

Metallorganische Lewis-Säuren, LIV<sup>[ $\diamond$ ]</sup>

## Mo(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Ein neuer Vorläufer einer dikationischen, metallorganischen Lewis-Säure mit drei freien Koordinationsstellen

Philipp Rosendorfer und Wolfgang Beck\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, 80333 München, Germany

Eingegangen am 6. Februar 1995

**Key Words:** Lewis acids, organometallic / 12-e<sup>-</sup> Systems / Alkyne complexes / Molybdenum complexes / Tungsten complexes

**Organometallic Lewis Acids, LIV<sup>[ $\diamond$ ]</sup>. – Mo(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: A New Precursor for an Organometallic Dicationic Lewis Acid with Three Accessible Coordination Sites**

The reaction of Mo(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (**1**) with AgO<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub> gives the bis(triflate) complex Mo(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3**) which can be considered as a precursor for the 12-e<sup>-</sup> system "Mo(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>". According to the spectroscopic data one of the two coordinated CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> anions is acting as a chelate ligand. Treatment of **3** and of the in situ generated W(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**4**) with H<sub>2</sub>O affords the dinuclear hydroxobridged complexes [M<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (**5**: M = Mo; **6**: M = W). Acetonitrile replaces the CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ligands in **3** and **4** to afford the cationic complexes [M(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCMe)<sub>3</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> (**7**: M = Mo; **8**: M = W). The reaction of **3** with an excess of 2-butyne and 1-phenyl-

1-propyne leads to the monoalkyne complexes Mo(CO)<sub>2</sub>(MeC≡CR)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**9**: R = Me; **10**: R = Ph) in moderate yield. In contrast, the bisalkyne complexes [M(CO)<sub>2</sub>(MeC≡CMe)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (**11**: M = Mo; **12**: M = W) are formed in high yield when a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of 2-butyne is added to **1** and **2** in the presence of AgO<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>. At room temperature, **11** and **12** are highly fluxional in solution, while **9** and **10** are stereochemically rigid. Treatment of **11** with acetonitrile yields [Mo(CO)(MeC≡CMe)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCMe)][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>+</sup> (**13**). Compounds **3–13** (except **4**) are characterized by IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>19</sup>F-, and <sup>31</sup>P-NMR spectroscopy.

Komplexen mit schwach koordinierenden Anionen (z.B. BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub><sup>-</sup>, B[OTeF<sub>5</sub>]<sub>4</sub>) oder schwach koordinierenden Neutral-Liganden (z.B. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, Propen) kommt in der metallorganischen Chemie eine bedeutende Rolle zu. Als „Vorläufer“ koordinativ ungesättigter Kationen stellen diese Verbindungen nicht nur wertvolle Ausgangsmaterialien in der präparativen metallorganischen Chemie dar; sie erweisen sich auch als katalytisch aktiv in zahlreichen Prozessen. Mehrere Übersichtsartikel geben einen Einblick in dieses aktuelle Themengebiet und die damit eng verknüpfte Entwicklung neuer, möglichst schwach koordinierender Anionen<sup>[2]</sup>. Erst kürzlich charakterisierten Reed et al. den Komplex [Fe(tpp) · 2 Xylol][Ag(CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>] mit einem „freien“ Fetpp<sup>+</sup>-Kation (tpp = Tetraphenylporphyrin)<sup>[3]</sup>.

Metallorganische Komplexe mit zwei oder mehreren schwach koordinierenden Anionen wurden bisher vergleichsweise selten beschrieben<sup>[4]</sup>. Vor allem die Tendenz von Anionen wie BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder BAr<sub>4</sub><sup>-</sup>, in Gegenwart starker Elektrophile Fluorid oder Aryl auf das Metallatom zu übertragen, begrenzt häufig die präparativen Möglichkeiten. Das Triflat-Ion (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ist in dieser Hinsicht stabil und wird nicht zuletzt daher bevorzugt eingesetzt. Als Beispiele seien hier [Ru(tmt)(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (tmt = Tetramethylthiophen)<sup>[5]</sup>, Cp<sup>\*</sup>M(PMe<sub>3</sub>)(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (M = Rh, Ir)<sup>[6]</sup>,

[ $\diamond$ ] Teil LIII: Ref.<sup>[1]</sup>.

Rh(Me)(tmtcn)(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (tmtcn = Tetramethyltriazacyclononan)<sup>[7]</sup> und [M(bpy)<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (M = Rh, Ir)<sup>[8]</sup> genannt. (Weitere Beispiele finden sich in Lit.<sup>[4]</sup>). Allerdings läßt sich diskutieren, inwieweit das Triflat-Ion noch zu den schwach koordinierenden Anionen zu rechnen ist, erweist es sich doch in manchen Komplexen wie z.B. Os<sub>3</sub>(μ-H)<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[9]</sup> als außerordentlich fest gebunden.

Im folgenden berichten wir über die Synthese und Reaktivität des neuen, formal dreifach koordinativ ungesättigten Bis(triflat)-Komplexes Mo(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3**).

### Ergebnisse und Diskussion

#### Synthese von Mo(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3**)

Die von Colton et al. erstmals synthetisierten 16 e<sup>-</sup>-Komplexe M(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (**1**: M = Mo; **2**: M = W)<sup>[10]</sup> finden bis heute aus theoretischen<sup>[11]</sup> und präparativen<sup>[12]</sup> Gründen breites Interesse. Im Zuge unserer Arbeiten über metallorganische Lewis-Säuren setzten wir **1** und **2** mit Silber-salzen schwach koordinierender Anionen um. Wie wir bereits an anderer Stelle berichteten, führt die Reaktion mit AgBF<sub>4</sub> nicht zu den erwarteten Bis(tetrafluoroborato)-Komplexen, sondern unter Eliminierung von BF<sub>3</sub> zu den zweikernigen, fluorverbrückten Komplexen [M<sub>2</sub>(μ-F)<sub>3</sub>(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (M = Mo, W)<sup>[13]</sup>. Weitergehende Untersuchungen haben gezeigt, daß selbst aus SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> eine der-









- [10] [10a] R. Colton, I. B. Tomkins, *Aust. J. Chem.* **1966**, *19*, 1519–1521. – [10b] M. G. B. Drew, I. B. Tomkins, R. Colton, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 2517–2570. – [10c] M. W. Anker, R. Colton, I. B. Tomkins, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 9–12.
- [11] [11a] P. Kubacek, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4320–4332. – [11b] R. S. Herrick, M. S. George, R. R. Duff, Jr., F. H. D'Aulnois, R. M. Jarret, J. L. Hubbard, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3711–3718.
- [12] [12a] A. D. Westland, N. Muriithi, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2356–2361. – [12b] A. Anillo, R. Obeso-Rosete, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, 71–75.
- [13] P. Rosendorfer, C. Robl, W. Beck, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, *123*, 145–147.
- [14] P. Rosendorfer, Dissertation, Universität München, **1994**.
- [15] A. R. Byington, W. E. Bull, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *21*, 239–244.
- [16] S. Arabi, C. Berthelot, J. P. Barry, F. Belanger-Gariepy, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *120*, 159–164.
- [17] A. Ford, E. Sinn, S. Woodward, *Polyhedron* **1994**, *13*, 635–645.
- [18] P. Gowik, T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 33–40.
- [19] J. L. Templeton, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3288–3290.
- [20] [20a] J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 1–100. – [20b] P. K. Baker, K. R. Flower, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 67–70. – [20c] T. Ajayi-Obe, E. M. Armstrong, P. K. Baker, S. Prakash, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 165–170.
- [21] J. L. Davidson, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2531–2534.
- [22] [22a] P. K. Baker, P. D. Jackson, M. E. Harman, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 171–174, und dort zitierte Literatur. – [22b] P. K. Baker, M. E. Harman, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, D. J. Muldoon, A. Shawcross, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 169–174.
- [23] P. K. Baker, E. M. Keys, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1233–1235. [95014]