

**UNERWARTETE FRAGMENTIERUNGS-, NITROSYLIERUNGS- UND
 HYDRIERUNGSREAKTIONEN BEI DER UMSETZUNG DER
 METALLACYCLISCHEN ALKENYLKETONKOMPLEXE
 $\text{Cp}'(\text{CO})_2\overline{\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]}$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) MIT NO,
 ClNO UND CF_3COOH**

HELMUT G. ALT* und HEIDI I. HAYEN

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

(Eingegangen den 9. Juni 1986)

Summary

The metallacyclic alkenylketone complexes $\text{Cp}'(\text{CO})_2\overline{\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]}$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (Ia), $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ (Ib)) react with NO, ClNO and CF_3COOH , forming unexpected complexes in all cases. Under fragmentation of the alkenylketone ligand Ia and NO yield the acetylene oxo complexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{Me}$ and $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{COMe}$. The oxygen for the oxo ligands derives from nitric oxide. The reaction of Ia and ClNO leads to elimination of the alkenylketone ligand, uptake of CO and formation of the known dimeric complex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ on the one hand, and to conversion of the η^2 -bonded alkenylketone ligand to an η^1 -bonded alkenyl ligand yielding $\text{C}_5\text{H}_5(\text{NO})_2\overline{\text{W}(\eta^1\text{-CH}=\text{CHCOMe})}$ on the other. The C_5Me_5 derivative Ib and ClNO, however, form exclusively the metallacyclic nitrosylchloro complex $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{NO})(\text{Cl})\overline{\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]}$. Complexes Ia and Ib react with CF_3COOH and give $\text{Cp}'(\text{CO})(\text{CF}_3\text{OO})_2\overline{\text{W}(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{COMe})}$. In this reaction the alkenyl double bond of Ia and Ib is hydrogenated and one CO ligand is substituted by two CF_3COO groups that occupy *trans* positions in a tetragonal pyramid.

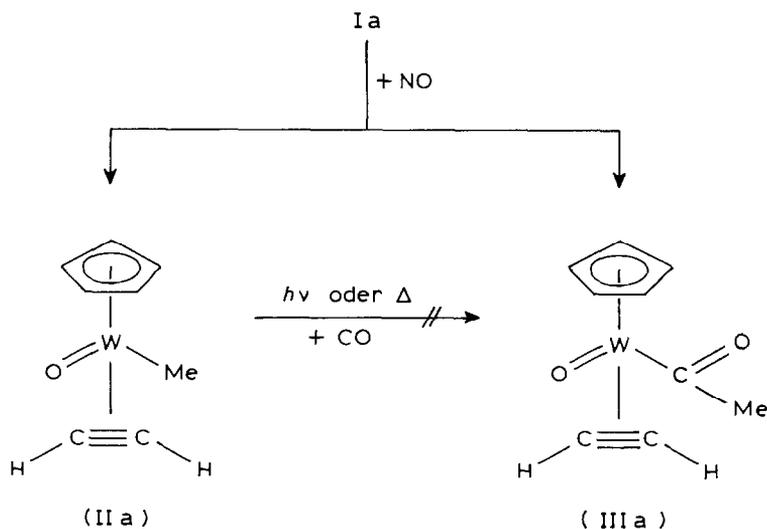
Zusammenfassung

Die metallacyclischen Alkenylketonkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\overline{\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]}$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (Ia), $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ (Ib)) reagieren mit NO, ClNO und CF_3COOH , wobei in allen Fällen unerwartete Komplexverbindungen entstehen. Mit NO bildet Ia unter Fragmentierung des Alkenylketonliganden die Acetylen-Oxokomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{O})\text{-}(\text{C}_2\text{H}_2)\text{Me}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{COMe}$; der Sauerstoff des Oxoliganden stammt aus dem Stickstoffmonoxid. Die Umsetzung von Ia mit ClNO führt einerseits unter Abspaltung des Alkenylketonliganden und Aufnahme von CO zum bekannten dimeren Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$, andererseits unter Umwandlung des η^2 -gebundenen Alkenylketonliganden in einen η^1 -gebundenen Alkenylliganden zu

Ergebnisse und Diskussion

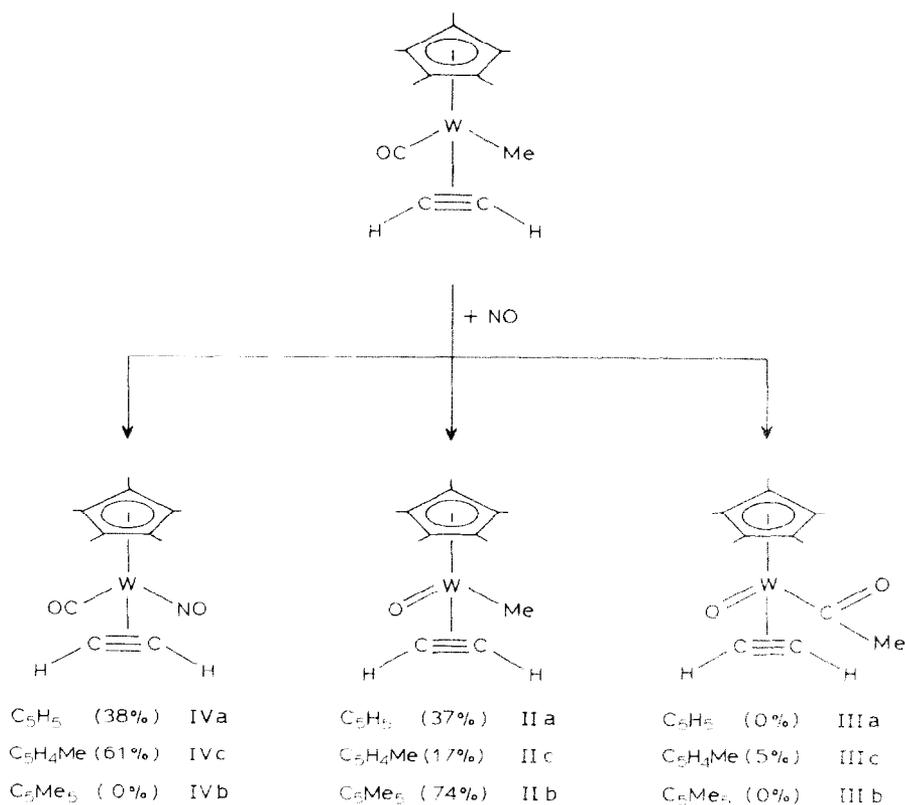
Umsetzung von $Cp'(CO)_2W[HC=CHC(O)Me]$ mit NO in Lösung

Der Alkenylketonkomplex Ia reagiert in Toluollösung bei $-30^\circ C$ augenblicklich mit NO. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich durch Säulenchromatographie die Oxokomplexe $C_5H_5W(O)(C_2H_2)Me$ (IIa) und $C_5H_5W(O)(C_2H_2)COMe$ (IIIa) isolieren:



Die Insertion eines CO-Moleküls in die Wolfram-Methylbindung von IIa zur Darstellung von IIIa gelingt weder thermisch noch photochemisch. Die Umsetzung von Ia mit NO, über die wir bereits früher berichtet hatten [4], ist ungewöhnlich, weil Stickstoffmonoxid nicht als intakter Komplexligand in den Produkten IIa und IIIa auftaucht – so wie dies bei der Umsetzung der zu Ia analogen Phenylderivate $C_5H_5(CO)_2M[PhC=CHC(O)Me]$ ($M = Mo, W$) mit NO, die zu $C_5H_5(NO)(NO_2)-M[PhC=CHC(O)Me]$ führt, beobachtet wird [5] – sondern nur seinen Sauerstoff in Form eines Oxoliganden zur Verfügung stellt. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch unklar. Es ist denkbar, dass NO über einen unbeständigen Hyponitrito-Zwischenkomplex zunächst zu N_2O und dem Oxoliganden reagiert. Distickstoffmonoxid kann seinerseits als Sauerstoffquelle dienen [6,7]. Dies beweist die Umsetzung von Ia und N_2O , die ebenfalls IIa liefert. Bei der Umsetzung von Ib mit NO konnten keine einheitlichen Reaktionsprodukte isoliert werden.

Zur Darstellung von IIa eignet sich auch die Umsetzung des Acetylenkomplexes $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)Me$ mit NO in Toluollösung, wobei allerdings die Bildung des Alkin-Nitrosylkomplexes $C_5H_5W(CO)(C_2H_2)NO$ (IVa) [8] in den Vordergrund tritt. Das C_5H_4Me -Derivat $C_5H_4MeW(CO)(C_2H_2)Me$ bildet mit NO neben $C_5H_4MeW(CO)(C_2H_2)NO$ (IVc) als Hauptprodukt die Oxokomplexe IIc und IIIc. $C_5Me_5W(CO)(C_2H_2)Me$ hingegen ergibt mit NO nur IIb in guten Ausbeuten (74%).



Diese Oxidationsreaktion mit Stickstoffmonoxid stellt somit eine weitere Variante zur Darstellung von Übergangsmetall-Oxokomplexen dar, wenn thermische oder photoinduzierte Oxidationsreaktionen von Übergangsmetall-Carbonylkomplexen mit Sauerstoff [9] oder Wasserstoffperoxid [10] bzw. die Hydrolyse von Übergangsmetall-Alkylkomplexen [11] nicht attraktiv sind.

Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe

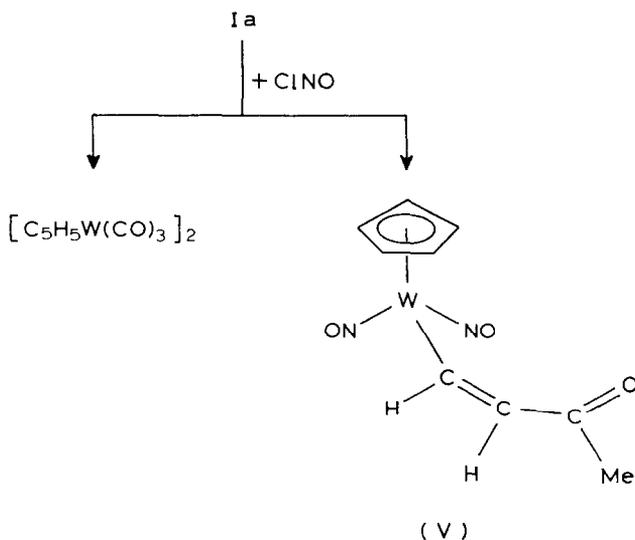
In den IR-Spektren der Komplexe IIa-c und IIIa (vgl. Tabelle 1) fehlt die charakteristische Absorption terminaler CO-Liganden. Dafür wird im KBr-Spektrum eine intensive Bande bei 940 cm^{-1} beobachtet, die der $\text{W}=\text{O}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorptionen lassen sich bei 1580 bis 1630 cm^{-1} erkennen. Ähnliche Werte werden auch von den Oxokomplexen $\text{W}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$) [12] und $\text{Re}(\text{O})(\text{alkin})_2\text{I}$ [13] berichtet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IIa-c fällt die grosse Tieffeldverschiebung der Protonen des terminalen Methylgruppen auf, die auf eine Positivierung des Zentralmetalls durch den Oxoliganden – und somit auf eine stärkere Entschirmung der Methylprotonen – zurückzuführen ist. Da der Oxoligand zusätzlich Elektronen durch π -Donorwirkung an das Metall abzugeben vermag [12], kann er formal als Dreielektronenligand eingestuft werden. Den Alkinliganden in den Komplexen $\text{W}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$) wird formal Dreielektronencharakter zugeschrieben, wobei diese Annahme auf der chemischen Verschiebung der C_2H_5 -Resonanzsignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beruht [12] (Vierelektronenligand: 12–14 ppm; Zweielektronenligand:

7–8 ppm). Wendet man diesen Formalismus auf die Oxokomplexe IIa–c und IIIa an, so sprechen die chemischen Verschiebungen der Acetylen-Protonensignale und Kohlenstoffsignale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (vgl. Tabellen 1 und 2) bei ca. 10 bzw. 150 ppm für einen Dreielektronenligand-Charakter des Acetylens. Während aber in den Oxokomplexen $\text{W}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ die Alkinliganden eine relativ niedrige Rotationsbarriere um die Metall–Alkin-Bindungsachse (ΔG^\ddagger 66.4 kJ mol $^{-1}$ für $\text{W}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$ [12]) aufweisen, verändern sich die C_2H_2 -Signale der Komplexe IIa–c und IIIa beim Aufheizen der Proben auf 130°C (unter Druck) in Toluol- d_8 nicht. Es darf daher auf einen hohen Metallacyclopropen-Charakter der Verbindungen IIa–c und IIIa geschlossen werden.

Die Reaktion des Mo-Derivats $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}[\overline{\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}}]$ mit NO in Lösung führt zu undefinierten Produkten.

Umsetzung von $\text{Cp}'(\text{CO})_2\overline{\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]}$ mit ClNO in Lösung

Die Umsetzung von Ia mit ClNO in Methylenchlorid verläuft unter Bildung der beiden Produkte $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{NO})_2\overline{\text{W}(\eta^1\text{-CH}=\text{CHCOMe})}$ (V), die sich säulenchromatographisch voneinander trennen lassen.



Als Nebenprodukte können der Acetylen-Oxokomplex IIa und der Metallacyclus $\text{C}_5\text{H}_5(\text{NO})(\text{Cl})\overline{\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]}$ (VIa) identifiziert werden. Letzterer kann auch bei der Reaktion des Acetylkomplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{COMe}$ mit ClNO erhalten werden [14]. Das C_5Me_5 -Derivat Ib hingegen reagiert mit ClNO ausschliesslich zum Nitrosyl-Chlorokomplex $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{NO})(\text{Cl})\overline{\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]}$ (VIb); diese Reaktion entspricht der Erwartung (vgl. [15]).

Bei der Reaktion von Ia mit ClNO geht die Koordination der beiden Nitrosylgruppen an das Metall mit einer Eliminierung der terminalen Carbonylliganden und einer Öffnung der Metall–Ketonsauerstoff-Bindung einher. Der η^2 -gebundene Alkenylketonligand von Ia wird somit in V zum η^1 -gebundenen Alkenylliganden umfunktioniert. Der Verbleib des Chlors bei dieser Reaktion liess sich nicht klären. Die Annahme, dass sich der Alkenylketonligand bei der teilweisen Ablösung vom Metall – wobei unter CO-Aufnahme $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ gebildet wird – durch einen

TABELLE 1

IR- UND $^1\text{H-NMR}$ -SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE: II-X (br = breit, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplett, dd = Doppeldublett)

Komplex	IR ν		$^1\text{H-NMR}^a$		$\delta(\text{Me})$	
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{NO})$	$\delta(\eta^5\text{-Ar})$		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{W}(\text{O}i\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Me}$ [4] (IIa)	—	1585	—	6,07	$\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$ [J(HH)] [J(WH)]	$\delta(\text{Me})$ [J(WH)]
$\text{C}_2\text{Me}_2\text{W}(\text{O}i\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Me}$ (IIb)	—	1615	—	1,86	10,35(d,qp) / 8,9(d) [0,5] [9,7/7,0] 9,82(d,qp) / 9,16(d) [0,6] [9,3 / 6,8]	1,71(d) / [8,2] 1,23(d) / [7,6]
$\text{C}_3\text{H}_4\text{MeW}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Me}$ (IIc)	—	1580	—	5,62(m), 5,64(m) 6,06(m), 6,08(m) 2,0	10,33(d,qp) / 9,05(d) [0,6] [9,4/7,3]	1,62(d) / [8,7]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{W}(\text{O}i\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COMe}$ [4] (IIIa)	1630br	—	—	6,10	10,38(d), 8,80(d) [0,5] [6,8/6,6]	2,75
$\text{C}_2\text{H}_5\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NO}$ [8] (IVa)	1985	1723	1605	5,88	8,47/7,84 [7,3/9,2]	—
$\text{C}_3\text{H}_4\text{MeW}(\text{CO})(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NO}$ (IVc)	1975	1715	1595	5,56(m), 5,67(m) 5,70(m), 6,00(m) 1,86	8,41/7,95 [7,8/9,1]	—

$C_3H_5(NO)_2W(\eta^1-CH=CHCOMe)$ (V)	1605	-	1780, 1625	6.23	7.80(d)/5.12(d) [6.1]	1.90
$C_3H_5(NO)(Cl)W[HC=CHC(O)Me]$ [15] (VIa)	1545	-	1635	5.89	10.47(d)/7.64(d) [8.4] {8.8}	2.54
$C_3Me_5(NO)(Cl)W[HC=CHC(O)Me]$ (VIb)	1545	-	1615	1.87	10.15(d)/7.53(d) [8.8]	2.47
$C_3H_5(CO)(CF_3COO)_2W(\eta^1-CH_2CH_2COMe)$ (VIIa) (<i>trans</i>)	1990, 1620 1712	-	-	5.92	CH ₂ : 3.90(t)/1.82(t) [6.9]	2.73
$C_3Me_5(CO)(CF_3COO)_2W(\eta^1-CH_2CH_2COMe)$ (VIIb) (<i>trans</i>)	1975, 1620 1717	-	-	1.88	CH ₂ : 3.75(t)/1.67(t) [6.3]	2.60
$C_3Me_5(CO)(Cl)_2W(\eta^1-CH_2CH_2COMe)$ (VIII) (<i>trans</i>)	1930, 1620	-	-	1.93	CH ₂ : 3.85(t)/2.02(t) [6.3]	2.50
$C_3Me_5(CO)(CF_3COO)_2WCOCH_2CH_2COMe$ (IX)	2020, 1645 1705, 1695 1570	-	-	2.28	CH ₂ : 2.96(2dd) 3.16(2dd) 3.57(2dd)	2.16
$C_3Me_5(CO)(CF_3COO)_2W(\eta^1-CH_2CH_2COMe)$ (X) (<i>cis</i>)	1940, 1617 1710, 1690	-	-	1.97	3.70(2dd) CH ₂ : 3.56(t)/2.30(t) [8.9]	2.54

^a In THF (cm⁻¹), ^b In Aceton-*d*₆ (ppm), bei -20°C, *J* in Hz, ^ε ⁴*J*(HH) 1.3 Hz.

TABELLE 2
 ^{13}C UND ^{19}F -NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE II-X

Komplex	^{13}C -NMR ^a		$\delta(\text{CO})$	^{19}F -NMR ^b	
	$\delta(\text{CF}_2\text{-Ad})$ [J(CH)]	$\delta(\text{CC})$ [J(CH)] [J(WC)]		$\delta(\text{CC})$ [J(CH)] [J(WC)]	$\delta(\text{Me})$ [J(CH)] [J(WC)]
$\text{C}_3\text{H}_5\text{W}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Me}$ [4] (IIa)	105.3 [178.6]	152.6/148.4 [203.4/204.3]		2.3 [127.4] [89.7]	
$\text{C}_3\text{Me}_2\text{W}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Me}$ (IIb)	112.3 10.2 [127.9]	160.2/155.8 [199.2/200.2]	-	9.9 [128.4] [89.7]	
$\text{C}_3\text{H}_4\text{MeW}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Me}$ (IIc)	102.3/104.8 105.1/105.2 122.8	155.4/150.2 [198.3/209.4] [39.1/50.8]	-	3.4 [126.5] [89.7]	
$\text{C}_3\text{H}_4\text{W}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{COMe})$ [4] (IIIa)	13.8 [128.5] 105.9 [180.3]	144.0/139.3 [214.5/213.7]	261.4	52.1 [127.3]	
$\text{C}_3\text{H}_4\text{W}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{ONO})$ [8] (IVa)	97.4 [179.7]	105.9/97.8 [222.8/229.5] [51.3/32.4]	218.0		
$\text{C}_3\text{H}_4\text{MeW}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NO})$ (IVc)	94.5/95.2 96.4/117.5 13.2 [128.2]	108.7/100.5 [223.1/228.2] [51.3/23.9]	218.4		

$C_5H_5W(NO)_2(\eta^1-CH=CHCOMe)$ (V)	105.7 [182.6]	175.5	148.4/92.5 [170.9/165.0]	30.3 [127.9]
$C_5H_5(NO)(Cl)W[HC=CHC(O)Me]$ [15] (VIa)	102.8 [182.1]	212.0	237.4/135.2 [151.3/166.2]	26.4 [129.1]
$C_5Me_5(NO)(Cl)W[HC=CHC(O)Me]$ (VIb)	111.5 9.5 [129.0]	209.3	243.1/133.8 [148.7/165.8]	26.4 [128.2]
$C_5H_5(CO)(CF_3COO)_2W(\eta^1-CH_2CH_2COMe)$ (VIIa) (<i>trans</i>)	100.2 [186.3]	242.0, 226.5 161.4 [q] ^c	60.0/49.7 [133.3/126.6] {34.2}	27.7 [129.9] 5.01
$C_5Me_5(CO)(CF_3COO)_2W(\eta^1-CH_2CH_2COMe)$ (VIIb) (<i>trans</i>)	109.2 9.9 [129.1]	232.0, 240.5 161.7 [q] ^d	52.7/51.0 [132.3/126.5] {34.2}	27.8 [129.1] 5.05
$C_5Me_5(CO)(Cl)W(\eta^1-CH_2CH_2COMe)$ (VIII) (<i>trans</i>)	107.0 10.8 [128.9]	239.4, 238.1	58.7/52.8 [130.3/121.1]	30.2 [129.8]
$C_5Me_5(CO)(CF_3COO)_2W(\eta^2-COCH_2CH_2COMe)$ (IX)	109.0 10.7 [129.0]	208.2, 206.0 278.7 ^e	39.6/34.4 [127.9/132.8]	29.1 [127.9] 4.80, 5.22
$C_5Me_5(CO)(CF_3COO)_2W(\eta^1-CH_2CH_2COMe)$ (X) (<i>cis</i>)	110.2 9.8 [128.9]	160.5 [q]/160.7 [q] ^f 239.8, 229.7 161.4 [q]	49.9/49.5 [120.1/116.2]	30.3 [129.8] 4.34, 4.94

^a In Aceton-*d*₆ (ppm), bei -20°C, *J* in Hz. ^b In Aceton-*d*₆ (ppm), bei -20°C, rel. CF₃COOH in D₂O. ^c ²*J*(FC) 37.6, δ (CF₃) 114.3 ppm [q], [¹*J*(FC) 288.9], ^d ²*J*(FC) 37.1, δ (CF₃) 117.9 ppm [q], [¹*J*(FC) 253.9], ^e ¹*J*(WC) 66.4, ^f ²*J*(FC) 38.1, δ (CF₃) 114.6 [q]/114.8 [q], [¹*J*(FC) 290.0].

Chlorsubstituenten stabilisiert, liess sich durch gaschromatographische und ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösungen nicht bestätigen. Vermutlich wird der eliminierte Alkenylketonrest zu schwer löslichen Produkten oligomerisiert oder polymerisiert.

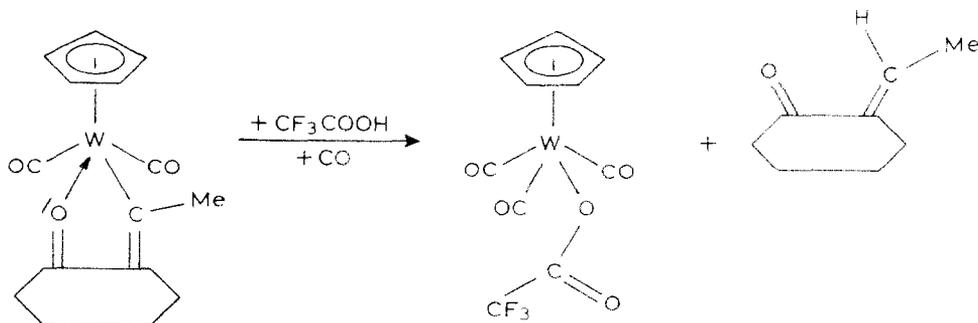
Die hohe thermische Beständigkeit von V (Zers. 171°C) gegen α - oder β -Wasserstoff-Eliminierung des Alkenylliganden [16] scheint auf der festen Bindung der Nitrosylliganden am Metall zu beruhen, so wie dies auch bei anderen Dinitrosyl-Alkylverbindungen beobachtet wird [17]. Aber auch ein ausbleibender "ring-slippage"-Mechanismus ($\eta^5 \rightarrow \eta^3$) des Cyclopentadienylliganden in V könnte für die hohe Stabilität verantwortlich sein. Aufgrund dieser beiden Effekte gelingt es wahrscheinlich auch nicht durch thermisch oder photochemisch induzierte Insertion von Alkinen $\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2$ ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}$) in die W-H-Bindung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{NO})_2\text{H}$ Dinitrosyl-Alkenylkomplexe des Typs $\text{C}_5\text{H}_5(\text{NO})_2\text{W}(\eta^1\text{-CR}^1=\text{CR}^2\text{H})$ darzustellen [18]. Derartige Einschleibsreaktionen sind bei Carbonyl-Hydridokomplexen hingegen sehr oft möglich [19].

Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe

Im IR-Spektrum von V in Tetrahydrofuran (vgl. Tabelle 1) beobachtet man zwei scharfe Absorptionen bei 1780 und 1625 cm^{-1} , die für Dinitrosylkomplexe charakteristisch sind. Die Lage der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei 1605 cm^{-1} , die gegenüber der in Ia zu höheren Wellenzahlen verschoben ist, lässt erkennen, dass der Ketonsauerstoff nicht mehr mit dem Metall in Wechselwirkung tritt. Die chemischen Verschiebungen der Olefinprotonensignale im ^1H -NMR-Spektrum, die zu je einem Dublett aufgespalten sind ($^3J(\text{H},\text{H})$ 6.1 Hz), werden bei 7.80 und 5.12 ppm gefunden und liegen in einem ähnlichen Bereich, der für die entsprechenden Signale des Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}(\eta^1\text{-CH}=\text{CHCOMe})$ angegeben wird [20]. Allerdings muss in V aufgrund der $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplung von 6.1 Hz auf eine *cis*-Anordnung der beiden olefinischen Protonen geschlossen werden, während in der Eisenverbindung eine $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplung von 16.4 Hz auf *trans*-ständige Olefinprotonen hinweist.

Umsetzung von $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ mit CF_3COOH in Lösung

Trifluoressigsäure eignet sich gut zur Spaltung von Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindungen: so wird der Alkenylketonligand des zu Ia ähnlichen Metallacyclus $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}]$ mit CF_3COOH in Gegenwart von CO glatt als 2-Ethylidencyclohexanon vom Metall abgelöst [21].



Einen unerwarteten Reaktionsverlauf haben wir nun bei der Umsetzung von Ia bzw. Ib mit CF_3COOH beobachtet, bei der als Hauptprodukte $\text{Cp}'(\text{CO})(\text{CF}_3\text{COO})_2$ -

$W(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{COMe})$ (VIIa, bzw. VIIb) und $C_5Me_5(CO)(CF_3COO)_2\overline{W}[\eta^2\text{-CO-CH}_2\text{CH}_2\text{COMe}]$ (IX) gebildet werden.

Bei dieser Reaktion wird ein CO-Ligand von Ia bzw. Ib durch zwei CF_3COO -Liganden ersetzt, wobei gleichzeitig die olefinische Doppelbindung des Alkenylketonliganden hydriert wird. Experimente mit CF_3COOD bestätigen, dass der dazu benötigte Wasserstoff aus der Trifluoressigsäure stammt. Der η^2 -Acylkomplex IX konnte nur mit Ib als Ausgangsmaterial erhalten werden, wenn bestimmte Reaktionsbedingungen eingehalten wurden (tropfenweise, langsame Zugabe von CF_3COOH zu einer Lösung von Ib bei 0°C).

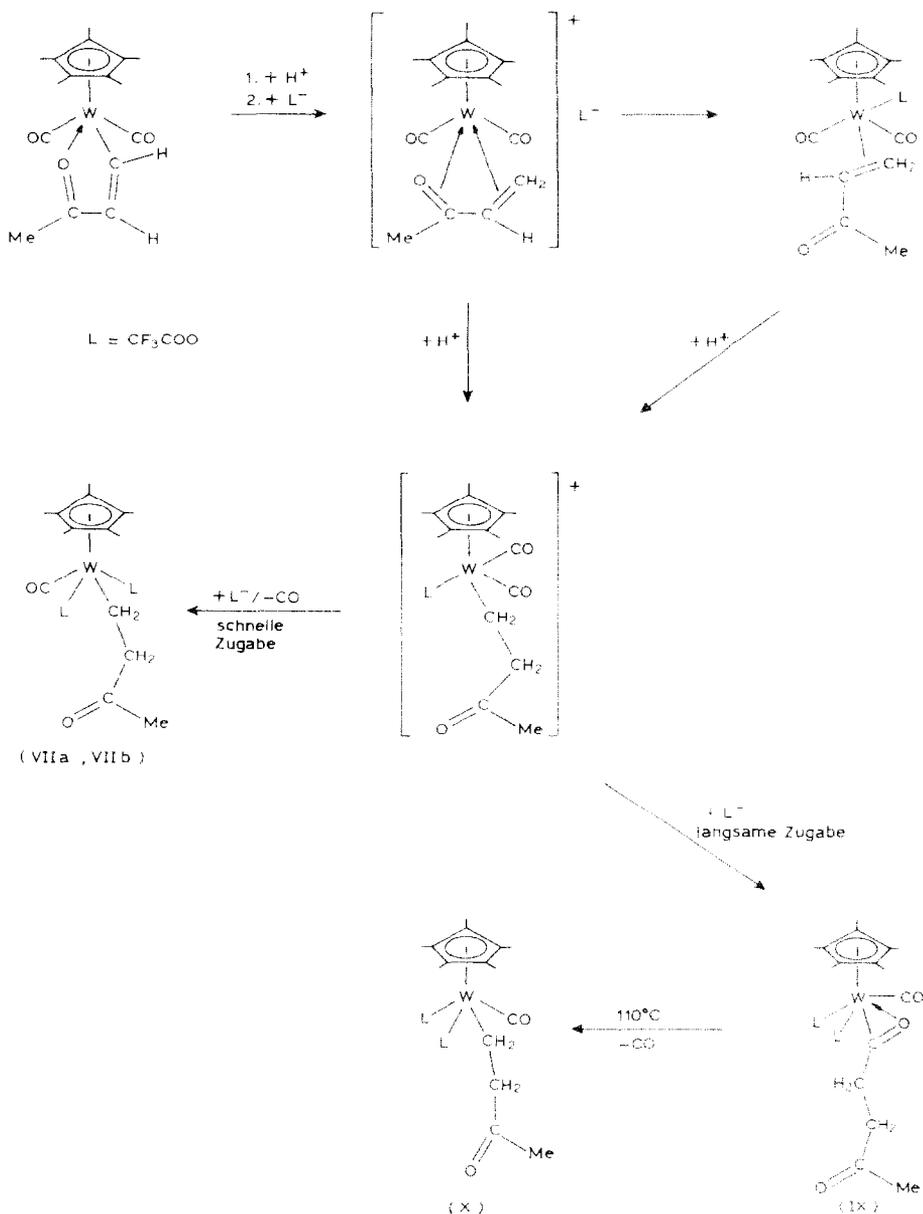
Die CF_3COO -Liganden in VIIb lassen sich durch HCl-Gas glatt gegen Cl-Liganden austauschen, so dass der Komplex $C_5Me_5(CO)(Cl)_2W(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{COMe})$ (VIIIb) entsteht. Metallacyclen vom Typ I mit Methyl- oder Phenylsubstituenten an C_α oder C_β des Alkenylketonliganden ergeben keine derartigen Reaktionsprodukte.

Wir nehmen an, dass bei der Reaktion von Ia bzw. Ib mit CF_3COOH der erste Schritt in einer Protonierung der Ketofunktion der Ausgangsverbindung besteht. Durch Wasserstofftransfer auf C_α bildet sich ein kationischer Alkenylketonkomplex, der stabil ist, wenn das Gegenion L^- einen schlechten Komplexliganden darstellt. Für $L^- = BF_4^-$ konnten entsprechende salzartige Alkenylketonkomplexe isoliert und charakterisiert werden [22]. Im Falle von $L^- = CF_3COO^-$ erfolgt jedoch Koordination des Anions an das Metall und Bildung eines neutralen η^2 -Olefin-komplexes, der durch erneute Protonierung in das Kation $[Cp'(CO)_2(L)W\text{-}(CH_2CH_2COMe)]^+$ übergeht, das dann durch Anlagerung von L^- die Neutralkomplexe VIIa, VIIb bzw. IX liefert (siehe Schema 1).

Nach einem ähnlichen Schema dürfte auch die säureinduzierte Umwandlung der ylidischen Metallacyclopropankomplexe $Cp'(CO)_2\overline{W}[(PMe_3)HCCHCOMe]$ mit CF_3COOH zu $[Cp'W(CO)_2(CF_3COO)_2]^- [PMe_3CH_2CH_2COMe]^+$ [23], die Reaktion der Carbinkomplexe $C_5H_5(CO)_2WCR$ ($R = Me, MeC_6H_4$) mit HCl [24] zu $C_5H_5(CO)(Cl)_2W(\eta^2\text{-COCH}_2R)$ und die Umsetzung von $C_5H_5[P(OMe)_3]_2Mo\text{-}(CCH_2^tBu)$ mit CF_3COOH [25], die zu $C_5H_5[P(OMe)_3]_2Mo(CF_3COO)(CF_3COOH)$ führt, ablaufen. Da der CO-Ligand und der Alkylketonligand im Endprodukt X *cis*-Position zueinander einnehmen, erfolgt offenbar die thermische Umwandlung von IX in X durch Eliminierung des terminalen CO-Liganden, der sich dann eine Alkylwanderung an das Metall anschliesst.

Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe

Die tetragonal-pyramidale Struktur von VIIa bzw. VIIb ergibt sich aus den IR- und NMR-spektroskopischen Befunden. Im IR-Spektrum findet man für den terminalen Carbonylliganden eine Bande bei 1990 bzw. 1975 cm^{-1} . Die beiden zueinander *trans*-ständigen CF_3COO -Liganden geben sich durch eine breite $\nu(CO)$ -Bande bei 1720 cm^{-1} zu erkennen, deren Lage von derjenigen der freien CF_3COOH nicht abweicht [26]. Die $\nu(C=O)$ -Bande der Ketogruppe des Alkyliganden in VIIa bzw. VIIb liegt mit 1620 cm^{-1} so hoch, dass eine Wechselwirkung mit dem Metall ausgeschlossen wird. Im ^{19}F -NMR-Spektrum findet man nur ein einziges Signal bei 5.01 bzw. 5.05 ppm (bezogen auf CF_3COOH in D_2O), so wie dies von zwei zueinander *trans*-ständigen CF_3COO -Liganden erwartet wird. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird folglich nur ein Quadruplettsignal (δ 114.3 ppm; $^1J(F,C)$ 288.9 Hz bzw. 117.9 ppm; $^1J(F,C)$ 253.8 Hz) für die beiden CF_3 -Gruppen und ein Quadruplettsignal (δ 161.4 ppm; $^2J(F,C)$ 37.6 Hz bzw. 161.7 ppm und $^2J(F,C)$ 37.1 Hz) für



SCHEMA 1

die beiden CO-Gruppen registriert. Im 1H -NMR-Spektrum beobachtet man für die beiden CH_2 -Gruppen des Alkyl liganden jeweils Triplettsignale bei δ 3.90 und 1.82 bzw. 3.75 und 1.67 ppm mit einer $^3J(H,H)$ -Kopplung von 6.1 bzw. 6.3 Hz. Das stärker abgeschirmte Signal wird jeweils den Protonen zugeschrieben, die an C_{α} gebunden sind.

Die Struktur des η^2 -Acylkomplexes IX ist ebenfalls spektroskopisch eindeutig bestimmbar. Im IR-Spektrum findet man bei 2020 cm^{-1} die Absorption für den

terminalen CO-Liganden. Die beiden Ketogruppen geben sich durch Banden bei 1645 und 1570 cm^{-1} zu erkennen, wobei die zweite Bande aufgrund ihrer niedrigen Lage auf eine verringerte Elektronendichte in der Ketofunktion hinweist. Aus den ^{13}C -NMR-spektroskopischen Befunden wird ersichtlich, dass es sich dabei um die α -ständige $\text{C}=\text{O}$ -Gruppierung handelt, die η^2 -gebunden vorliegen dürfte. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die beiden CH_2 -Gruppen des Acylliganden – infolge des Chiralitätszentrums am Metall – als ABXY-Spinsystem. Die vier magnetisch nicht äquivalenten Wasserstoffatome zeigen jeweils zwei Doppeldubletts bei 2.96, 3.16, 3.57 und 3.70 ppm. Das ^{19}F -NMR-Spektrum liefert erwartungsgemäss zwei gleich intensive Signale bei 4.78 und 5.22 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden für die beiden magnetisch unterschiedlichen CF_3COO -Liganden zwei Quadruplettsignale bei δ 114.6 und 114.8 ppm ($^1J(\text{F},\text{C})$ 290.0 Hz) bzw. 160.5 und 160.7 ppm ($^2J(\text{F},\text{C})$ 38.1 Hz) beobachtet. Das stark entschirmte Signal bei 278.8 ppm wird aufgrund seiner $J(\text{W},\text{C})$ -Kopplung von 66.4 Hz dem an das Metall gebundenen Keton-Kohlenstoffatom zugeschrieben. Die Komplexe VIII und X sind durch ihre IR- und NMR-Daten ebenfalls eindeutig charakterisiert (vgl. Tabellen 1 und 2).

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas-Atmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die IR-Lösungsspektren wurden mit einem Spektrometer Perkin–Elmer 297, die Feststoff-Spektren mit einem Beckman Spektrometer IR 4240 aufgenommen. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen stand ein FT-Multikern-NMR-Spektrometer JEOL FX 90Q zur Verfügung. Die charakteristischen IR- und NMR-Daten der neu dargestellten Verbindungen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt. Die Ausgangsverbindungen $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ (Ia, Ib) wurden nach bekannten Vorschriften [1,27] dargestellt.

Umsetzung von Ia mit NO

0.24 g (0.64 mmol) Ia werden in 20 ml Toluol gelöst, die Lösung auf -78°C gekühlt und dann mit NO-Gas zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung färbt sich sofort von dunkelrot nach orange. Bei der anschliessenden Säulenchromatographie über Kieselgel/Pentan bei Raumtemperatur wird mit Ether der gelb gefärbte Oxokomplex IIa und mit Tetrahydrofuran die orange gefärbte Verbindung IIIa eluiert. Beide Lösungen werden im Hochvakuum jeweils zur Trockene gebracht. $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Me}$: Fp. $77\text{--}80^\circ\text{C}$ (unter Argon). Ausbeute 0.05 g (25%). $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{OW}$, $m/z = 306$ (bez. auf ^{184}W). $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COMe}$: bei RT ölig. Ausbeute 0.10 g (45%). $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{W}$: MS: $m/z = 334$ (bez. auf ^{184}W).

Umsetzung von Ia mit ClNO

Zu einer Lösung von 0.21 g (0.57 mmol) Ia in 50 ml CH_2Cl_2 wird bei -30°C die doppelt molare Menge ClNO in CH_2Cl_2 zugetropft. Die Reaktionslösung wird anschliessend über Kieselgel/Pentan bei Raumtemperatur chromatographiert. Dabei lässt sich zuerst mit Toluol der dimere Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_3]_2$ (Ausbeute 24%), dann mit Toluol/Ether (5/1) v eluieren. Beide Fraktionen werden im Hochvakuum zur Trockene gebracht. Der Rückstand mit v wird mit ca. 3 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und die Lösung in 200 ml Pentan eingetropft. Der gelbe Niederschlag

wird nach dem Abgiessen der Lösung im Hochvakuum getrocknet. $C_5H_5-(NO)_2W(\eta^1-CH=CHCOMe)$: Zers. $171^\circ C$ (unter Argon). Ausbeute 0.06 g (28%). Gef.: C, 30.00; H, 2.64; N, 6.84. $C_9H_{10}O_3N_2W$: MS: m/z 414 (bez. auf ^{184}W) ber.: C, 28.59; H, 2.66; N, 7.41%.

Umsetzung von Ia und Ib mit CF_3COOH bei $-30^\circ C$

Eine Lösung von 0.5 mmol Ia bzw. Ib in 50 ml Toluol wird auf $-30^\circ C$ gekühlt und 0.2 ml CF_3COOH zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot. Durch Säulenchromatographie über Kieselgel/Pentan lässt sich mit Ether VIIa bzw. VIIB isolieren. Zur Feinreinigung kann VIIa bzw. VIIB aus wenig Toluol umkristallisiert werden. $C_5H_5(CO)(CF_3COO)_2W(\eta^1-CH_2CH_2COMe)$: Fp. $101^\circ C$ (unter Argon). Ausbeute 0.16 g (54%). Gef.: C, 29.81; H, 2.21. $C_{14}H_{12}F_6O_6W$: MS: $m/z = 574$ (bez. auf ^{184}W) ber.: C, 29.29; H, 2.11%.

$C_5Me_5(CO)(CF_3(COO))_2W(\eta^1-CH_2CH_2COMe)$: Fp. $122^\circ C$ (unter Argon). Ausbeute 0.19 g (60%). Gef.: C, 35.41; H, 3.50. $C_{19}H_{22}F_6O_6W$: MS: $m/z = 644$ (bez. auf ^{184}W) ber.: C, 35.42; H, 3.44%.

Umsetzung von Ib mit CF_3COOH bei $0^\circ C$. Darstellung von IX

Zu einer Lösung aus 500 mg (1.2 mmol) Ib in 50 ml Toluol werden bei $0^\circ C$ innerhalb von 30 Min 0.5 ml CF_3COOH gelöst in 10 ml Toluol getropft. Bei der anschliessenden Säulenchromatographie an Kieselgel/Pentan wird zuerst mit Ether wenig VIIB eluiert. Mit Tetrahydrofuran/Methanol (5/1) wird IX als Hauptfraktion von der Säule gewaschen. Die Lösung wird zur Trockene gebracht, der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und die Lösung in ca. 200 ml Pentan eingetroppt. Der ausgefallene orangefarbene Niederschlag wird von der Mutterlauge dekantiert, zweimal mit Pentan gewaschen und getrocknet. $C_5Me_5(CO)(CF_3COO)_2W[\eta^2-CO-CH_2CH_2C(O)Me]$: Zers. $117^\circ C$ (unter Argon). Ausbeute 0.47 g (62%). Gef.: C, 35.74; H, 3.29. $C_{20}H_{22}F_6O_7W$: MS: $m/z = 644$ ($M^+ - 28$, bez. auf ^{184}W) ber.: C, 35.74; H, 3.23%.

Thermolyse von IX bei $110^\circ C$

0.25 g (0.37 mmol) IX werden in ca. 100 ml Toluol gelöst und 2 h lang bei $110^\circ C$ am Rückfluss erhitzt. Die grüne Reaktionslösung wird anschliessend über Kieselgel/Pentan chromatographiert, wobei mit Ether eine gelborange Fraktion eluiert wird. Diese wird zur Trockene gebracht, der Rückstand in wenig Toluol gelöst und die Lösung in ca. 200 ml Pentan getropft. Der orange gefärbte Niederschlag wird zweimal mit Pentan gewaschen und dann getrocknet. $C_5Me_5(CO)(CF_3COO)_2W(\eta^1-CH_2CH_2COMe)$ (X): Zers. $113^\circ C$ (unter Argon). Ausbeute 0.15 g (63%). $C_{19}H_{22}F_6O_6$: MS: $m/z = 644$ (bez. auf ^{184}W).

Umsetzung von VIIB mit HCl. Darstellung von VIIB

Eine Lösung aus 0.25 g (0.4 mmol) VIIB in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei $-30^\circ C$ mit HCl-Gas zur Reaktion gebracht und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die rote Lösung wird im Hochvakuum stark eingeengt und das Produkt zur Feinreinigung in wenig Pentan ausgefällt, die Lösung dekantiert und das Produkt getrocknet. $C_5Me_5(CO)(Cl)_2W(\eta^1-CH_2CH_2COMe)$: Fp. $98^\circ C$ (unter Argon). Ausbeute 0.18 g (94%). Gef.: C, 36.86; H, 4.63. $C_{15}H_{22}Cl_2OW$: MS: $m/z = 490$ (bez. auf ^{184}W und ^{35}Cl) ber.: C, 36.83; H, 4.53%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Herrn A.F. Hill für hilfreiche Diskussionen.

Literatur

- 1 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, U. Thewalt und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 165.
- 2 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 3 H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 235.
- 4 H.G. Alt und H.I. Hayen, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 497.
- 5 H.G. Alt, *Habilitationsschrift*, Universität Bayreuth, 1979.
- 6 (a) J.A. McCleverty, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 53; (b) A.R. Middleton und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1898.
- 7 F. Bottomley, I.J.B. Lin und P.S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 703.
- 8 H.G. Alt und H.I. Hayen, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1030; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 1008; *Suppl.* (1983) 1364.
- 9 (a) W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 383; (b) W.A. Herrmann, R. Serrano, M.L. Ziegler, E. Guggolz und T. Zahn, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 515; (c) W.A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, K. Küsthardt, M.L. Ziegler und E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 55; (d) A.H. Klahn-Oliva und D. Sutton, *Organometallics*, 3 (1984) 1313; (e) N.G. Bokiy, Y.V. Gatilov, Y.T. Struchkov und N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 213; (f) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 111; (g) P. Legzdins, S.J. Rettig und L. Sánchez, *Organometallics*, 4 (1985) 1470.
- 10 W.A. Herrmann, E. Voss und M. Flöel, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) C5.
- 11 I. Feinstein-Jaffé, D. Gibson, S.J. Lippard, R.R. Schrock und A. Spool, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6305.
- 12 J.L. Templeton, B.C. Ward, C.J.-J. Chen, J.W. McDonald und W.E. Newton, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1248.
- 13 (a) J.M. Mayer und T.H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3878; (b) J.M. Mayer, D.L. Thorn und T.H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7454.
- 14 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.
- 15 (a) N.G. Connelly, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 47; (b) K.G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, 14 (1975) 319.
- 16 H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 766.
- 17 J.K. Hoyano, P. Legzdins und J.T. Malito, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1022.
- 18 H.G. Alt und H.I. Hayen, unveröffentlicht.
- 19 (a) W. Beck und H. Brix, *J. Organomet. Chem.*, 121 (1976) 211; (b) M.F. Fichner, H.G. Alt und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 309; (c) M. Dubeck und R.A. Schell, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1757.
- 20 A.N. Nesmeyanov, L.V. Rybin, M.I. Rybinskaya und Y.A. Ustynyuk, *Zh. Obshch. Khim.*, 37 (1967) 1587; *J. Gen. Chem. USSR*, (1967) 1505.
- 21 P.L. Watson und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2055.
- 22 H.G. Alt und G.S. Herrmann, unveröffentlicht.
- 23 H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 301.
- 24 (a) F.R. Kreissl, W.J. Sieber, M. Wolfgruber und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 640; (b) F.R. Kreissl, W. Sieber und M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C45.
- 25 M. Green, A.G. Orpen und I.D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 493.
- 26 M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1979, S. 225.
- 27 (a) H.G. Alt, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 759; (b) H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2862.