

Received: May 20, 1988; accepted: June 20, 1988

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON TRIFLUORMETHYL-MOLYBDÄN- UND  
-WOLFRAM-VERBINDUNGEN

DIETER NAUMANN\* und HANS-GERHARD VARBELOW

Fachbereich Chemie, Universität Dortmund  
Postfach 500 500, 4600 Dortmund 50 (B.R.D.)

SUMMARY

Under polar conditions  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$  complexes react with  $(\text{CO})_3\text{CpMCl}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) to form the corresponding  $\text{M}-\text{CF}_3$  compounds.  $(\text{CO})_3\text{CpMoCF}_3$  is identified by comparing its spectroscopical data with the described ones. The  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -, and  $^{183}\text{W}$ -NMR spectra, the i.r. and mass spectra of the new compound  $(\text{CO})_3\text{CpWCF}_3$  are discussed. Both  $\text{M}-\text{CF}_3$  compounds do not react as polar trifluoromethylation reagents.

ZUSAMMENFASSUNG

$\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Komplexe reagieren mit  $(\text{CO})_3\text{CpMCl}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) unter polaren Bedingungen zu den entsprechenden  $\text{M}-\text{CF}_3$ -Verbindungen.  $(\text{CO})_3\text{CpMoCF}_3$  wird durch Vergleich mit bekannten spektroskopischen Daten identifiziert. Die Identifizierung des erstmals synthetisierten  $(\text{CO})_3\text{CpWCF}_3$  erfolgt durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{183}\text{W}$ -NMR- und IR-Spektroskopie sowie massenspektrometrische Untersuchungen. Beide Verbindungen reagieren unter polaren Bedingungen nicht als Trifluormethylierungsmittel.

EINLEITUNG

Im Rahmen unserer Untersuchungen über polare Trifluormethylierungsreaktionen mit  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Komplexen haben wir inzwischen auch einige Trifluormethyl-Übergangsmetall-Verbindungen

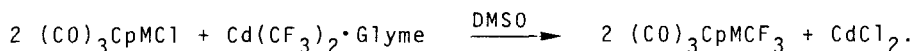
synthetisieren und isolieren können. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über einfache Darstellungen von  $(\text{CO})_3\text{CpMCF}_3$  ( $M = \text{Mo, W}$ ).

$(\text{CO})_3\text{CpMoCF}_3$  konnte bereits 1964 von King et al. durch thermische Decarbonylierung der Trifluoracyl-Verbindung erhalten werden [1]. Versuche, in einer analogen Reaktion die Trifluormethyl-Wolfram-Verbindung darzustellen, scheiterten an der thermischen Instabilität von  $(\text{CO})_3\text{CpWCF}_3$ ; sie wurde bisher lediglich in den Massenspektren von  $(\text{CO})_3\text{CpW}(\text{COCF}_3)$  nachgewiesen [2]. Über einen weiteren, erfolglosen Versuch zur Darstellung einer  $\text{CF}_3$ -W-Verbindung berichtete Morrison [3].

Die hier berichteten Ergebnisse sind ein weiterer Beweis, daß die  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Komplexe ausgezeichnete polare Trifluormethylierungsmittel unter milden Bedingungen sind und sich auch hervorragend zur Darstellung thermisch instabiler Trifluormethyl-Element-Verbindungen eignen [vgl. 4,5].

## ERGEBNISSE

Die Darstellungen von  $(\text{CO})_3\text{CpMCF}_3$  ( $M = \text{Mo, W}$ ) gelingen leicht durch Reaktionen von  $(\text{CO})_3\text{CpMCl}$  mit  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$  in DMSO:



Der Reaktionsverlauf läßt sich  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch verfolgen. Die Signale der  $\text{CF}_3\text{Mo}$ -Verbindung können durch Vergleich mit den bekannten Daten [1], die der  $\text{CF}_3\text{W}$ -Verbindung durch die charakteristischen  $^{183}\text{W}$ -Satelliten eindeutig zugeordnet werden.

In Lösungsmitteln mit geringerer Basizität als DMSO wie z. B.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Glyme wird kein, in DMF nur ein sehr langsamer Ligandenaustausch beobachtet. Bei der Umsetzung von  $(\text{CO})_3\text{CpMoCl}$  mit  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  tritt neben der Trifluormethylierung zusätzlich ein Ligandenaustausch von CO gegen  $\text{CH}_3\text{CN}$  ein. Diese Umkomplexierung bewirkt im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung des  $\text{CF}_3$ -Signals der  $\text{Mo-CF}_3$ -Verbindung um rund 16 ppm. Ein ähnlicher Hochfeldshift wird ebenfalls bei den Reaktionen von  $(\text{CO})_4\text{FeX}_2$  ( $X = \text{Cl, Br}$ ) mit  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Komplexen

in  $\text{CH}_3\text{CN}$  beobachtet [6]. Bei der analogen Reaktion von  $(\text{CO})_3\text{CpWCl}$  mit  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Glyme in  $\text{CH}_3\text{CN}$  wird  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch auch die Bildung von Wolframfluoriden nachgewiesen.

Die Trifluormethyl-Molybdän- und -Wolfram-Verbindungen sind leicht isolierbar. Das Reaktionsgemisch wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt und DMSO mit Wasser ausgewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels werden die Produkte durch Hochvakuumsublimation gereinigt, wobei im Fall der Wolfram-Verbindung die Sumpftemperatur  $30\text{ }^\circ\text{C}$  nicht übersteigen sollte. Ein Überschuß an  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Glyme muß vor Beginn der Extraktion hydrolysiert werden.

Die Ausbeuten betragen für  $(\text{CO})_3\text{CpMoCF}_3$  53,9 % und für  $(\text{CO})_3\text{CpWCF}_3$  27,1 %.  $(\text{CO})_3\text{CpMoCF}_3$  (Fp.  $153,5\text{ }^\circ\text{C}$ ) und  $(\text{CO})_3\text{CpWCF}_3$  (Fp.  $58\text{ }^\circ\text{C}$ ) sind gelbe bzw. dunkelgelbe Festkörper, die sich bei Lichteinwirkung langsam dunkel färben. Hydrolyse- und Luftempfindlichkeit konnte nicht festgestellt werden. Mit  $\text{AgNO}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  treten keine Reaktionen ein. Dies zeigt, daß weder  $(\text{CO})_3\text{CpMoCF}_3$  noch  $(\text{CO})_3\text{CpWCF}_3$  unter milden polaren Bedingungen als Trifluormethylierungsmittel wirken.

## EXPERIMENTELLES

Alle Reaktionen wurden in trockener Inertgasatmosphäre durchgeführt.  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Glyme wurde nach [7],  $(\text{CO})_3\text{CpMCl}$  nach [8] dargestellt.

NMR-Spektren: Bruker FT NMR Spektrometer AM 300 ( $^{19}\text{F}$ : 282,41 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75,47 MHz,  $^1\text{H}$ : 300,3 MHz,  $^{183}\text{W}$ : 12,49 MHz); Standards:  $\text{CCl}_3\text{F}$  ( $^{19}\text{F}$ ), TMS ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), gesättigte Lösung von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$  ( $^{183}\text{W}$ ). Massenspektren: Finnigan Mat 8230. IR-Spektren: Perkin-Elmer 580 B.

Arbeitsvorschrift: 1,8 mmol  $(\text{CO})_3\text{CpMoCl}$  und 2,06 mmol  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Glyme bzw. 14,4 mmol  $(\text{CO})_3\text{CpWCl}$  und 14,7 mmol  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Glyme werden in 4 bzw. 12 ml DMSO in einem Schlenkrohr mehrere Tage unter Lichtausschluß bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Der Reaktionsverlauf wird  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Anschließend wird überschüssiger  $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Komplex unter Eiskühlung hydrolysiert, die Lösung mit

25 bzw. 120 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt und in einem Scheidetrichter mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Extrakt wird mit wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Aktivkohle versetzt und nach ca. 1 Stunde filtriert. Das Lösungsmittel wird durch Vakuumdestillation entfernt und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert. Sumpftemperaturen:  $(\text{CO})_3\text{CpMoCF}_3$  60 °C,  $(\text{CO})_3\text{CpWCF}_3$  < 30 °C.

$(\text{CO})_3\text{CpMoCF}_3$ .  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (1 M Lösung in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(^{19}\text{F}) +11,89$  ppm,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 366,7$  Hz,  $\Delta\delta = 0,1531$  ppm; in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung  $\delta(^{19}\text{F}) +12,23$  ppm, in DMF-Lösung  $\delta(^{19}\text{F}) +13,06$  ppm, in DMSO-Lösung  $\delta(^{19}\text{F}) +13,34$  ppm.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (1 M Lösung in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(^1\text{H})$  5,51 ppm. IR-Spektrum identisch mit [1]. Die Aufnahme eines Raman-Spektrums scheiterte an der Zersetzung im Laser-Strahl.

$(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{CpMoCF}_3$ .  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $\delta(^{19}\text{F}) -3,89$  ppm,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 371,2$  Hz,  $\Delta\delta = 0,1513$  ppm.

$(\text{CO})_3\text{CpWCF}_3$ . C,H-Analyse: 26,2 % C (ber. 26,87 %), 1,1 % H (ber. 1,24 %). Molekulargewichtsbestimmung (osmometrisch in  $\text{CHCl}_3$ , 45 °C): 406 g/Mol (ber. 402 g/Mol). DTA/TG: bei 56,8 °C  $\Delta G = 20,9$  %, entspricht -3 CO; oberhalb 56,8 °C Zersetzung.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (1 M Lösung in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(^{19}\text{F}) +8,86$  ppm,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 352,5$  Hz,  $\Delta\delta = 0,162$  ppm,  $^2J(^{183}\text{W}, ^{19}\text{F}) = 41,7$  Hz; in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung  $\delta(^{19}\text{F}) +9,52$  ppm, in DMF-Lösung  $\delta(^{19}\text{F}) +9,8$  ppm, in DMSO-Lösung  $\delta(^{19}\text{F}) +10,04$  ppm.

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (0,5 M Lösung in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(^1\text{H})$  5,77 ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (gesättigte Lösung in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta(\text{CF}_3)$  133,8 ppm, q,  $^1J(^{183}\text{W}, ^{13}\text{C}) = 108,1$  Hz,  $^1J(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}) = 352,3$  Hz.

$^{183}\text{W}$ -NMR-Spektrum (gesättigte Lösung in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(^{183}\text{W}) -3177$  ppm, q (umgerechnet auf  $\text{WF}_6$ -Standard: -2056 ppm),  $^2J(^{183}\text{W}, ^{19}\text{F}) = 41,7$  Hz.

IR-Spektrum (KBr-Preßling,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3100 w, 2058 s, 1976 vs, 1433 w, 1425 m, 1405 w, 1360 vw, 1050 vs, 1004 vs, 976 vs, 940 m, 911 w, 865 m, 830 s. Die Aufnahme eines Raman-Spektrums scheiterte an der Zersetzung im Laser-Strahl.

Massenspektrum (70eV, alle Angaben für  $^{184}\text{W}$ , die berechneten Isotopengatter sind mit den gefundenen identisch, m/e): 402

(M<sup>+</sup>, 39,4 %), 383 ((M-F)<sup>+</sup>, 3,2 %), 346 ((M-2CO)<sup>+</sup>, 15,3 %), 327 (CO(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)WCF<sub>2</sub>, 8,7 %), 318 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>WCF<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100 %), 298 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>WCF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 59,7 %), 284 (C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>WCF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 25,9 %), 277 ((CO)(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W<sup>+</sup>, 15,0 %), 268 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>WF<sup>+</sup>, 23,9 %), 249 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>W<sup>+</sup>, 33,6 %), 242 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>WF<sup>+</sup>, 27,9 %), 234 (WCF<sub>2</sub><sup>+</sup>, 3,2 %), 223 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>W<sup>+</sup>, 16,5 %), 222 (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>W<sup>+</sup>, 16,5 %), 184 (W<sup>+</sup>, 2,6 %).

#### DANKSAGUNG

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

#### LITERATUR

- 1 R.B. King und M.B. Bisnette, J. Organometall. Chem., 2 (1964) 15.
- 2 R.B. King, Applied Spectroscopy 23.2 (1969) 137.
- 3 J.A. Morrison, Adv. Inorg. Radiochem., 27 (1983) 293.
- 4 D.M. Wiemers und D.J. Burton, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 832.
- 5 D. Naumann und W. Tyrre, J. Organometall. Chem., 334 (1987) 323.
- 6 W. Dukat und D. Naumann, in Vorbereitung.
- 7 H. Lange und D. Naumann, J. Fluorine Chem., 26 (1984) 1.
- 8 G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie Bd. 3, F. Enke-Verlag, Stuttgart, 1975.