)	1,5(8)	0,9(7)	−1,3(9)
C4	0,3294(15)	0,0897(12)	0,0755(13)	3,2(9)	7,7(13)	14,8(20)	−1,2(9)	3,8(11)	−5,1(14)
C5	0,282(2)	0,0389(11)	0,1028(9)	5,8(11)	6,7(12)	11,2(16)	3,4(10)	1,7(12)	−0,9(11)
C6	0,184(2)	0,0170(9)	0,0691(11)	7,4(13)	4,1(9)	11,3(17)	1,2(9)	3,8(12)	−1,8(10)
C7	0,170(2)	0,0537(12)	0,0221(8)	10,3(15)	6,0(11)	6,3(12)	4,3(11)	−0,8(11)	−2,9(9)
C8	0,267(3)	0,1009(10)	0,0252(10)	17,2(23)	4,1(9)	9,2(15)	2,2(13)	9,2(16)	−0,3(10)
O2	−0,0586(8)	0,2415(4)	0,0798(4)	3,5(5)	3,9(5)	7,1(6)	0,4(4)	0,7(4)	0,6(4)
B1	−0,169(2)	0,2552(8)	0,0980(6)	4,6(9)	4,0(8)	3,9(9)	0,2(7)	0,5(7)	−0,4(7)
B2	−0,231(2)	0,2168(9)	0,1433(7)	6,0(10)	5,0(9)	4,9(10)	1,7(8)	1,5(8)	0,1(8)
B3	−0,197(2)	0,3077(8)	0,1490(7)	5,2(10)	5,1(9)	4,8(10)	1,1(8)	0,3(8)	0,2(8)
B4	−0,394(2)	0,2083(10)	0,1237(9)	4,4(10)	7,2(12)	8,9(14)	0,7(9)	2,7(10)	−1,1(10)
B5	−0,329(2)	0,2729(9)	0,1696(7)	5,8(10)	5,5(10)	5,2(10)	0,9(8)	1,4(8)	0,6(8)
B6	−0,470(2)	0,2502(11)	0,0653(8)	5,5(11)	7,8(12)	6,2(12)	0,3(10)	−0,8(9)	−1,4(10)
B7	−0,462(2)	0,2957(10)	0,1226(9)	5,5(11)	6,2(11)	8,7(14)	0,0(9)	1,8(10)	1,9(10)
B8	−0,410(2)	0,3330(10)	0,0693(8)	5,0(10)	7,4(11)	5,5(11)	0,4(9)	1,1(9)	1,1(9)
B9	−0,334(2)	0,3492(8)	0,1299(7)	4,0(8)	5,3(10)	5,4(10)	1,2(7)	0,8(7)	1,0(7)
B10	−0,234(2)	0,3355(8)	0,0847(7)	3,5(8)	4,8(8)	5,5(10)	0,2(7)	0,1(7)	−0,2(8)
O3	0,2060(10)	0,2800(6)	0,0664(5)	6,1(7)	4,3(6)	10,9(9)	−0,2(5)	2,0(6)	0,8(6)
C41	−0,425(2)	−0,0678(10)	0,0935(10)	5,3(10)	8,4(12)	19,6(22)	−3,0(9)	5,5(13)	−2,7(13)

Tab. II. Die wichtigsten Abstände [pm] und Winkel [°] von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}[\eta^2\text{-B}_{10}\text{H}_{14}\text{O}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}(4)]$.

W–P	243,7(4)	B(4)–B(5)	183,3(28)
W–C(1)	202,2(13)	B(4)–B(6)	183,3(30)
W–C(2)	200,7(14)	B(4)–B(7)	189,8(28)
W–C(3)	195,1(19)	B(5)–B(7)	186,3(29)
W–C(4)	230,5(19)	B(5)–B(9)	182,6(24)
W–C(5)	239,7(20)	B(6)–B(7)	172,5(30)
W–C(6)	234,8(18)	B(6)–B(8)	178,1(30)
W–C(7)	228,9(23)	B(7)–B(8)	173,9(30)
W–C(8)	230,7(31)	B(7)–B(9)	179,5(27)
		B(8)–B(9)	171,1(27)
		B(8)–B(10)	198,8(27)
		B(9)–B(10)	175,9(25)
B(1)–B(2)	163,9(25)		
B(1)–B(3)	174,4(24)		
B(1)–B(10)	177,1(24)		
B(2)–B(3)	184,7(24)		
B(2)–B(4)	186,5(27)	C(1)–C(2)	130,6(18)
B(2)–B(5)	177,5(26)	C(1)–C(11)	145,9(19)
B(3)–B(5)	179,7(27)	C(2)–O(2)	132,2(16)
B(3)–B(9)	177,2(25)	O(2)–B(1)	142,5(20)
B(3)–B(10)	174,4(25)	C(3)–O(3)	115,8(23)
C(1)–W–P	96,1(4)		
C(2)–W–P	92,5(4)		
C(3)–W–P	88,4(5)		
C(2)–C(1)–C(11)	142,7(13)		
C(1)–C(2)–O(2)	142,8(13)		
C(2)–O(2)–B(1)	122,9(11)		
O(2)–B(1)–B(2)	129,4(14)		
O(2)–B(1)–B(3)	128,8(13)		
O(2)–B(1)–B(10)	118,3(13)		

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon und mit gereinigten, argongesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektrum: Perkin-Elmer-Spektrometer 283b mit LiF-Optik. ^1H -NMR-Spektrum: Jeol PMX-60-Gerät. ^{31}P -NMR-Spektrum: Bruker-HFX-90-Spektrometer.

Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-[η^2 -dekaboran(14)oxy(4-methylphenyl)ethin]-trimethylphosphinwolfram (2)

Eine Lösung von 1,21 g (2,5 mmol) Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -4-methylphenylketenyl)trimethylphosphinwolfram (1) in 30 ml Dichlormethan wird bei -30°C mit der äquivalenten Menge Dekaboran(14) versetzt und anschließend 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Man fällt das Rohprodukt mit Ether/Pentan, wäscht dreimal mit je 100 ml Pentan und trocknet 10 h bei -30°C im Hochvak. Ausb.: 1,25 g (83% bez. auf (1)).

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{PW}$ (606,41)

Ber.	C 35,65	H 5,82	P 5,11	W 30,32,
Gef.	C 35,83	H 5,50	P 4,92	W 30,35.

Röntgenstrukturanalyse von (2)

Kristalldaten: $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{PW}$, $M = 606,4$, C2/c , $a = 1139,5(2)$ pm, $b = 1985,2(5)$ pm, $c =$

Abb. 1. Struktur von (2). Die Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet.

2581,8(4) pm, $\beta = 97,84(2)^\circ$, $V = 5784,9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$, $d_{\text{ber}} = 1,39 \text{ g/cm}^3$.

Strukturlösung*: Zur Strukturbestimmung wurde ein Kristall der ungefähren Größe $0,3 \times 0,25 \times 0,35 \text{ mm}$ unter Stickstoffatmosphäre in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Filmaufnahmen nach der Präzessionsmethode zeigten auf Grund der Auslöschungen zwei mögliche Raumgruppen: $C2/c$ (zentrisch) und Cc (azentrisch). Danach wurde der Kristall auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ (Mo-K α -Strahlen, Graphit-Monochromator, ω -scan, $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, $T = -40^\circ \text{C}$) vermessen. Nach Lorentz-, Polarisations- und empirischer Absorptionskorrektur verblieben 3036 Struk-

turfaktoren. Aus den Pattersonmaxima konnte die Lage des Wolframatoms bestimmt werden. Anschließend Differenz-Fourier-Synthesen zeigten die Lage der Leichtatome; die Lage der Wasserstoffatome konnte nicht bestimmt werden. Die Verfeinerung der Lage- und anisotropen Temperaturparameter aller Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix (Atomfaktoren für die ungeladenen Atome lt. International Tables) führte zu den Übereinstimmungswerten $R = 0,054$ und $R_w = 0,052$ für $3036 F_o \geq 3,92 \sigma(F_o)$.

Wir danken Frl. U. Graf und Herrn M. Barth für die Durchführung der Elementaranalysen, Herrn Dr. M. Wolfgruber für die Aufnahme des ^{31}P -NMR-Spektrums, Herrn Dipl.-Biologen J. Riede für die Mithilfe bei der Röntgenstrukturuntersuchung sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

* Eine Liste der Strukturfaktoren kann beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 00000, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

-
- [1] 26. Mitteilung. — 25. Mitteilung: F. R. Kreißl, W. J. Sieber, P. Hofmann, J. Riede und M. Wolfgruber, *Organometallics* **4**, 788 (1985).
- [2] F. R. Kreißl, W. Sieber und M. Wolfgruber, *Angew. Chem.* **95**, 503 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 493 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 631.
- [3] F. R. Kreißl, W. J. Sieber und M. Wolfgruber, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1419 (1983).
- [4] W. J. Sieber, Dissertation TU München 1984.
- [5] J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, I. Moore und F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **258**, C37 (1983).
- [6] S. J. Fitch und A. W. Laubengayer, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5911 (1958).
- [7] B. M. Graybill, A. R. Pitochelli und M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1**, 622 (1962).
- [8] S. G. Shore, in E. L. Muttarties: *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York, San Francisco, London 1975.
- [9] F. R. Kreißl und W. J. Sieber, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] F. R. Kreißl, P. Friedrich und G. Huttner, *Angew. Chem.* **89**, 110 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 102 (1977).
- [11] R. M. Laine, R. E. Moriarty und R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1402 (1972).
- [12] F. A. Cotton und W. T. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5094 (1979).
- [13] A. Mavridis und I. Moustakali-Mavridis, *Acta Crystallogr.* **B33**, 3612 (1977).
- [14] J. S. Kasper, C. M. Lucht und D. Harker, *Acta Crystallogr.* **3**, 436 (1950).