

Kohlenwasserstoffverbrückte Metallkomplexe, XXXV. ¹ Addition von *tert.* Butylethynyl–pentacarbonyl–wolframat an π -koordinierte Kohlenwasserstoffe von kationischen Komplexen

Jasna Milke, Karlheinz Sünkel ², Wolfgang Beck ^{*}

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-80333 München, Germany

Eingegangen 17 Mai 1996

Abstract

The addition of the anionic alkynyl complex $[(OC)_5W-C\equiv C-CMe_3]^-NEt_4^+$ to unsaturated hydrocarbons of cationic complexes gives the thermolabile vinylidene bridged compounds $(OC)_5W=C=C(CMe_3)(\mu-hc)ML_n$ [$(\mu-hc)ML_n = (\eta^1-C_2H_4)Re(CO)_5$ (**1a**), $(\eta^2-C_3H_5)Mo(\eta^5-C_5H_5)(CO)(NO)$ (**2**), $(\eta^4-C_6H_4R)Fe(CO)_3$ (**3a,b**), $(\eta^4-C_7H_9)Fe(CO)_3$ (**4a**), $(\eta^5-C_6H_6)Mn(CO)_3$ (**5a**), $(\eta^6-C_7H_7)M(CO)_3$ M = Cr (**6**), W (**7**)]. At higher temperatures compounds **1a** and **5a** undergo elimination of the $W(CO)_5$ fragment and 1,2 shift of the vinylidene group from the middle to the terminal C atom of the $C\equiv C$ -^tBu group. The 1,4-cycloheptadienyl complex **4a** isomerizes at temperatures above $-30^\circ C$ to give the 1,3-cycloheptadienyl derivative **4b** which was characterized by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

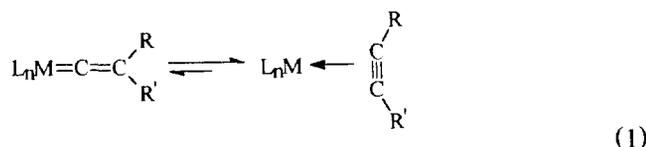
Die Umsetzung des anionischen Acetylidkomplexes $[(OC)_5W-C\equiv C-CMe_3]^-NEt_4^+$ mit kationischen π -Komplexen ungesättigter Kohlenwasserstoffe liefert die thermolabilen Vinylidenverbrückten Metallkomplexe $(OC)_5W=C=C(CMe_3)(\mu-KW)ML_n$ [$(\mu-KW)ML_n = (\eta^1-C_2H_4)Re(CO)_5$ (**1a**), $(\eta^2-C_3H_5)Mo(\eta^5-C_5H_5)(CO)(NO)$ (**2**), $(\eta^4-C_6H_4R)Fe(CO)_3$ (**3a,b**), $(\eta^4-C_7H_9)Fe(CO)_3$ (**4a**), $(\eta^5-C_6H_6)Mn(CO)_3$ (**5a**), $(\eta^6-C_7H_7)M(CO)_3$ M = Cr (**6**), W (**7**)]. Beim Erwärmen lagern **1a** und **5a** sich unter Verlust des $W(CO)_5$ -Fragments und 1,2-Verschiebung der Vinylidengruppe vom mittleren zum endständigen C-Atom der $C\equiv C$ -^tBu-Gruppierung in einen einkernigen Komplex mit nicht koordinierter Alkin-Funktion um. Der 1,4-Cycloheptadienyl-Komplex **4a** isomerisiert bereits im festen Zustand bei Temperaturen oberhalb $-30^\circ C$ zum weniger symmetrischen 1,3-Cycloheptadienyl-Derivat **4b**. Das Umlagerungsprodukt **4b** konnte durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Tungsten; Alkynyl complexes; Vinyliden bridged complexes

1. Einleitung

Vinylidenkomplexe $L_nM=C=C(R)(R')$, deren Chemie in der letzten Zeit vor allem von Werner einge-

hend untersucht wird [2], und π -Alkinkomplexe $L_nM-(\pi-R-C\equiv C-R')$ sind tautomer (Gl. (1)).



Die gegenseitige Umwandlung kann bei terminalen Alkinen (R = H) häufig beobachtet werden und verläuft nach Untersuchungen von Werner et al. häufig über

^{*} Corresponding author.

¹ Herrn Professor Dr. Rudolf Taube zum 65. Geburtstag gewidmet.
34. Mitteilung siehe Ref. [1].

² Röntgenstrukturanalyse.

eine Hydrido-Alkynyl-Zwischenstufe [3]. Nach theoretischen Arbeiten von Silvestre und Hoffmann [4] erscheint eine 1,2 H-Verschiebung energetisch bevorzugt zu sein. Dies gilt auch für die wesentlich seltener beschriebene Tautomerisierung interner Alkine [5]. Die relative Stabilität beider Tautomere ist von der d-Elektronenkonfiguration abhängig, aber die An- oder Abwesenheit von anderen starken π -Akzeptorliganden ist ebenfalls von großer Bedeutung [6]. Für d^6 -Konfigurationen ist im Normalfall der Vinylidenkomplex das thermodynamisch bevorzugte Produkt, was sich z.B. darin zeigt, daß viele terminale Alkine mit Metallkomplexen, besonders in Gegenwart von Basen, direkt Vinylidenkomplexe ergeben [7]. Die Funktion der Base könnte hierbei auch in einer vorgeschalteten Deprotonierung des Alkyls liegen. Das dann entstehende Acetylid kann dann nucleophil am Metall angreifen unter Ausbildung eines neutralen oder anionischen σ -Alkynyl-Komplexes. Tatsächlich zeigen durch Umsetzung mit einem freien Acetylid $R-C\equiv C^-$ erzeugte anionische Alkynyl-Komplexe ein hoch nucleophiles β -C-Atom, das mit einem Elektrophil R'^+ (z.B. H^+ , Me^+ , CH_3CO^+) zu einem neutralen Vinylidenkomplex ab reagiert [8]. Nur selten wurde bei letzterem Reaktionsweg die Bildung eines π -Alkylkomplexes beobachtet [9]. Bei der Umsetzung von Übergangsmetallierten Alkinen mit metallorganischen Elektrophilen, bei denen das Metall selbst das elektrophile Zentrum darstellt, können vinylidenverbrückte Komplexe [6,7] oder – häufiger – Komplexe mit σ, π -Alkynyl-Brücken entstehen [10]. Im Rahmen unserer Untersuchungen über C–C-Kupplungen zwischen nucleophilen und elektrophilen Organometallkomplexen [1,11,12] berichten wir hier über die Umsetzung von kationischen Carbonylkomplexen mit π -koordinierten Ethylen-, Allyl-, Cyclohexa- und -heptadienyl- sowie Benzol- und Tropyliumliganden mit dem anionischen Alkynyl-Carbonyl-Komplex $[(OC)_5W-C\equiv C-CMe_3]^- NEt_4^+$ (**I**) [13].

2. Ergebnisse und Diskussion

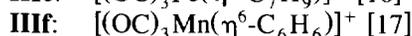
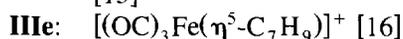
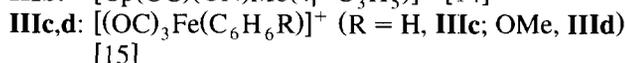
2.1. Synthese

Der Acetylidkomplex $[(OC)_5W-C\equiv C-CMe_3]^- NEt_4^+$ (**I**) wurde nach einer Vorschrift von Mayr [13] aus $[W(CO)_5Cl]^-$ und $Li-C\equiv C-CMe_3$ erhalten. Mit 'harten' Alkylierungsreagenzien reagiert **I** zum neu-

tralen Vinylidenkomplex **II** in nahezu quantitativer Ausbeute [13] (Schema 1).

Der Ethylen-Komplex $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+ BF_4^-$ (**IIIa**) reagiert mit zahlreichen metallorganischen Nucleophilen unter C–C-Verknüpfung [11,12]. Auch mit **I** setzt er sich schon bei tiefen Temperaturen zu dem neutralen Vinylidenkomplex **1a** um, der als grasgrünes Pulver isoliert werden und spektroskopisch charakterisiert werden kann (vgl. Experimentellen Teil).

Neben dem Rhenium-Ethylen-Komplex waren die folgenden kationischen Carbonyl-Komplexe **IIIb–f** Gegenstand zahlreicher Untersuchungen zur Reaktivität gegenüber Nucleophilen und wurden teilweise auch von uns [11] erfolgreich zur C–C-Verknüpfung am π -koordinierten Liganden eingesetzt:



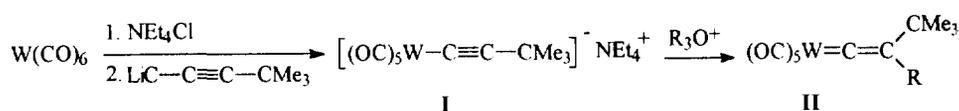
Auch mit **I** reagieren diese Komplexe **IIIb–g** bei tiefer Temperatur, wobei neutrale Vinylidenkomplexe gebildet werden (Schema 2).

Der mit **III f** erhaltene Vinylidenkomplex **5a** ist allerdings nur bei sehr tiefen Temperaturen IR-spektroskopisch in Lösung nachweisbar; bereits ab Temperaturen $> -50^\circ C$ erfolgt Umlagerung (siehe unten).

Die Verbindungen **2–4** fallen dabei als grüne Pulver an, während **6,7** orangefarben sind. Alle Verbindungen mit Ausnahme von **5a** lassen sich bei tiefen Temperaturen isolieren und sowohl spektroskopisch (vgl. Experimentellen Teil) als auch elementaranalytisch charakterisieren. Sie sind in Lösung und als Feststoffe bei Temperaturen oberhalb $-20^\circ C$ instabil.

Die allen Verbindungen gemeinsame Struktureinheit **II** ist im IR-Spektrum durch eine intensive $\nu(CO)$ -A₁-Bande bei $2087-2090\text{ cm}^{-1}$ und im ^{13}C -NMR-Spektrum durch die Resonanz des α -C-Atoms bei $381-387\text{ ppm}$ und des β -C-Atoms bei $136-144\text{ ppm}$ gekennzeichnet.

Für die Reaktion von **I** mit den Elektrophilen **IIIb–e** sollten prinzipiell mehrere Isomere entstehen können, sowohl von der Regiochemie als auch von der Stereochemie. Die Regioselektivität des nucleophilen Angriffs an π -koordinierte Kohlenwasserstoffe ist durch die



I

II

Schema 1.

durch Vergleich mit Literaturdaten [18] eine den Erwartungen entsprechende *exo*-Addition des metallorganischen Nucleophils nahe.

2.2. Umlagerungen

Beim Erwärmen der grünen Lösungen von **1a** auf Raumtemperatur tritt eine Verfärbung nach rot auf, und die NMR-Spektren zeigen ebenfalls eine deutliche Veränderung an. Die Daten (^{13}C -NMR: Signale bei 83.8 und 89.4 ppm, kein Signal bei über 190 ppm) lassen sich mit einer Struktur **1b** vereinbaren, die eine unkomplexierte Acetyleneinheit enthält (Schema 3).

Dies läßt sich so verstehen, daß eine Isomerisierung zum π -Alkin-Komplex **1c** stattgefunden hat (Wanderung von R vom β -C-Atom zum α -C-Atom in Schema 1), und anschließend unter Verlust der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheit (nachweisbar als $\text{W}(\text{CO})_6$ durch IR-Spektroskopie) **1b** gebildet wird.

Beim Versuch der Isolierung von **5a** läßt sich ebenfalls ein Produkt isolieren, das nach seinen IR-spektroskopischen Daten keine $\text{W}(\text{CO})_n$ -Einheit mehr enthält und im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signale im Bereich freier Alkine (82.8 und 87.1 ppm) aufweist. Daher scheint auch hier die 'Rückreaktion' in Schema 1 die energetisch bevorzugte Reaktion zu sein. Dieses Verhalten stellt eine gewisse Analogie dar zu einer von Bruce et al. [22] beschriebenen Reaktion von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}]$ mit $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{PF}_6^-$. Hier konnte nämlich nur $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{thf})]^+\text{PF}_6^-$ isoliert werden. Dies entspricht der Reaktionsfolge: elektrophiler An-

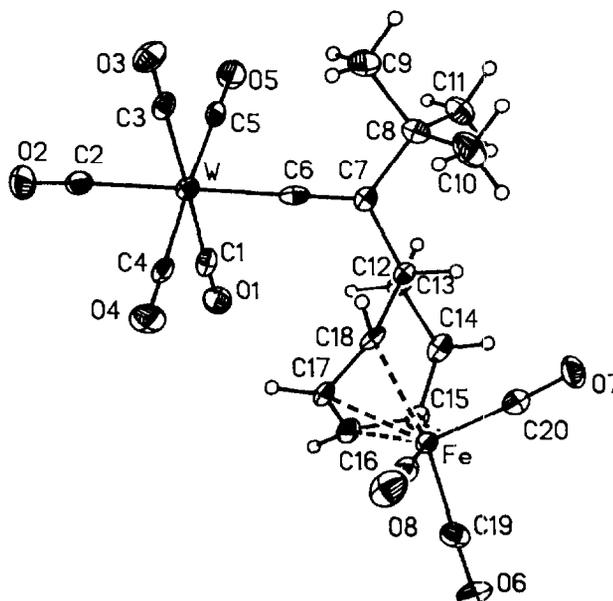
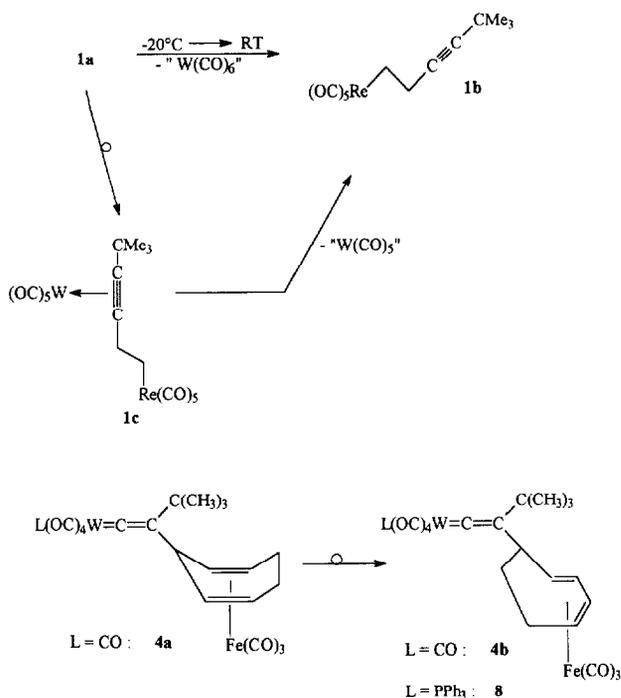


Abb. 1. Struktur von **4b** im Kristall.

griff von C_7H_7^+ am Alkynyl-liganden zum Vinyliden – Isomerisierung zum Alkin mit π -koordiniertem $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$ -Fragment und schließlich Verlust dieses Metallfragments als THF-Solvat (das rein 'organische' Acetylen $\text{C}_7\text{H}_7-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}$ [22] konnte allerdings nicht nachgewiesen werden).

Anderer Natur ist die Umlagerung des ungewöhnlichen Produktes **4a** zu **4b** (Schema 3). Hier zeigen die NMR-Daten zwar den Erhalt der Vinylidenstruktur an, die Vielzahl der Signale für den Cycloheptadien-Liganden sprechen für eine deutliche Symmetrierniedrigung. Die Struktur von **4b** konnte durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (siehe unten). Auf ähnliche Weise entsteht aus *cis*- und *trans*- $[(\text{OC})_4(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3]\text{NET}_4^+$ and **IIIe** die Verbindung **8** (als *cis/trans*-Isomerengemisch).

Auch die anderen Verbindungen **2–7** zeigten im NMR-Spektrum bei Raumtemperatur das Verschwinden der ursprünglichen Spezies an; die entstehenden Verbindungen ließen sich nicht eindeutig charakterisieren.

2.3. Röntgenstrukturanalyse von **4b**

Kristalle von **4b** wurden bei -100°C vermessen. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abb. 1 gezeigt, die Parameter der Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Bindung vom W zum α -C-Atom des Vinylidenliganden ist geringfügig kürzer als zu den *cis*-ständigen Carbonylliganden, aber signifikant kürzer als die zum *trans*-ständigen Carbonylliganden. Dies zeigt, daß die Vinylidengruppe im Vergleich zum CO-Liganden der

Tabelle 1
Röntgenstrukturanalyse von **4b**

Formel	C ₂₁ H ₁₈ FeO ₈ W
Molmasse	638.05
Temperatur (K)	173(2)
Wellenlänge (Å)	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen (Å)	a = 32.89(2) b = 7.073(3) c = 24.39(2)
β (°)	126.51(4)
Volumen (Å ³)	4561(4)
Z	8
Dichte (ber.) (Mg m ⁻³)	1.858
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	5.718
F(000)	2464
Kristallabmessungen (mm ³)	0.50 × 0.25 × 0.13
Meßbereich 2θ (°)	4.16–50.12
Indexbereich	–38 ≤ h ≤ 16, –8 ≤ k ≤ 8, –23 ≤ l ≤ 29
gesammelte Reflexe	4961
davon symmetrieunabhängig	4035 [R(f) = 0.0472]
Absorptionskorrektur	Psi-scan
Max. und min. Transmission	1.000 und 0.270
Verfeinerung	Full-matrix least-squares mit F ²
Daten/Parameter	4035/295
R-werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0522, wR ₂ = 0.1201
R-werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0786, wR ₂ = 0.1360
Extrema der Differenz-fouriersynthese (e Å ⁻³)	3.234 und –0.988

stärkere π-Akzeptorligand ist. Die Bindungswinkel am Wolfram zeigen zwar eine gewisse Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie, aber keinen systematischen Trend. Die Winkel an den *cis*ständigen Carbonyl-C-Atomen zeigen die häufig beobachtete geringfügige Abweichung von der Linearität (etwa 178(1)°), während die Winkel sowohl am α-C-Atom des Vinylidenliganden als auch am *trans*ständigen Carbonylliganden etwa 176(1)° betragen. Die Winkel am β-C-Atom entsprechen den für ein sp²-C-Atom erwarteten Werten; die sterisch anspruchsvollsten Gruppen (*tert.* Butyl und W(CO)₅C) weichen sich auf Kosten des dritten Bindungspartners aus (Winkel 123(1)° vs. 117(1)°). Die C–C-Bindungslänge ist mit 1.266(13) Å relativ kurz und liegt am unteren Ende der bei Vinylidenkomplexen üblichen Werte.

Die Butadien-Einheit des Cycloheptadienliganden ist leicht unsymmetrisch an das Eisen gebunden, die 'mittleren' C-Atome sind mit ca. 2.05(1) Å um etwa 8–9 pm näher als die endständigen C-Atome. Obwohl die zentrale C–C-Bindung (C16–C17) offensichtlich kürzer ist als die 'eigentlichen' Doppelbindungen (1.39(2) Å vs. 1.43(2) Å) und damit eine Verzerrung in Richtung Endiyl-Ligand andeuten, ist wegen der relativ hohen Stan-

dardabweichungen eine gewisse Vorsicht bei der Interpretation angebracht.

2.4. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

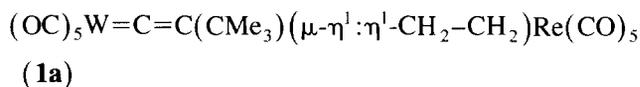
Kationische Carbonyl-Komplexe mit π-koordinierten Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 7 C-Atomen greifen den anionischen Wolframacylid-Komplex **I** elektrophil am β-C-Atom unter Ausbildung von thermolabilen Vinyliden-Komplexen an. Dabei konnte in zwei Fällen eindeutig nachgewiesen werden, daß eine Isomerisierung des Vinyliden-Komplexes zum π-Acetylenkomplex, in dem ein σ-Alkynylkomplex als metallorganisches Acetylen fungiert, stattfindet, der in einer Folgereaktion das π-koordinierende W(CO)₅-Fragment verliert.

3. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter Argon durchgeführt, das zur Entfernung von Wasserspuren durch eine Molekularsiebsäule (4 Å, bei 250 °C im Hochvakuum ausgeheizt) geleitet wurde. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt. NMR-Spektren: Geräte Jeol SX 270Q und Jeol EX 400; TMS bzw. deuterierte Lösungsmittel als interner Standard. Die ³¹P-NMR Spektren wurden gegen 85%ige H₃PO₄ als externem Standard gemessen. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift hergestellt: [(OC)₅W–C≡C–CMe₃][–]NEt₄⁺ [13]; [(OC)₅Re(η²-C₂H₄)]⁺BF₄[–] [23]; [Cp(ON)(OC)Mo(η³-C₃H₅)]⁺BF₄[–] [24]; [(OC)₃Fe(η⁵-C₆H₆R)]⁺BF₄[–] (R = H, OMe) [25]; [(OC)₃Fe(η⁵-C₇H₉)]⁺BF₄[–] [26]; [(OC)₃M(η⁷-C₇H₇)]⁺BF₄[–] (M = Cr, W) [27]; [(OC)₃Mn(η⁶-C₆H₆)]⁺PF₆[–] [28]. Die C-, H-, N-Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt (Heraeus VT). Wegen der Temperaturempfindlichkeit der Verbindungen wurden diese bei –20 °C aufbewahrt und erst kurz vor der C,H,N-Messung auf Raumtemperatur gebracht. Wegen der thermischen Instabilität der Komplexe konnten in einigen Fällen nur mäßige Elementaranalysen erhalten werden. Die bei –20 °C aufgenommenen NMR-Spektren zeigen jedoch die Reinheit der Produkte.

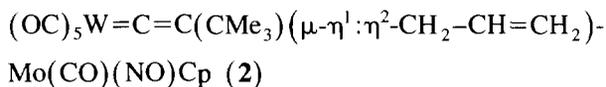
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Vinylidenverbindungen (AAV) Eine gelbe Lösung von 0.2–0.4 mmol **I** in 10 ml CH₂Cl₂ gibt man bei Trockeneis-Temperatur zu einer in geringem Überschuß vorgelegten Suspension des Elektrophils in 5 ml CH₂Cl₂, läßt die entstehende Suspension auf –20 °C auftauen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird 3–5 mal mit je 15–20 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanlösungen werden bis zur Trockne eingeeengt und zur Entfernung von

Lösungsmittelspuren ein bis zwei Tage bei maximal -20°C im Hochvakuum getrocknet.



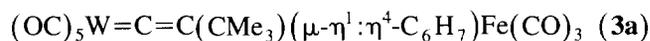
Ansatz: 155 mg (0.19 mmol) **I**
125 mg (0.28 mmol) $[(\text{OC})_5\text{Re}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+\text{BF}_4^-$

Man erhält **1a** als tiefgrünes Pulver. Auftauen auf Raumtemperatur liefert **1b** als rotbraunes Pulver. Daten für **1a**. Ausbeute: 150 mg (70%). Gef.: C, 26.15; H, 2.00. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_{10}\text{ReW} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ber.: C, 25.85; H, 1.84%. IR (Pentan, cm^{-1}): 2128w, 2087w, 2046w, 2030w, 2014s, 1981sh, 1966vs, 1947m $[\nu(\text{CO})]$; 1653wbr $[\nu(\text{C}=\text{C})]$. **1b** (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2128w $[\nu(\text{C}\equiv\text{C})]$; 2090vw, 2079w, 2015vs, 1973vsbr, 1948vs $[\nu(\text{CO})]$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): **1a** δ 1.25 (s, 9H, CH_3), 1.30 (m, 2H, ReCH_2), 2.60 (m, 2H, CH_2); **1b** δ 1.20 (s, 9H, CH_3), 2.77 (m, 4H, CH_2CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_2Cl_2): **1a** δ -7.3 (C^6), 30.2 (C^4), 31.4 (C^5), 32.4 (C^3), 138.3 (C^2), 181.5 (Re-CO_{ax}), 185.5 (Re-CO_{eq}), 194.3 (W-CO_{eq}), 211.0 (W-CO_{ax}), 383.3 (C^1); **1b** δ -8.7 (C^1), 26.5 (C^2), 37.5 (C^5), 31.2 (C^6), 83.8, 89.4 ($\text{C}^{3,4}$), 181.7 (Re-CO_{ax}), 186.1 (Re-CO_{eq}).



Ansatz: 130 mg (0.24 mmol) **I**
85 mg (0.24 mmol) $[\text{Cp}(\text{ON})(\text{OC})\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+\text{BF}_4^-$

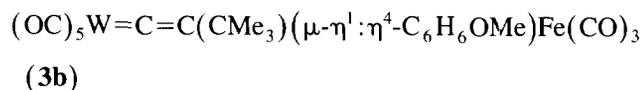
Man erhält **2** als hellgrünes Pulver. Ausbeute: 120 mg (74%). Gef.: C, 35.98; H, 2.83; N, 2.16. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{NMoW}$ (665.1) ber.: C, 36.11; H, 2.87; N, 2.10%. IR (Pentan, cm^{-1}): 2088s, 2030m, 1981vs, 1975sh $[\nu(\text{CO})]$; 1656m $[\nu(\text{C}=\text{C})]$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.19 (s, 9H, CH_3), 1.43, 2.1, 2.75, 3.2 (m, $\text{H}^{5,5'}$, H^6 , H^7), 5.5 (s, 5H, Cp). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 30.1 (C^4), 31.0 (C^3), 31.3, 32.5, 44.3 (C^5 , C^6 , C^7), 95.5 (Cp), 136.0 (C^2), 194.5 (W-CO_{eq}), 210.3 (W-CO_{ax}), 231.2 (Mo-CO), 381.8 (C^1).



Ansatz: 195 mg (0.36 mmol) **I**
120 mg (0.39 mmol) $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_7)]^+\text{BF}_4^-$

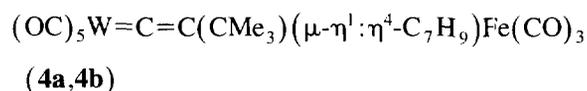
Man erhält **3a** als tiefgrünen kristallinen Feststoff. Ausbeute: 220 mg (97%). Zers.pkt. ab 89°C . Gef.: C, 38.81; H, 2.92. $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{FeW}$ (623.01) ber.: C, 38.50; H, 2.42%. IR (Nujol, cm^{-1}): 2089m, 2049s, 2005sh, 1980vs, 1970sh, 1955sh, 1934mbr $[\nu(\text{CO})]$; 1647m $[\nu(\text{C}=\text{C})]$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.09 (s, 9H, CH_3), 1.72 (d, 1H, H^5), 2.2–2.4 (m, 2H, $\text{H}^{10,10'}$), 3.18 (m, 1H, $\text{H}^{6,9}$), 3.38 (m, 1H, $\text{H}^{6,9}$), 5.33 (m, 1H, $\text{H}^{7,8}$), 5.53 (m, 1H, $\text{H}^{7,8}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz,

CD_2Cl_2): δ 29.9 (C^4), 32.8 (C^3), 34.43 (C^5), 67.02, 67.2 ($\text{C}^{6,9}$), 85.1, 86.7 ($\text{C}^{7,8}$), 139.1 (C^2), 194.7 (W-CO_{eq}), $^1J_{\text{WC}} = 126.6$ Hz), 210.34 (W-CO_{ax}), 212.1 (Fe-CO), 385.1 (C^1).



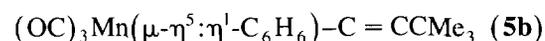
Ansatz: 175 mg (0.32 mmol) **I**
115 mg (0.34 mmol) $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{OMe})]^+\text{BF}_4^-$

Die Verbindung **3b** fällt aus einer auf -78°C gekühlten konzentrierten Pentanlösung in Form von tiefgrünen Kristallen an. Ausbeute: 165 mg (78%). Zers.pkt. ab 62°C . Gef.: C, 38.64; H, 3.04. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{FeW}$ (654.05) ber.: 38.56; H, 2.77%. IR (Nujol, cm^{-1}): 2089m, 2047s, 1978vs, 1930sh $[\nu(\text{CO})]$; 1646m $[\nu(\text{C}=\text{C})]$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.06 (s, 9H, CH_3), 1.79–1.83 (m, 1H, H^5), 2.1 (m, 1H, $\text{H}^{10,10'}$), 2.31–2.35 (m, 1H, $\text{H}^{10,10'}$), 2.97 (m, 2H, $\text{H}^{6,9}$), 3.6 (s, 3H, OMe), 5.13–5.33 (m, 1H, H^7). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 29.9 (C^4), 34.22 (C^3), 32.8, 35.3, 53.7, 54.3, 56.2, 67.5 ($\text{C}^{5,6,7,9,10}$, OMe), 138.9 (C^8), 140.1 (C^2), 194.5 (W-CO_{eq}), $^1J_{\text{WC}} = 126.3$ Hz), 210.0 (W-CO_{ax}), 212.0 (Fe-CO), 384.4 (C^1).

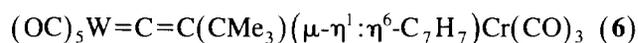


Ansatz: 65 mg (0.30 mmol) **I**
99 mg (0.31 mmol) $[(\text{OC})_3\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]^+\text{BF}_4^-$

Man erhält Verbindung **4a** als grünes Pulver, das sofort NMR-spektroskopisch vermessen wurde. Durch Kühlen einer konzentrierten Pentanlösung auf -78°C fällt Verbindung **4b** in Form von grünen Kristallen an, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute: 180 mg (92%). Zers.pkt. ab 120°C . Gef.: C, 39.34; H, 3.05. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{FeW}$ (638.05) ber.: C, 39.52; H, 2.84%. IR (Pentan, cm^{-1}): 2089w, 2049s, 1982vs, 1970sh $[\nu(\text{CO})]$; 1652w $[\nu(\text{C}=\text{C})]$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): **4a** δ 1.11 (s, 9H, CH_3), 1.05–1.4 (4 Linien, 2H, H_{exo}^8 , H_{exo}^9), 3.8 (t, 1H, H^5), 4.06–4.1 (m, 2H, H_{endo}^8 , H_{endo}^9), 4.9 (m, 2H, $\text{H}^{6,9}$), 6.1 (m, 2H, $\text{H}^{7,10}$); **4b** δ 1.11 (s, 9H, CH_3), 1.3 (m, 1H, H_{exo}^6), 1.8 (m, 1H, H^5), 1.9 (m, 1H, H_{endo}^6), 2.1 (m, 2H, $\text{H}_{\text{exo,endo}}^7$), 3.1 (m, 1H, H^8), 3.3 (m, 1H, H^{11}), 5.3 (m, 2H, $\text{H}^{9,10}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CD_2Cl_2): **4a** δ 31.28 (C^4), 32.1 (C^3), 35.1 (C^5), 65.1 (C^9), 93.9, 100.7 ($\text{C}^{6,7,10,11}$), 143.7 (C^2), 194.9 (W-CO_{eq}), 209.1 (W-CO_{ax}), 386.5 (C^1); **4b** δ 29.8 (C^4), 32.3 (C^3), 32.9 (C^5), 33.0 (C^6), 59.2 (C^8), 65.1 (C^{11}), 87.08, 89.0 ($\text{C}^{9,10}$), 140.6 (C^2), 194.7 (W-CO_{eq}), $^1J_{\text{WC}} = 126.7$ Hz), 210.5 (W-CO_{ax}), 385.3 (C^1).

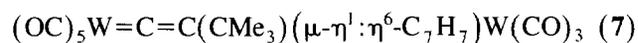


Zu einer beigefarbenen Suspension von 135 mg (0.37 mmol) $[(OC)_3Mn(\eta^6-C_6H_6)]^+PF_6^-$ in 5 ml CH_2Cl_2 gibt man bei Trockeneistemperatur 190 mg (0.35 mmol) **I** in 10 ml CH_2Cl_2 und läßt die Suspension auf Raumtemperatur auftauen. Die entstehende rote Lösung wird noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert den rotbraunen Rückstand drei mal mit je 5 ml Pentan. Die vereinigten farblosen Pentanlösungen werden eingeengt. Aus der konzentrierten Pentanlösung erhält man bei $-78^\circ C$ gelbe Kristalle. Ausbeute: 80 mg (75%). Gef.: C, 59.34; H, 5.65. $C_{15}H_{15}O_3Mn$ (298.21) ber.: C, 60.41; H, 5.07%. IR (Nujol, cm^{-1}): 2070w [$\nu(C\equiv C)$]; 2022vs, 1949vs, 1941vs [$\nu(CO)$]. 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.06 (s, 9H, CH_3), 3.26 (m, 2H, $H^{6,10}$), 3.32 (m, 1H, H^5), 4.91 (m, 2H, $H^{7,9}$), 5.87 (m, 1H, H^8). ^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 24.9 (C^5), 26.8 (C^2), 30.6 (C^1), 54.6 ($C^{6,10}$), 80.6 (C^8), 82.8, 87.08 ($C^{3,4}$), 96.1 ($C^{7,9}$), 222.9 (Mn–CO).



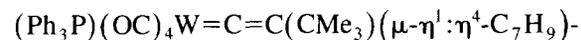
Ansatz: 195 mg (0.36 mmol) **I**
120 mg (0.38 mmol) $[(OC)_3Cr(C_7H_7)]^+BF_4^-$

Aufarbeitung nach der AAV liefert **6** als orangefarbenes Pulver. Ausbeute: 80 mg (35%). Zers.pkt. ab $100^\circ C$. Gef.: C, 37.06; H, 2.70. $C_{21}H_{16}O_8CrW \cdot CH_2Cl_2$ ber.: C, 36.85; H, 2.53%. IR (Pentan, cm^{-1}): 2089w, 2060w, 1984vs, 1973s, 1933m, 1912m [$\nu(CO)$]; 1630m [$\nu(C=C)$]. 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.08 (s, 9H, CH_3), 3.70 (t, 1H, H^5 , $^3J = 8.4$ Hz), 3.88 (m, 2H, $H^{6,11}$), 4.93 (m, 2H, $H^{7,10}$), 6.09 (m, 2H, $H^{8,9}$). ^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 31.08 (C^4), 32.1 (C^5), 32.2 (C^3), 69.6 ($C^{6,11}$), 98.7 ($C^{8,9}$), 101.4 ($C^{7,10}$), 139.3 (C^2), 195.0 (W–CO_{eq}), $^1J_{WC} = 126.6$ Hz), 209.2 (W–CO_{ax}), 232.2 (Cr–CO), 386.4 (C^1 , $^1J_{WC} = 130$ Hz).



Ansatz: 95 mg (0.17 mmol) **I**
80 mg (0.17 mmol) $[(C_7H_7)W(CO)_3]^+BF_4^-$

Man erhält die Verbindung **7** als orangefarbenes Pulver. Ausbeute: 90 mg (66%). Zers.pkt. ab $145^\circ C$. Gef.: 34.28; H, 3.22. $C_{21}H_{16}O_8W_2 \cdot 0.25C_5H_{12}$ ber.: C, 34.17; H, 2.45%. IR (Nujol, cm^{-1}): 2090m, 1998sh, 1984s, 1962sh, 1932s, 1917s, 1865s [$\nu(CO)$]; 1635m [$\nu(C=C)$]. 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 1.06 (s, 9H, CH_3), 3.87 (t, 1H, H^5), 3.96 (m, 2H, $H^{6,11}$), 4.98 (m, 2H, $H^{7,10}$), 6.1 (m, 2H, 2H, $H^{8,9}$). ^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): δ 31.05 (C^4), 32.1 (C^5), 35.15 (C^3), 65.1 ($C^{6,11}$), 93.9 ($C^{8,9}$), 100.7 ($C^{7,10}$), 143.7 (C^2), 194.7 (W–CO_{eq}), 209.1 (W–CO_{ax}), 386.5 (C^1).



$Fe(CO)_3$ (**8**)

Durch Umsetzung von **I** mit PPh_3 erhält man in Analogie zu einer Vorschrift von Schlientz und Ruff *cis*- und *trans*- $[(CO)_4(Ph_3P)W-C\equiv C-CMe_3]NEt_4$ [29].

Ansatz: 110 mg (0.14 mmol) $[(OC)_4(Ph_3P)W-C\equiv C-CMe_3]NEt_4$, 60 mg (0.18 mmol) $[(OC)_3Fe(\eta^5-C_7H_9)]^+BF_4^-$

Aus einer auf $-78^\circ C$ gekühlten konzentrierten Pentanlösung erhält man **8** in Form von grünen Kristallen. Ausbeute: 95 mg (78%). Gef.: C, 51.91; H, 4.04. $C_{38}H_{33}O_7PFeW$ (872.26) ber.: C, 52.37; H, 3.81%. IR (Nujol, cm^{-1}): 2040vs, 1972vs, 1965sh, 1929vs, 1915sh [$\nu(CO)$]; 1625m [$\nu(C=C)$]. 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): **8a** (*trans*) δ 0.8 (s, 9H, CH_3), 3.4 (m, 1H, H^{11}), 3.02 (m, 1H, H^8), 5.2 (m, 2H, $H^{9,10}$), 7.4–7.5 (m, 15H, Ph); **8b** (*cis*) δ 1.09 (s, 9H, CH_3), 3.35 (m, 1H, H^{11}), 3.04 (m, 1H, H^8), 5.25 (m, 2H, $H^{9,10}$), 7.4–7.5 (m, 15H, Ph); **8a, 8b** δ 1.2–1.3 (m, 2H, $H^{6,6'}$), 1.6–1.7 (m, 2H, $H^{5,5'}$), 1.8–2.0 (m, 2H, $H^{6,6'}$), 2.0–2.2 (m, 4H, $H^{7,7'}$). ^{13}C -NMR (100.5 MHz, CD_2Cl_2): **8a** (*trans*) δ 29.3 (C^4), 32.0 (C^3), 32.9 (C^5), 37.7 (C^6), 59.2 (C^8), 66.1 (C^{11}), 88.1, 88.5 ($C^{9,10}$), 128.2 (C^{14} , d, $^3J_{CP} = 9.1$ Hz), 130.3 (C^{15}), 133.6 (C^{13} , d, $^2J_{CP} = 10.7$ Hz), 135.4 (C^{12} , d, $^1J_{CP} = 38.1$ Hz), 141.9 (C^2), 201.3 (C^{20} , dd, $^2J_{CP} = 6.1$ Hz, $^2J_{WC} = 153.3$ Hz), 212–213 (Fe–CO, br), 370.5 (C^1); **8b** (*cis*) δ 29.9 (C^4), 32.4 (C^3), 34.0 (C^5), 38.3 (C^6), 59.3 (C^8), 66.8 (C^{11}), 87.9, 88.4 ($C^{9,10}$), 128.5 (C^{14} , d, $^3J_{CP} = 10.7$ Hz), 130.1 (C^{15}), 133.0 (C^{13} , d, $^2J_{CP} = 12.2$ Hz), 134.5 (C^{12} , d, $^1J_{CP} = 41.2$ Hz), 139.2 ($C^{2'}$, d, $^3J_{CP} = 9.1$ Hz), 200.1, 200.3 ($C^{16',19'}$, d, $^2J_{CP} = 7.6$ Hz), 204.9 (C^{18} , d, $^2J_{CP} = 21.4$ Hz), 212–213 (Fe–CO_{br}), 216.1 (C^{17} , d, $^2J_{CP} = 7.6$ Hz), 356.7 ($C^{1'}$, d, $^2J_{CP} = 12.2$ Hz). ^{31}P -NMR (109.3 MHz, CD_2Cl_2): **8a** (*trans*) δ 20.6 ($^1J_{WP} = 185.5$ Hz); **8b** (*cis*) δ 21.9 ($^1J_{WP} = 244.6$ Hz).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wacker-Chemie, München, danken wir für großzügige Förderung. Herrn Professor Dr. Andreas Mayr, Stony Brook, USA, gilt unser herzlicher Dank für wertvolle Hinweise.

Literaturverzeichnis

- [1] V. Weinrich, A. Geisbauer, K. Sünkel und W. Beck, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [2] B. Windmüller, I. Wolf und H. Werner, J. Organomet. Chem., 502 (1995) 147 und dort zit. Lit.; H. Werner, Angew. Chem., 102 (1990) 1109; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 29 (1990) 1077; Nachr. Chem. Tech. Lab., 40 (1992) 435; J. Organomet. Chem., 475 (1994) 45.

- [3] J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 428; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 414.
- [4] J. Silvestre und R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta*, 68 (1985) 1461.
- [5] H. Werner, D. Schneider und M. Schulz, *J. Organomet. Chem.*, 451 (1993) 175; H. Werner, M. Baum, D. Schneider und B. Windmüller, *Organometallics*, 13 (1994) 1089; R.S. Bly, Z. Zhong, C. Kane und R.K. Bly, *Organometallics*, 13 (1994) 1899; J. Ipaktschi, G.J. Demuth-Eberle, F. Mirzaei, B.G. Müller, J. Beck und M. Serafin, *Organometallics*, 14 (1995) 3335.
- [6] N.G. Connelly, W.E. Geiger, M.C. Lagunas, B. Metz, A.L. Rieger, P.H. Rieger und M.J. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 12202 und dort zit. Lit.
- [7] A.B. Antonova, N.E. Kolobova, P.V. Petrovsky, B.V. Lokshin und N.S. Obeyzuk, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 55; S.J. Landon, P.M. Shulman und G.I. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 6739.
- [8] M.I. Bruce und A.G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 59; M.I. Bruce, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 197; R.A. Hendersen, *Angew. Chem.*, 108 (1996) 1024; K.H. Dötz, C. Christoffers, J. Christoffers, D. Böttcher, M. Nieger und S. Kotila, *Chem. Ber.*, 128 (1995) 645; J. Ipaktschi, B.G. Müller und R. Glaum, *Organometallics*, 13 (1994) 1044; C. Kelley, N. Lugan, M.R. Terry, G.L. Geoffroy, B.S. Haggerty und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 6735; K.R. Birdwhistell und J.L. Templeton, *Organometallics*, 4 (1985) 2062.
- [9] P. Nombel, N. Lugan und R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.* 503 (1995) C22; M. Akita, N. Ishii, A. Takabuchi, M. Tanaka und Y. Moro-oka, *Organometallics* 13 (1994) 258.
- [10] P.M. Fritz, K. Polborn, M. Steimann und W. Beck, *Chem. Ber.* 122 (1989) 889.
- [11] W. Beck, B. Niemer und M. Wieser, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 969; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 923.
- [12] M. Wieser, K. Sünkel, C. Robl und W. Beck, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1369; J. Breimair, M. Wieser und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 441 (1992) 429; M. Wieser, K. Karaghiosoff und W. Beck, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1081.
- [13] A. Mayr, K.C. Schaefer und E.Y. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1517.
- [14] B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und J.W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 592; W.E. VanArsdale, R.E.K. Winter und J.K. Kochi, *Organometallics*, 5 (1986) 645 und dort zit. Lit.
- [15] P.L. Pauson, *J. Organomet. Chem.*, 200 (1980) 207; G.R. Stephenson, H. Finch, D. Owen und S. Swanson, *Tetrahedron*, 49 (1993) 5649.
- [16] O. Eisenstein, W.M. Butler und A.J. Pearson, *Organometallics*, 3 (1984) 1150; A.J. Pearson, M.P. Burello, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 199; B. Niemer, J. Breimair, B. Wagner, K. Polborn und W. Beck, *Chem. Ber.*, 121 (1991) 2227.
- [17] D.A. Sweigart, Y.K. Chung, E.D. Honig, T.J. Alavosus, W.A. Halpin, J.C. Williams, P.G. Williard und N.G. Connelly, in R.B. King (Hrsg.), *Organometallic Syntheses*, Bd. 4, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [18] H. Airoldi, G. Deganello, G. Dia, P. Saccone und J. Takats, *Inorg. Chim. Acta*, 41 (1980) 171; J. Breimair, M. Wieser, B. Wagner, K. Polborn und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 421 (1991) 55.
- [19] S.G. Davies, M.L.H. Green und D.M.P. Mingos, *Tetrahedron*, 34 (1978) 3047.
- [20] A. Salzer und P. Bigler, *Inorg. Chim. Acta*, 48 (1981) 199 und dort zit. Lit.
- [21] G.E. Herberich und R. Michlbrink, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3615; Y.-H. Lai, W. Tam und K.P.C. Vollhardt, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 97; B. Niemer, M. Steimann und W. Beck, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1767.
- [22] M.I. Bruce, M.G. Humphrey, G.A. Koutsantonis und M.J. Liddell, *J. Organomet. Chem.*, 326 (1987) 247.
- [23] W. Beck und K. Raab, *Inorg. Synth.*, 26 (1989) 106.
- [24] J.W. Faller und K.H. Chao, *Organomet.*, 3 (1984) 927.
- [25] A.J. Birch, P.E. Cross, J. Canis, D.A. White und S.B. Wild, *J. Chem. Soc. A*, (1986) 332.
- [26] H.J. Dauben und D.J. Bertelli, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 497; M. Brookhart und K.J. Karel, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977).
- [27] H.J. Dauben und L.R. Honnen, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 497; J.D. Munro und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3475; R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 785; A. Salzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 448 (1975) 88; E.W. Abel, M.A. Bennet und G. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc., London* (1985) 152.
- [28] T.H. Coffield, V. Sandel und R.D. Clossen, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5826; G. Winkhaus, L. Pratt und E. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3807.
- [29] W.J. Schlientz und J.K. Ruff, *J. Chem. Soc.*, (1971) 1139.