

**DARSTELLUNG NEUER TRIMETHYLPHOSPHONIUM-SALZE UND
EINES TRIFLUORESSIGSÄURE-KOMPLEXES DURCH UMSETZUNG
DER YLIDISCHEN METALLACYCLOPROPAN-KOMPLEXE**

**$Cp'(CO)(L)\overline{W}[(PMe_3)HCCHCOMe]$ ($Cp' = \eta^5-C_5H_5, \eta^5-C_5Me_5$; $L = CO, PMe_3$)
MIT CF_3COOH . REAKTIONEN VON
 $[C_5Me_5W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$ MIT $CO, PMe_3, NOBF_4$
UND Et_3OBF_4**

HELMUT G. ALT * und HEIDI I. HAYEN

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30,
D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. Juni 1986)

Summary

The reaction of ylidic metallacyclopropane complexes $Cp'(CO)_2\overline{W}[(PMe_3)HCCHCOMe]$ ($Cp' = \eta^5-C_5H_5, \eta^5-C_5Me_5$) with CF_3COOH results in an opening of both metal-carbon σ bonds, and the formation of the trimethylphosphonium salts $[Cp'W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$. When this reaction is carried out with the PMe_3 derivative $Cp(CO)(PMe_3)\overline{W}[(PMe_3)HCCHCOMe]$, the electron density of the metal is of such a magnitude that one CF_3COO ligand of the intermediate anion $[CpW(CO)(PMe_3)(CF_3COO)_2]^-$ is protonated, thus yielding the neutral trifluoroacetic acid complex $CpW(CO)(PMe_3)(CF_3COO)(CF_3COOH)$. Spectroscopic results indicate that the CF_3COOH ligand is coordinated to the metal through a free electron-pair located on the OH function. The ylidic metallacyclopropane complex $CpW(CO)(PMe_3)\overline{W}[(PMe_3)HCCHCOMe]$ forms the five-membered metallacycle $Cp(CO)(PMe_3)\overline{W}[HC=CHC(O)Me]$ under CO_2 pressure releasing the ylidic PMe_3 substituent. Reaction of the salt $[C_5Me_5W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$ with $CO, PMe_3, NOBF_4$, and Et_3OBF_4 affords the neutral complexes $C_5Me_5W(CO)_3(CF_3COO)$, $C_5Me_5W(CO)_2(PMe_3)(CF_3COO)$, $C_5Me_5W(CO)(PMe_3)_2(CF_3COO)$, $C_5Me_5W(NO)_2(CF_3COO)$, and $C_5Me_5W(CO)(CF_3COO)_2Et$, respectively. Every one of the novel compounds is characterized by IR and NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Die Umsetzung der ylidischen Metallacyclopropankomplexe $Cp'(CO)_2\overline{W}[(PMe_3)HCCHCOMe]$ ($Cp' = \eta^5-C_5H_5, \eta^5-C_5Me_5$) mit CF_3COOH führt unter Öffnung der beiden Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen zu den Trimethylphosphoniumsalzen $[Cp'W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$. Bei Ausführung dieser Reaktion

mit dem PMe_3 -Derivat $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\overline{\text{W}}[(\text{PMe}_3)\text{HCCHCOMe}]$ ist die Ladungsdichte am Metall so gross, dass ein CF_3COO -Ligand des intermediär gebildeten Anions $[\text{CpW}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{CF}_3\text{COO})_2]^-$ protoniert wird, so dass der neutrale Trifluoressigsäurekomplex $\text{CpW}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{CF}_3\text{COO})(\text{CF}_3\text{COOH})$ entsteht. Spektroskopische Befunde deuten darauf hin, dass der CF_3COOH -Ligand über ein freies Elektronenpaar der OH-Funktion an das Metall koordiniert ist. Der ylidische Metallacyclopropankomplex $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\overline{\text{W}}[(\text{PMe}_3)\text{HCCHCOMe}]$ wandelt sich unter CO_2 -Druck unter Abspaltung des ylidischen PMe_3 -Substituenten zum fünfgliedrigen Metallacyclus $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\overline{\text{W}}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ um. Die Reaktion des Salzes $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2][\text{PMe}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe}]$ mit CO , PMe_3 , NOBF_4 und Et_3OBF_4 führt zu den Neutralkomplexen $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})$, $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)(\text{CF}_3\text{COO})$, $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2(\text{CF}_3\text{COO})$, $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{NO})_2(\text{CF}_3\text{COO})$ und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Et}$. Alle neuen Verbindungen werden IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Einleitung

Ylidische Metallacyclopropankomplexe des Typs $\text{Cp}'(\text{CO})(\text{L})\overline{\text{M}}[(\text{PMe}_3)\text{HCCHCOMe}]$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{L} = \text{CO}$, PMe_3 ; $\text{M} = \text{Cr}$, Mo , W) entstehen bei der Umsetzung des Acetylen-Acytkomplexes $\text{CpW}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{COMe}$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) mit PMe_3 , bzw. bei der Addition von PMe_3 an die metallacyclischen Alkenylketonkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\overline{\text{M}}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ [1,2]. Aufgrund ihres Zwitterionencharakters besitzen diese Verbindungen eine hohe Elektronendichte am Metall und sollten typische Ylidkomplex-Reaktionen (vgl. [3–5]) eingehen. In dieser Arbeit wird über die Reaktion einiger ausgewählter ylidischer Metallacyclopropankomplexe mit Trifluoressigsäure und Kohlendioxid berichtet, sowie über Umsetzungen des salzartigen Folgeprodukts $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2][\text{PMe}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe}]$ mit CO , PMe_3 , NOBF_4 und Et_3OBF_4 .

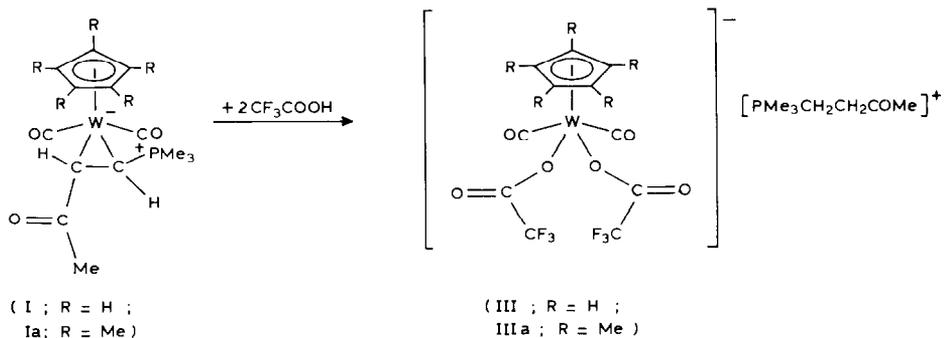
Ergebnisse und Diskussion

Umsetzung von $\text{Cp}'(\text{CO})(\text{L})\overline{\text{W}}[(\text{PMe}_3)\text{HCCHCOMe}]$ mit CF_3COOH

Trifluoressigsäure eignet sich gut zur Spaltung von Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen: so wird mit CF_3COOH aus den Metallacyclen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O})$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W) [6] und $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]$ [7] (R^1 , $\text{R}^2 = \text{H}$, Alkyl) das freie Alkenylketon erhalten und der CF_3COO -Rest an das Metall koordiniert. Auch die ylidischen Metallacyclopropankomplexe I und Ia reagieren bereitwillig mit CF_3COOH , wobei der Ylidligand hydriert und quantitativ als Trimethylphosphoniumkation vom Metall abgespalten wird.

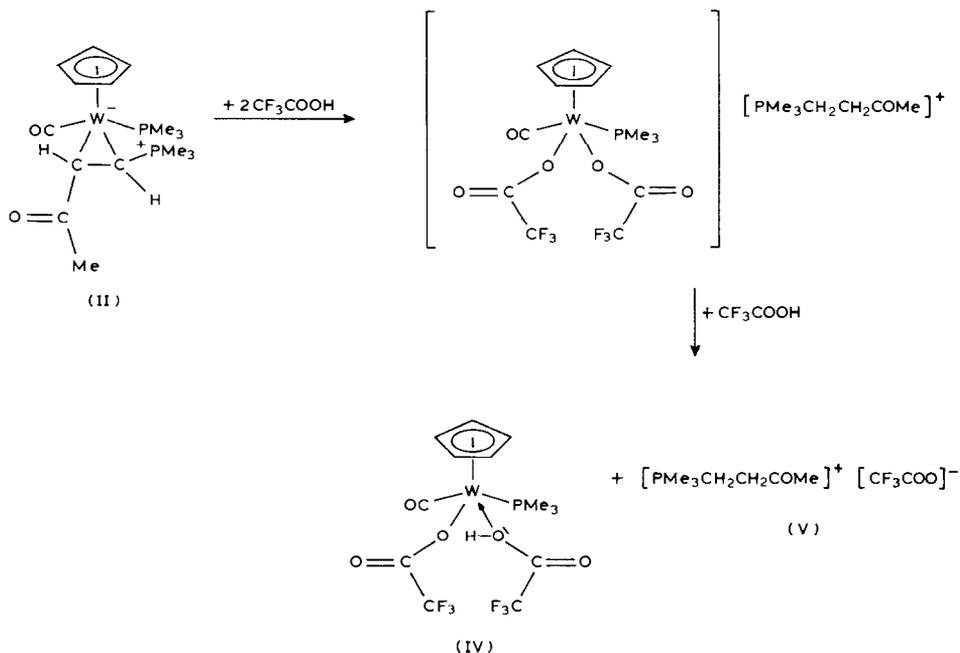
Ein Über- oder Unterschuss an CF_3COOH ergibt keine weiteren Produkte. Ähnliche Phosphonium-Metallatverbindungen werden auch bei der Umsetzung von Metallhydriden mit Phosphor-Alkyldenverbindungen erhalten [8]. Die Umsetzung des elektronenreichen PMe_3 -Derivats II mit CF_3COOH hingegen führt zum Trifluoressigsäurekomplex IV und zum Trimethylphosphoniumsalz V.

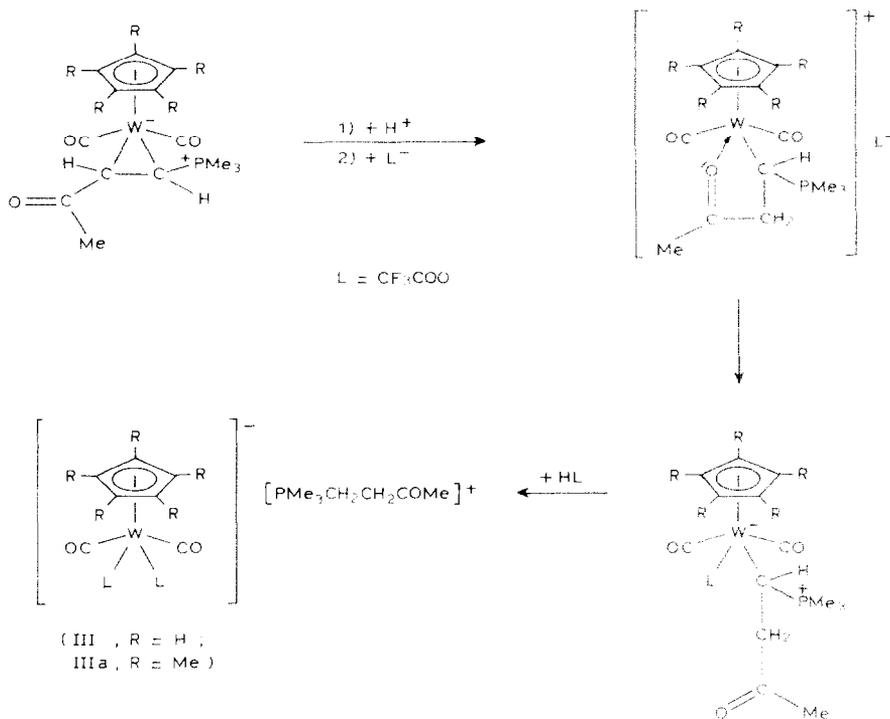
Die Reaktion von IV mit Diazomethan in Lösung führt zu Trifluoressigsäuremethylester und beweist, dass dieser Ligand in der Tat vorliegt. Auch bei Zugabe von CF_3COOH im Unterschuss zu II werden immer nur die Endprodukte



IV und V erhalten. Ein ähnlicher CF_3COOH -Komplex, $\text{CpMo}[\text{P}(\text{OMe})_3]_2(\text{CF}_3\text{-COO})(\text{CF}_3\text{COOH})$, wurde von Green beschrieben [9], aber eine Koordination über die $\text{C}=\text{O}$ -Funktion an das Metall postuliert. Aufgrund spektroskopischer Befunde (vgl. Tabellen 1 und 2) nehmen wir an, dass in IV die Bindung des CF_3COOH -Liganden an das Metall über seine OH-Gruppe erfolgt.

Vermutlich wird bei all diesen Reaktionen zuerst das Metall protoniert; dann erfolgt Wasserstoff-Übertragung auf ein C-Atom des Metallacyclopropanrings unter gleichzeitiger Öffnung dieser Einfachbindung. Die Koordination von CF_3COO^- an das Metall könnte zur Zwitterverbindung $\text{Cp}'(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{COO})\text{W}[(\text{PMe}_3)\text{HC-CH}_2\text{COMe}]$ führen, die durch Protonierung und Anlagerung von CF_3COO^- die Endprodukte III und IIIa liefert. Im Fall der besonders elektronenreichen Verbindung II führt eine dritte Protonierung zum Neutralkomplex IV. Es gelingt mit HBF_4





als Säure das salzartige Produkt der ersten Protonierung zu isolieren und zu charakterisieren [10].

Spektroskopische Charakterisierung von III, IIIa, IV und V

Die Konfiguration der Komplexe III, IIIa, IV und des Salzes V lässt sich IR- und NMR-spektroskopisch eindeutig bestimmen (vgl. Tabellen 1 und 2).

Im IR-Spektrum von III und IIIa weisen zwei gleich intensive $\nu(CO)$ -Banden bei relativ niedriger Energie auf zwei zueinander *cis*-ständige terminale Carbonylliganden in einem tetragonal-pyramidal gebauten anionischen Komplex hin. Bei den analog konfigurierten Anionen $[CpMo(CO)_2X_2]^-$ ($X = Cl, Br, I, SCN, CN$) [11] liegen die $\nu(CO)$ -Banden in einem ähnlichen Bereich, während sie im Anion $[CpW(CO)_3]^-$ bei noch tieferen Wellenzahlen beobachtet werden [8]. Die CF_3COO -Liganden geben sich durch Banden bei 1705 bzw. 1710 cm^{-1} als einzähnige Liganden zu erkennen [12]. Die Absorptionen bei 1695 bzw. 1690 cm^{-1} werden der Acetylgruppe im Kation zugeordnet. Im ^{31}P -entkoppelten 1H -NMR-Spektrum von III und IIIa erscheinen die beiden CH_2 -Gruppen des Kations als A_2B_2 -System und erfahren im ^{31}P -gekoppelten Spektrum eine zusätzliche Aufspaltung. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt für die beiden zueinander *cis*-ständigen CF_3COO -Liganden jeweils ein einziges Signal.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von III bzw. IIIa ist jeweils nur ein Quartett bei 115.1 bzw. 115.3 ppm für die beiden CF_3 - und ein Quartett bei 160.9 bzw. 160.0 ppm für die beiden COO -Gruppen zu entdecken. Die CH_2 -Signale des Kations von III bzw. IIIa liegen im Bereich sp^3 -hybridisierter Kohlenstoffatome. Beide Signale

sind infolge der Nachbarschaft zum P-Atom zum Dublett aufgespalten ($^1J(\text{P,C})$ 56 bzw. $^2J(\text{P,C})$ 3 Hz). Das Fehlen von W-Satelliten beweist, dass keines der früheren Metallacyclopropan-Kohlenstoffatome an das Metall gebunden ist. Einen weiteren Beweis für die salzartige Struktur von III bzw. IIIa liefert auch das Felddesorptions-Massenspektrum, das jeweils nur das Kation $[\text{PMe}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe}]^+$ ($m/e = 147$) erkennen lässt.

Bei der Strukturaufklärung des CF_3COOH -Komplexes IV ist die NMR-Spektroskopie besonders aussagekräftig: Im ^1H -NMR-Spektrum findet man ein stark entschirmtes Signal bei 12.91 ppm, das infolge einer P,H-Kopplung von 43 Hz zum Dublett aufgespalten ist. Zugabe von D_2O in das NMR – Proberöhrchen führt zum sofortigen H,D-Austausch. Diese Befunde, sowie das Ausbleiben von W-Satelliten und die stark saure Reaktion von IV in einer THF/ H_2O -Lösung führen zu dem Schluss, dass in IV ein acider Wasserstoff vorliegt, der nicht an das Metall koordiniert ist. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von IV zeigt nur ein Signal bei -7.1 ppm mit W-Satelliten ($^1J(\text{W,P})$ 229.5 Hz), das vom PMe_3 -Liganden herrührt.

Das ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Spektrum weisen erwartungsgemäss Signale für zwei unterschiedlich gebundene CF_3COO -Gruppen auf. Im protonengekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man für den terminalen CO-Liganden eine $J(\text{C,H})$ -Kopplung von 23.4 Hz, die offenbar durch eine Spin-Spin-Wechselwirkung des CF_3COOH -Wasserstoffs mit dem terminalen CO-Liganden über drei Bindungen zustande kommt. Diese Befunde können dahingehend interpretiert werden, dass in IV CF_3COOH über ein freies Elektronenpaar seiner OH-Gruppe an das Metall koordiniert ist. Diese Annahme wird auch durch das Massenspektrum von IV gestützt, das einen Massenpeak bei $m/e = 466$ zeigt. Ein solches Fragment resultiert, wenn aus IV CF_3COOH eliminiert wird.

Die IR- und NMR-Daten für das Kation $[\text{PMe}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe}]^+$ weichen in den Verbindungen III, IIIa und V nur unwesentlich voneinander ab, werden aber offenbar von dem jeweiligen Anion leicht beeinflusst.

Reaktion von $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\overline{\text{W}[\text{PMe}_3]\text{HCCHCOMe}}$ unter CO_2 -Druck

Kohlendioxid ist eine Verbindung mit vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten [13]. Besonders Komplexe mit Lewis-Basencharakter eignen sich zur Fixierung von CO_2 . Es durfte deshalb erwartet werden, dass II und CO_2 miteinander reagieren. Die thermische Umsetzung in Toluol unter Normaldruck ergibt jedoch keine Reaktion. Erst eine 18-stündige Reaktion von II mit CO_2 , bei einem Druck von 30 bar, ergibt eine Farbänderung nach dunkelrot und eine Freisetzung von PMe_3 . Die IR- und NMR-spektroskopische Charakterisierung des Reaktionsprodukts (vgl. Tabellen 1 und 2) zeigt, dass der Metallacyclus $\text{Cp}(\text{CO})(\text{PMe}_3)\overline{\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]}$ (VI) entstanden ist. Die Reaktion ist nicht reversibel.

(Fortsetzung s.S. 308)

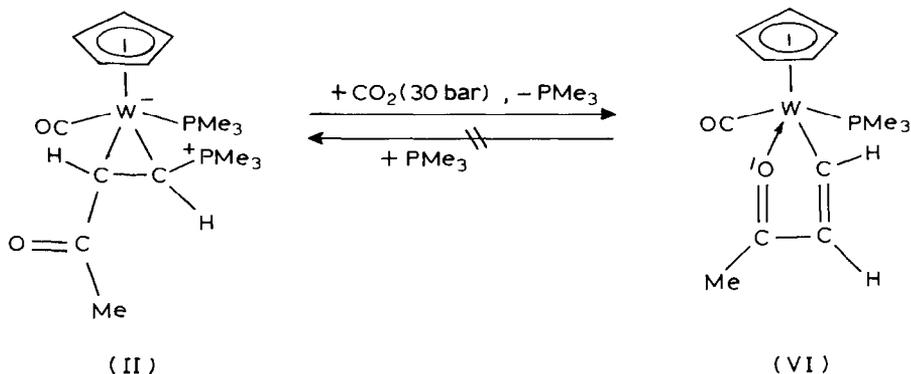


TABELLE 1

IR-, ¹H-NMR- UND MS-DATEN SOWIE SCHMELZPUNKTE DER KOMPLEXE III- XI (Abkürzungen: d = Dublett, t = Triplet, vt = virtuelles Triplet, m = Multiplett, br = breit)

Komplex	IR ^a ν(CO)	¹ H-NMR ^b		δ(C, H, O) bzw. δ(CH ₃) [¹ J(HH)] (Hz)	δ(Alkyl) bzw. δ(COOH) [¹ J(PH)] (Hz)	δ(PMe ₃) [¹ J(PH)] (Hz)	MS ^c [m/z]	Fp. (°C)
		δ(Cp) [¹ J(PH)] (Hz)	δ(C, H, O) bzw. δ(CH ₃) [¹ J(HH)] (Hz)					
[C ₅ H ₅ W(CO) ₃ (CF ₃ COO) ₂] [PMe ₃ CH ₂ CH ₂ COMe] ^d (III)	1925, 1815 1705, 1695	5.95	3.11(m)/2.57(m) [7.1]	Me: 2.19 [14.6]	2.03(d) [14.6]	147 ^d	ölig	
[C ₅ Me ₅ W(CO) ₂ (CF ₃ COO) ₂] [PMe ₃ CH ₂ CH ₂ COMe] ^e (IIIa)	1905, 1792 1710, 1690	1.79	3.02(m)/2.47(m) [7.1]	Me: 2.11	1.96(d) [14.9]	147 ^d	ölig	
C ₅ H ₅ W(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ (CF ₃ COO)- (CF ₃ COOH) (IV)	1955 1700br	5.80(d); 3.3	-	H: 12.91(d) ^e	1.74(d) [11.0]	466 (M ⁺ - 114)	64	
[PMe ₃ CH ₂ CH ₂ COMe] ^f [CF ₃ COO] (V)	1700br	-	3.06(m)/2.48(m) [7.7]	Me: 2.12	2.00(d) [14.8]	-	-	
C ₅ H ₅ (CO)(PMe ₃) ₂ W[HC=CHC(O)Me] (VI)	1830	5.17(d); 1.4	11.79(d) ^g 6.83(d) [7.9]	Me: 2.40	1.37(d) [9.3]	394 (M ⁺ - 28)	107	
C ₅ Me ₅ W(CO) ₃ (CF ₃ COO) (VII)	2030, 1930 1705	2.07	-	-	-	516	118	
C ₅ Me ₅ W(CO) ₂ (PMe ₃) ₂ (CF ₃ COO) (<i>cis</i>) (VIII)	1930, 1840 1708	1.98	-	-	1.47(d) [9.5]	564	184	
C ₅ Me ₅ W(CO)(PMe ₃) ₂ (CF ₃ COO) (<i>trans</i>) (IX)	1775, 1700	1.82	-	-	1.39(vt) [9.03]	612	191	
C ₅ Me ₅ W(NO) ₂ (CF ₃ COO) ^h (X)	1715	2.02	-	-	-	414 (M ⁺ - 78)	55	
C ₅ Me ₅ W ₂ (CO)(CF ₃ COO) ₂ Et (XI)	2005, 1695br	2.25	-	CH ₂ : 1.56(m) CH ₃ : 1.270 ^b	-	602	-	

^a In THF (cm⁻¹), ^b In Aceton-d₆ (ppm), bei -20°C, ^c M⁺ bez. auf ¹⁸⁴W, ^d M⁺ Kation mittels-Feldabsorption, ^e ¹J(PH) 42.9 Hz, ^f ¹J(AWH) 8.0 Hz, ^g ¹ν(NO) 1690, 1625 cm⁻¹, ^h ¹J(HH) 7.1 Hz.

TABELLE 2

¹³C-, ¹⁹F- UND ³¹P-NMR-DATEN DER KOMPLEXE III–XI (q = Quadruplett)

Komplex	¹³ C-NMR ^a				¹⁹ F-NMR ^b				³¹ P-NMR ^c
	δ(Cp') [¹ J(CH) (Hz)]	δ(CO) (J(PC) (Hz))	δ(C)C [¹ J(CH) (Hz)] {J(PC) (Hz)}	δ(Me) [¹ J(CH) (Hz)]	δ(PMe ₃) [¹ J(CH) (Hz)] { ¹ J(PC) (Hz)}	δ(CF ₃) [¹ J(FC) (Hz)]	δ(COO) [² J(FC) (Hz)]	δ(CF ₃)	δ(PMe ₃) [¹ J(WP) (Hz)]
[C ₃ H ₅ W(CO) ₂ (CF ₃ COO) ₂] [PMe ₃ CH ₂ CH ₂ COMe] ⁺	96.4 [179.7]	263.2 ^d 205.5(d) (9.8)	35.0(d)/17.6(d) [126.0/128.9]	29.2 [127.9]	8.3(d) [132.8] {54.7}	115.1(q) [291.0]	160.9(q) [35.2]	5.81	33.1
(III) [C ₃ Me ₃ W(CO) ₂ (CF ₃ COO) ₂] [PMe ₃ CH ₂ CH ₂ COMe] ⁺	10.6 [126.9] 107.0	267.0 205.6(d)	35.0(d)/17.6(d) [124.0/128.3]	29.2 [127.9]	7.8(d) (133.8) {54.7}	115.3(q) [291.0]	160.0(q) [35.1]	5.26	32.9
(IIIa) C ₃ H ₅ W(CO)(PMe ₃)(CF ₃ COO)- (CF ₃ COOH)	97.7 [185.5]	224.5(d) ^e (6.8)	-	-	17.5(d) [128.0] {37.1}	115.4(q)/115.0(q) [269.5/269.0]	159.8(q)/159.6(q) [36.6/37.1]	5.13, 5.38	-7.1 [229.5]
(IV) (V) [PMe ₃ CH ₂ CH ₂ COMe] ⁺ [CF ₃ COO] ⁻	-	205.5(d) {11.7}	35.0(d)/17.2(d) [124.0/128.5]	29.2 [127.0]	7.7(d) [132.8] {54.7}	116.9(q) [291.0]	159.9(q) [36.1]	4.23	33.0
(VI) C ₃ H ₅ (CO)(PMe ₃) ₂ W[HC=CHC(O)Me]	89.9 [177.7]	244.8(d) {11.1} 186.3(d) (6.8)	239.2(d)/125.2(d) [138.7/159.2]	21.3 [127.9]	17.0(d) [128.9] {30.3}	-	-	-	-2.3 [282.0]
(VII) C ₂ Me ₃ W(CO) ₃ (CF ₃ COO)	10.5 [128.9] 108.5	237.9 227.4	-	-	-	113.6(q) {289.1}	161.8(q) [37.1]	5.65	-
(VIII) C ₃ Me ₃ W(CO) ₂ (PMe ₃)(CF ₃ COO)	10.9 [127.9] 105.2	256.1(d) {21.5} 244.2(d) (9.8)	-	-	15.4(d) [126.9] {31.2}	113.6(q) [289.1]	162.1(q) [37.1]	5.12	-10.7 [275.8]
(IX) C ₃ Me ₃ W(NO) ₂ (CF ₃ COO)	12.0 [127.3] 102.8	271.1(d) {23.9}	-	-	18.1(d) [129.1] {14.5}	114.2(q) [292.3]	162.2(q) [37.6]	4.86	-5.3 [302.7]
(X) C ₃ Me ₃ W(CO)(CF ₃ COO) ₂ Et	9.7 [128.9] 112.2	- f	-	-	-	114.3(q) [290.0]	160.7(q) [36.8]	3.58	-
	f	f	f	f	f	f	f	4.59, 5.05	-

^a In Aceton-d₆ (ppm), bei -20°C, rel. CF₃COOH in D₂O. ^b In Aceton-d₆ (ppm) bei -20°C, rel. H₃PO₄. ^c ¹J(WC) 166.0 Hz. ^d ¹J(CH) 23.4 Hz. / Substanz zersetzt sich während der Messung.

Metallacyclische Alkenylketonkomplexe dieses Typs werden auch bei der photoinduzierten Umsetzung von $Cp^*M(CO)_3R$ ($M = Cr, Mo, W; R = \text{Alkyl}$) mit Alkinen in Lösung [14] gebildet, wobei hochreaktive Acetylen-Alkyl- bzw. Acetylen-Acykomplexe als Zwischenverbindungen auftreten. Ähnlichen Ringvergrößerungen wurden auch bei der Umsetzung von $Cp(CO)(NO)W(CiHCCHCOMe)$ mit HCl oder HBr beobachtet [15].

Es ist zunächst naheliegend anzunehmen, dass an der Ringvergrößerung von II das CO_2 unbeteiligt ist, denn es taucht im Produkt VI nicht auf. Diese Reaktion von II läuft jedoch nicht unter demselben N_2 -Druck oder in den Lösungsmitteln Tetrahydrofuran oder Methylenechlorid ab; deshalb scheint Kohlendioxid ein Reaktionspartner zu sein, über dessen Rolle aber vorerst nur spekuliert werden kann.

Die spektroskopische Charakterisierung von VI (vgl. Tabellen 1 und 2) zeigt die für metallacyclische Alkenylketonkomplexe typischen Signalmuster, die bereits ausgiebig diskutiert wurden [14]. In den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren treten infolge der Spin-Spin-Kopplungen mit dem ^{31}P -Kern des PMe_3 -Liganden Signalaufspaltungen auf, die aber für die Konfigurationsermittlung sehr vorteilhaft sind.

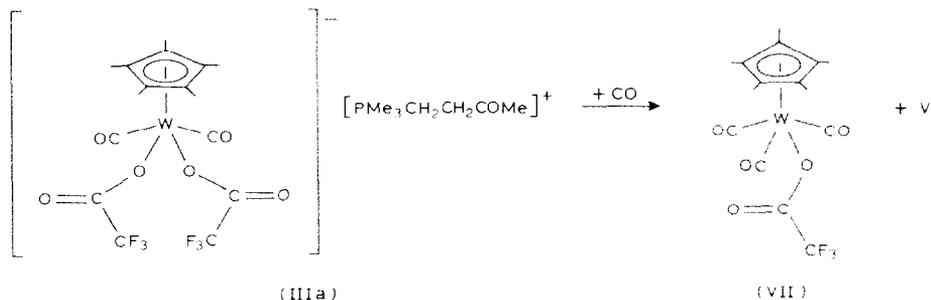
Mit CS_2 reagiert II bereits bei Raumtemperatur zu einer grünen, äusserst luftempfindlichen Substanz, deren Charakterisierung noch aussteht. Im Gegensatz dazu ergibt der Dicarboxyl-Metallacyclus I weder mit CO_2 unter Druck, noch mit CS_2 , ein Reaktionsprodukt.

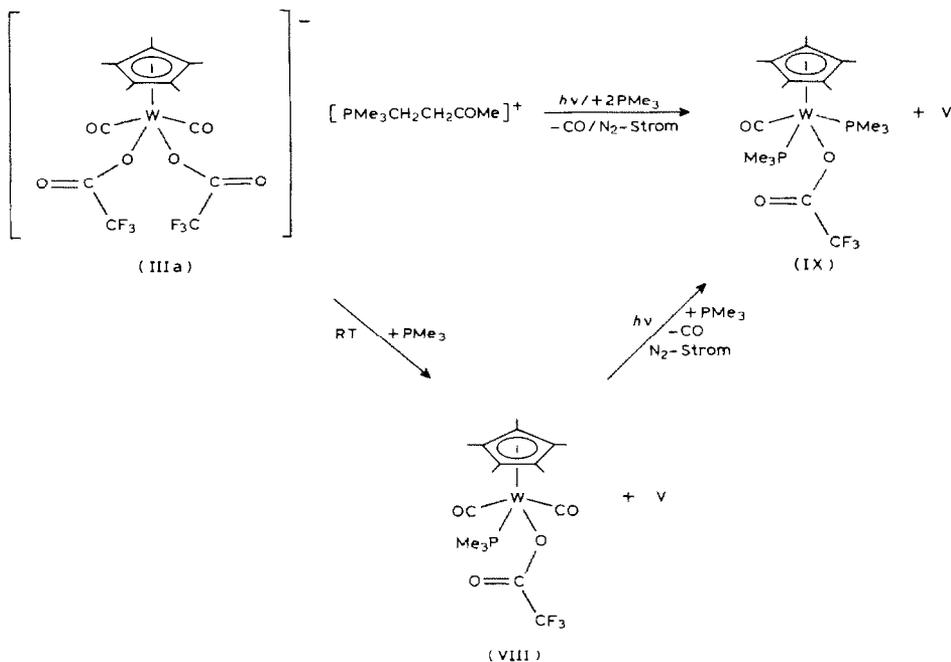
Umsetzung von $[C_5Me_5W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$ mit CO , PMe_3 , Et_3OBF_4 , $NOBF_4$ und NEt_4Br

Übergangsmetallcarbonyl-Komplexanionen sind oft vielseitig einsetzbare Zwischenprodukte in der metallorganischen Synthese [16]. Das Anion $[C_5Me_5W(CO)_2(CF_3COO)_2]^-$ von IIIa reagiert bereitwillig mit CO , PMe_3 , Et_3OBF_4 und $NOBF_4$, wobei in allen Fällen substituierte Trifluoroacetato-Komplexe gebildet werden.

(a) Thermische Umsetzung von IIIa mit CO

Eine Toluollösung von IIIa reagiert mit CO -Gas, wobei unter Substitution eines CF_3COO -Liganden die Neutralverbindung $C_5Me_5W(CO)_3(CF_3COO)$ (VII) entsteht, die sich säulenchromatographisch reinigen lässt. Der Komplex VII wird auch – analog wie das C_5H_5 -Derivat [6.17,18] – bei der Umsetzung von $C_5Me_5W(CO)_3Me$ mit CF_3COOH gebildet.





(b) *Thermische und photochemische Umsetzung von IIIa mit PMe₃*

Die thermische Umsetzung von IIIa mit PMe₃ in Lösung verläuft unter Substitution eines CF₃COO-Liganden und Bildung von C₅Me₅W(CO)₂(PMe₃)(CF₃COO) (VIII). Die photoinduzierte Umsetzung von IIIa mit überschüssigem PMe₃ hingegen führt zum Disubstitutionsprodukt C₅Me₅W(CO)(PMe₃)₂(CF₃COO) (IX). Die Verbindung IX ist auch durch die photoinduzierte Umsetzung von VIII mit PMe₃ zugänglich, wenn bei der Bestrahlung ein schwacher Stickstoffstrom durch die Reaktionslösung geleitet wird. Bisher sind nur die zu VIII und IX analogen Halogenokomplexe C₅H₅M(CO)₂(L)X (M = Mo, W; L = Phosphan; X = Cl, Br, I) [19–21] und C₅H₅M(CO)(PMe₃)₂Cl [22] bekannt, doch zeigen VIII und IX sehr ähnliche spektroskopische Eigenschaften (vgl. Tabellen 1 und 2).

Im IR-Spektrum von VIII erkennt man zwei gleich intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1930 und 1840 cm⁻¹, die auf *cis*-Isomerie hinweisen. Die drastische Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Absorption von IX nach niedriger Energie (1775 cm⁻¹) kommt durch eine starke W → CO-Rückbindung infolge der gestiegenen Elektronendichte am Metall zustande und ist für Bis-Trimethylphosphankomplexe typisch [23–25]. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden der CF₃COO-Liganden in VIII und IX (1708 bzw. 1700 cm⁻¹) weichen nur unwesentlich von denen der freien Säure CF₃COOH ab [12].

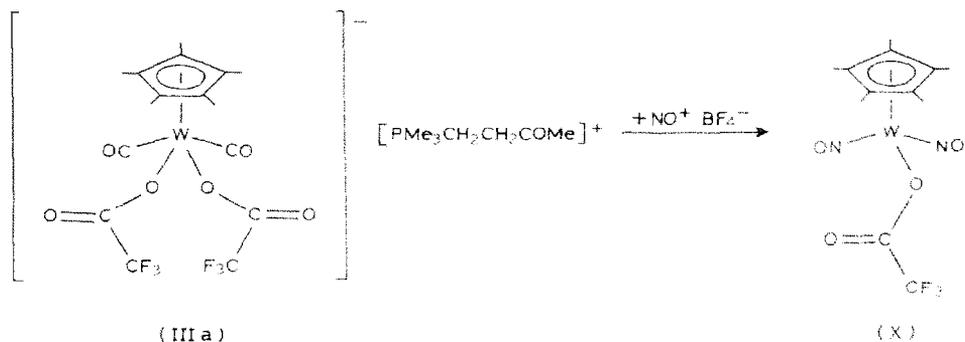
Der starke Elektronenschub der beiden PMe₃-Liganden in IX macht sich auch im ¹⁹F-NMR-Spektrum bemerkbar. Während für den Mono-Trimethylphosphankomplex VIII ein ¹⁹F-Signal bei 5.12 ppm gefunden wird, beobachtet man beim Bis-Trimethylphosphankomplex IX ein Signal bei höherem Feld (δ 4.86 ppm). Im ³¹P-NMR-Spektrum liefert VIII ein Signal bei δ -10.7 ppm mit einer ¹J(W,P)-Kopplung von 275.8 Hz. Da auch IX nur ein einziges ³¹P-Signal (δ -5.3 ppm; ¹J(W,P) 302.7 Hz) zeigt, ist davon auszugehen, dass die beiden PMe₃-Liganden

trans-Position zueinander einnehmen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen die für VIII und IX angenommenen Konfiguration (vgl. Tabellen 1 und 2). Die beiden CO-Liganden von VIII ergeben zwei Dubletts bei δ 256.1 ($^2J(\text{P,C})$ 21.5 Hz) und 244.2 ppm ($^2J(\text{P,C})$ 9.8 Hz) und müssen daher zueinander *cis*-ständig sein. Der CO-Ligand von IX tritt als Tripletts bei δ 271.1 ppm ($^2J(\text{P,C})$ 23.9 Hz) bei relativ niedrigem Feld in Erscheinung. Vermutlich wird bei der photoinduzierten Umsetzung von IIIa mit PMe_3 zunächst das *cis*-Isomere von VIII gebildet, das dann den zum PMe_3 -Liganden *trans*-ständigen CO-Liganden eliminiert und ein zweites PMe_3 koordiniert [vgl. 19]. Eine *cis/trans*-Umwandlung dieser "four-legged piano-stool" konfigurierten Komplexe [vgl. 26] wird infolge der sterischen Gegebenheiten in VIII und IX bei Raumtemperatur nicht beobachtet.

(c) *Thermische Umsetzung von IIIa mit NOBF_4*

NOBF_4 ist ein geeignetes Reagens, um CO-Liganden gegen das isoelektronische NO^+ auszutauschen [27]. Derartige Substitutionsreaktionen beschränken sich nicht nur auf Neutralkomplexe, sondern sind auch mit Metallanionen durchführbar. So reagiert z.B. $\text{W}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit NO^+ zu $\text{W}(\text{CO})_4(\text{NO})\text{X}$ [28].

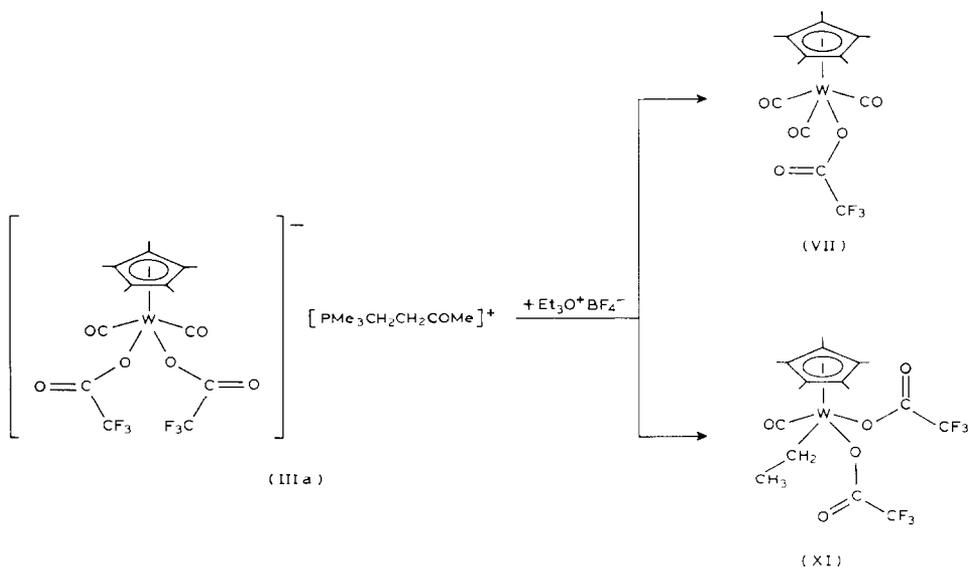
Bei der Zugabe von NOBF_4 zu IIIa in THF-Lösung bei -30°C tritt sofort eine stürmische Gasentwicklung ein und es entsteht der Neutralkomplex $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{NO})_2(\text{CF}_3\text{COO})$ (X), der sich durch Säulenchromatographie reinigen lässt. Mit ClNO verläuft die Reaktion unübersichtlicher: es entsteht eine noch nicht aufgeklärte, vermutlich mehrkernige Verbindung, die keine terminalen NO-Liganden enthält.



Der Dinitrosylkomplex X zeigt im IR-Spektrum (vgl. Tabellen 1 und 2) zwei charakteristische $\nu(\text{NO})$ -Banden bei 1690 und 1625 cm^{-1} [29]. Eine Absorption bei 1715 cm^{-1} wird dem CF_3COO -Liganden zugeschrieben, der sich im ^{13}C -NMR-Spektrum durch zwei Quartetts bei δ 114.3 ($^1J(\text{F,C})$ 290.0 Hz) und 160.7 ppm ($^2J(\text{F,C})$ 36.8 Hz) zu erkennen gibt.

(d) *Thermische Umsetzung von IIIa mit Et_3OBF_4*

Die Umsetzung von IIIa mit Et_3OBF_4 in CH_2Cl_2 führt zu zwei Produkten, die sich säulenchromatographisch bei -30°C trennen lassen. Mit Toluol/Ether (2/1) wird VII eluiert, mit THF eine sehr instabile Verbindung, deren spektroskopische Charakterisierung auf den 16-Elektronenkomplex $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Et}$ (XI) hinweist.



Im IR-Spektrum von XI wird die Absorption des terminalen CO-Liganden bei 2005 cm^{-1} gefunden. Die beiden CF_3COO -Liganden geben sich durch ein breites Signal bei 1695 cm^{-1} zu erkennen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei δ 4.59 und 5.05 ppm und beweist die *cis*-Ständigkeit der beiden CF_3COO -Liganden. Im 1H -NMR-Spektrum erkennt man den terminalen Ethylliganden am Aufspaltungsmuster und an der chemischen Verschiebung (vgl. Tabelle 1) der Signale. Infolge der leichten Zersetzlichkeit von XI konnte kein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgasatmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Perkin-Elmer 297, die NMR-Spektren mit einem FT-Multikern-NMR-Spektrometer JEOL FX 90Q, und die Massenspektren mit einem Gerät Varian MAT CH7 aufgenommen. Für die Photoreaktionen wurde ein Quecksilber-Mitteldruckbrenner Hanovia L 450 W verwendet. Die Ausgangsverbindungen $Cp'(CO)(L)W[(PMe_3)HCCHCOMe]$ ($Cp' = C_5H_5, C_5Me_5$; $L = CO, PMe_3$) wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt [1,2].

Darstellung von $[Cp'W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$

0.5 mmol $Cp'(CO)_2W[(PMe_3)HCCHCOMe]$ werden in 50 ml THF gelöst und bei $-30^\circ C$ solange mit CF_3COOH versetzt, bis IR-spektroskopisch kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen ist. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Der ölige, dunkelrote Rückstand erweist sich als reines $[Cp'W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$. Ausbeute: quantitativ.

Umsetzung von $C_5H_5(CO)(PMe_3)W[(PMe_3)HCCHCOMe]$ mit CF_3COOH

Es werden 250 mg (0.5 mmol) $C_5H_5(CO)(PMe_3)W[(PMe_3)HCCHCOMe]$ in ca. 50 ml THF gelöst und bei $-30^\circ C$ mit einigen Tropfen CF_3COOH versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen, der gelbe Rückstand wieder in wenig THF aufgenommen und über Kieselgel/Pentan chromatographiert. Der Trifluoressigsäurekomplex $C_5H_5W(CO)(PMe_3)(CF_3COO)(CF_3COOH)$ wird mit Methanol als gelbe Fraktion erhalten. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt das pulverige Produkt in reiner Form. Ausbeute: quantitativ.

Umsetzung von $[C_5Me_5W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$ mit CO

Eine Lösung aus 300 mg (0.4 mmol) $[C_5Me_5W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$ in ca. 50 ml Toluol wird bei $-30^\circ C$ mit CO-Gas umgesetzt. Nach 20 min Rühren und Erwärmen auf $20^\circ C$ wird die Lösung auf eine Chromatographiersäule aufgetragen. Mit Toluol/Ether (2/1) lässt sich $C_5Me_5W(CO)_3(CF_3COO)$ eluieren. Ausbeute: quantitativ.

Thermische Umsetzung von $[C_5Me_5W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$ mit PMe_3

Zu einer Lösung aus 250 mg (0.33 mmol) $[C_5Me_5W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$ in 50 ml Toluol werden 0.5 ml PMe_3 gegeben und bei Raumtemperatur 2 h lang gerührt. Anschliessend wird der Ansatz über Kieselgel/Pentan chromatographiert. Mit Toluol/Ether (5/1) wird $C_5Me_5W(CO)_2(PMe_3)(CF_3COO)$ als orange gefärbte Fraktion eluiert. Der Komplex fällt nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum in reiner Form an. Ausbeute: 170 mg (90%). Gef.: C. 35.88; H. 4.29. $C_{17}H_{24}F_3O_4PW$ ber.: C. 36.14; H. 4.43%.

Photoinduzierte Umsetzung von $[C_5Me_5W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$ mit PMe_3

300 mg (0.4 mmol) $[C_5Me_5W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$ werden in 50 ml Toluol gelöst, mit 0.75 ml PMe_3 versetzt und bei Raumtemperatur 3 h bestrahlt. Dabei wird ein schwacher N_2 -Strom durch die Lösung geleitet. Die Reaktionslösung wird anschliessend über Kieselgel/Pentan chromatographiert, wobei mit Toluol/Ether (5/1) wenig $C_5Me_5W(CO)_2(PMe_3)(CF_3COO)$, mit Ether $C_5Me_5W(CO)(PMe_3)_2(CF_3COO)$ als Hauptkomponente eluiert wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels fällt das Produkt in sauberer Form an. Ausbeute: 150 mg (61%).

Umsetzung von $[C_5Me_5W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$ mit $NOBF_4$

Zu einer Lösung aus 360 mg (0.48 mmol) $[C_5Me_5W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$ in 50 ml THF werden bei $-30^\circ C$ 1 mmol $NOBF_4$ zugegeben. Nachdem die Gasentwicklung abgeklungen ist, wird die Reaktionslösung über Kieselgel/Pentan chromatographiert. Mit Ether wird eine gelbgrüne Fraktion eluiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum verbleibt $C_5Me_5W(NO)_2(CF_3COO)$ als gelber Rückstand. Ausbeute: 140 mg (60%).

Umsetzung von $[C_5Me_5W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$ mit Et_3OBF_4

Eine Lösung aus 250 mg (0.33 mmol) $[C_5Me_5W(CO)_2(CF_3COO)_2][PMe_3CH_2CH_2COMe]$ in 50 ml CH_2Cl_2 wird unter Eisbadkühlung mit 0.5 mmol

Et_3OBF_4 versetzt und 4 h bei 0°C gerührt. Anschliessend wird bei -30°C über Kieselgel/Pentan chromatographiert, wobei mit Toluol/Ether (2/1) $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})$ als orange farbene Fraktion eluiert wird. Mit Ether wird der gelbe Komplex $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Et}$ von der Säule gewaschen, der nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum nur kurzfristig stabil ist. Ausbeuten: $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})$: 40 mg (23%); $\text{C}_5\text{Me}_5\text{W}(\text{CO})(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{Et}$: 40 mg (20%).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H.G. Alt und J.A. Schwärzle, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) C65.
- 2 H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 235.
- 3 H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 907.
- 4 W.C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.*, 48 (1983) 1.
- 5 (a) E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga und G. Oehme, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 854; (b) E. Kurras und U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 35; (c) E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Oehme und G. Engelhardt, *Z. Chem.*, 14 (1974) 160.
- 6 P.L. Watson und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2055.
- 7 H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 337.
- 8 W. Malisch, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 235.
- 9 M. Green, A.G. Orpen und I.D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 493.
- 10 H.G. Alt und G.S. Herrmann, unveröffentlicht.
- 11 A.R. Burkett, T.J. Meyer und D.G. Whitten, *J. Organomet. Chem.*, 67 (1974) 67.
- 12 G.B. Deacon und R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 227.
- 13 D.A. Palmer und R. van Eldik, *Chem. Rev.*, 83 (1983) 651.
- 14 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, U. Thewalt und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 165.
- 15 H.G. Alt, H.I. Hayen, H.-P. Klein und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 809.
- 16 R.B. King, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 417.
- 17 P.L. Watson und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2698.
- 18 A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. London*, (1962) 3653.
- 19 D.G. Alway und K.W. Barnett, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1533.
- 20 D.C. Beach und K.W. Barnett, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) C27.
- 21 F.R. Kreissl, W. Sieber und M. Wolfgruber, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1485.
- 22 H.G. Alt und J.A. Schwärzle, *J. Organomet. Chem.*, 162 (1978) 45.
- 23 H. Werner und B. Juthani, *J. Organomet. Chem.*, 129 (1977) 47.
- 24 H.F. Klein und H.H. Karsch, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 473.
- 25 H.F. Klein und H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2515.
- 26 P. Kubaček, R. Hoffmann und Z. Havlas, *Organometallics*, 1 (1982) 180.
- 27 K.G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, 14 (1975) 317.
- 28 C.G. Barraclough, J.A. Bowden, R. Colton und C.J. Commons, *Austr. J. Chem.*, 26 (1973) 241.
- 29 J.K. Hoyano, P. Legzdins und J.T. Malito, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1022.