

Preliminary communication

NEUARTIGE ORGANOMETALL-TRIFLATKOMPLEXE VON MOLYBDÄN, WOLFRAM, EISEN UND RUTHENIUM

KARL-HEINZ GRIESSMANN, ANDREA STASUNIK, WINFRIED ANGERER und WOLFGANG MALISCH*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 10. Januar 1986)

Summary

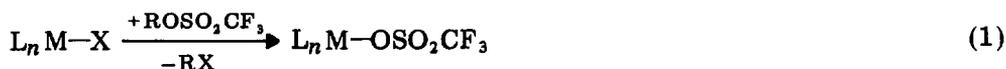
The hydrido, halogeno and alkyl complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{R}_3\text{P})\text{M}-\text{X}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Me}$) and $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{L})\text{M}-\text{X}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{L} = \text{CO}, \text{Me}_3\text{P}$) react with ROSO_2CF_3 ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Me}_3\text{Si}$) to form the corresponding covalent trifluoromethanesulfonato complexes $\text{L}_n\text{M}-\text{OSO}_2\text{CF}_3$ (1–4). The SO_3CF_3 ligand is easily substituted by C-, N- and P-donors to give the ionic complexes $[\text{L}_n\text{MD}]\text{SO}_3\text{CF}_3$ (6–9) ($\text{D} = \text{Me}_3\text{P}=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3$), Me_3P , MeCN , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

Trifluormethansulfonato-komplexe [1] sind durch eine geringe Koordinationsfähigkeit der SO_3CF_3 -Einheit gekennzeichnet, was sie zu wertvollen Ausgangsmaterialien für Verdrängungsreaktionen macht [2]. Speziell bei Organometallkomplexen mit elektronenreichem Zentralmetall, die häufig substitutionsinert sind, sollte sich die Einführung einer Triflateinheit präparativ vorteilhaft auswirken. Hierfür existieren bislang nur vereinzelte Beispiele in der Literatur [3].

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir nun über effektive Methoden zur Synthese von Carbonyl(cyclopentadienyl)(trialkylphosphan)metall-triflatkomplexen der Metalle Molybdän, Wolfram, Ruthenium und Eisen, sowie Ligandenaustauschreaktionen an diesen Komplexen unter Beteiligung von Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphordonoren.

Als Ausgangsmaterialien dienten die korrespondierenden Wasserstoff-, Halogeno- oder Alkylkomplexe in denen der σ -gebundene Substituent X gemäss Gl. 1 mit Trifluormethansulfonsäure bzw. deren Methyl- oder Silylester gegen die Triflateinheit substituierbar ist. Der Ligandenaustausch vollzieht sich in Ether bei 25°C bzw. in Benzol bei 50°C innerhalb von 10 Stunden.

*Diese Ergebnisse sind Teil der Dissertation K.-H. Griessmann, Universität Würzburg und wurden auf der 20. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Heidelberg, 1985) vorgestellt. Referatband S. 229.

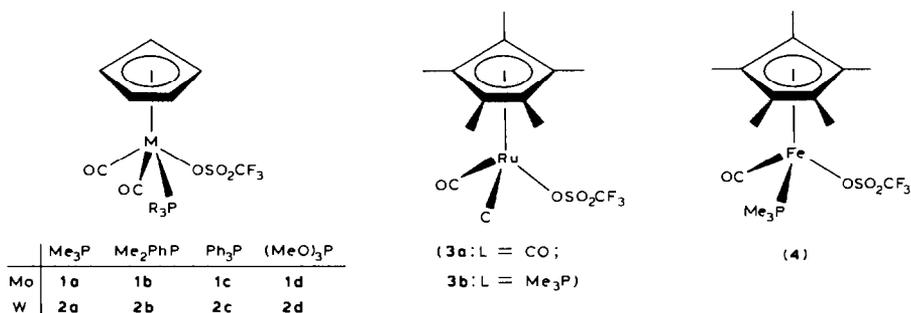


(R = H, Me, Me₃Si; X = H, Cl, Me, CH₂OMe)

Im einzelnen wurden dargestellt:

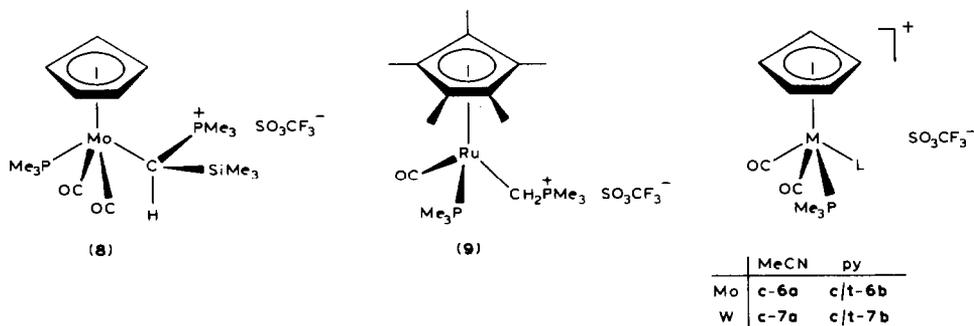
- 1a–1d, 2d und 3b aus den Metallwasserstoffverbindungen mit HOSO₂CF₃.
- 2a–2d aus den Metallwasserstoffverbindungen mit MeOSO₂CF₃ (2a–2d) bzw. Me₃SiOSO₂CF₃ (2a).
- 2a aus dem Methylkomplex mit HOSO₂CF₃ oder Me₃SiOSO₂CF₃.
- 3a aus den Chlorokomplex mit HOSO₂CF₃ oder Me₃SiOSO₂CF₃.
- 4 aus dem Methoxymethyl-Komplex mit Me₃SiOSO₂CF₃. Als weiteres Produkt wird dabei die Trifluormethansulfonatomethyleisenverbindung C₅Me₅(CO)-(Me₃P)Fe–CH₂OSO₂CF₃ erhalten.

Zusammensetzung und Struktur der mit Ausnahme von 3a in Benzol gut löslichen Triflat-Komplexe 1–4 sind analytisch und spektroskopisch sichergestellt [4]. 1a–1d und 2a–2d fallen nach (a), (b) ausschliesslich in Form des Isomers mit *cis*-ständigen R₃P- und SO₃CF₃-Liganden an. Nach (c) gebildetes 2a besteht zu 33% auch aus dem *trans*-Isomer.



In (a)–(d) ist als Primärschritt die Anlagerung des elektrophilen Teilchens H⁺, Me⁺ bzw. Me₃Si⁺ am Metallatom zu diskutieren [5], dem sich die reduktive Eliminierung von H₂, CH₄, Me₃SiH, Me₄Si, Me₃SiCl, HCl oder Me₃SiOMe sowie die Anlagerung des Triflatanions ans Metall anschliessen. Hinweise hierfür ergeben sich bei der Umsetzung der Wolframhydride Cp(CO)₂(R₃P)WH (R₃P = Me₃P, Me₂PhP) mit HOSO₂CF₃ in Et₂O bei 10°C, die spontan einen farblosen Niederschlag liefert, der sich bei Erwärmen in Benzol in 2a, 2b umwandelt, beim Lösen in Acetonitril aber vollständige Dissoziation in die Edukte erleidet. Nach Abdampfen des Solvens wird der Niederschlag wieder zurückerhalten, der das Salz [Cp(CO)₂(R₃P)WH₂]SO₃CF₃ (R₃P = Me₃P (5a), Me₂PhP (5b)) darstellen dürfte. Diese Formulierung wird durch die analytischen Daten, die hohen ν(CO)-Werte (gemessen in Nujol) und die für das Anion SO₃CF₃[−] typische ν(SO)-Bande bei 1270 cm^{−1} gestützt. Ferner reagiert 5a mit 2 Mol Me₃P=CH₂ quantitativ zu [Me₄P][W(PMe₃)(CO)₂Cp] und [Me₄P]SO₃CF₃. Die Metallhydride Cp(CO)₃MH (M = Mo, W), die eine niedrigere Metallbasizität aufweisen, unterliegen bei HOSO₂CF₃-Zusatz weder einer Protonierung noch einem H/SO₃CF₃-Austausch.

Erste Studien zum Reaktionsverhalten belegen das hohe synthetische Potential von 1–4. So liefern 1a, 2a bereits beim Lösen in Acetonitril bzw. Pyridin unter Verdrängung des Triflatliganden die komplexen Salze c-6a, c-7a (als reines *cis*-Isomer) bzw. c/t-6b, c/t-7b (als 4:1/1:4-Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomer) [6]. Mit den Phosphor-yliden $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3$) reagieren 1a, 3b zu den kationischen Ylidkomplexen t-8, 9.



Aus der Photoreaktion von 1a, 2a mit Me_3P gehen *trans*- $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})_2\text{M}] \cdot \text{SO}_3\text{CF}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (t-6c), W (t-7c)) hervor. Im Gegensatz dazu erfahren die strukturverwandten Metallbromide $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{MBr}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) in Gegenwart von Me_3P ausschliesslich Kohlenmonoxid-Substitution unter Bildung von *trans*- $\text{Cp}(\text{CO})(\text{Me}_3\text{P})_2\text{MBr}$ ($\text{M} = \text{Mo}$ (t-10a), W (t-10b)) [6].

Experimentelles

Darstellung der Triflatkomplexe 1–3. Eine Lösung von $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{R}_3\text{P})\text{Mo}$ - $(\text{W})\text{X}$ bzw. $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{L})\text{RuX}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Me}$; $\text{L} = \text{CO}, \text{Me}_3\text{P}$) in Ether (a, c) bzw. Benzol (b, d) wird mit der äquimolaren Menge an $\text{HOSO}_2\text{CF}_3/\text{MeOSO}_2\text{CF}_3/\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ versetzt und das Gemisch 10 h bei Raumtemp. bzw. 50°C gerührt. Einengen der Reaktionslösung bis auf 5 ml und Zugabe von Pentan liefert die Trifluormethansulfonato-Komplexe in 52–99%iger Ausbeute [6].

{*trans*-Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)[trimethyl(trimethylsilyl)methylenphosphoran]molybdän} trifluormethansulfonat (t-8)/- [Carbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylmethylenphosphoran)-(trimethylphosphan)ruthenium]trifluormethansulfonat (9). Eine Suspension von 3180 mg (7.17 mmol) 1a/157 mg (0.32 mmol) 3b in Et_2O wird bei -60°C unter intensivem Rühren mit 1880 mg (11.7 mmol) $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3/29$ mg (0.32 mmol) $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird gebildetes t-8/9 abfiltriert, mehrmals mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3430 mg (79%)/117 mg (63%). Gelbes/hellbeiges Kristallpulver. Schmp. 148°C (Zers.)/ 23°C . Gef.: C, 35.14; H, 5.68. $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{F}_3\text{MoO}_5\text{P}_2\text{SSi}$ (606.43) ber.: C, 35.65; H, 5.49/Gef.: C, 39.54; H, 6.21. $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{F}_3\text{O}_4\text{P}_2\text{RuS}$ (579.56) ber.: C, 39.37; H, 6.09%.

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 (a) W.C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 8459; (b) M.B. Humphrey, W.M. Lamanna und M. Brookhardt, *Inorg. Chem.*, **22** (1983) 3855; (c) U. Thewalt und W. Lasser, *Z. Naturforsch. B*, **38** (1983) 1501; (d) S.J. Holmes, R.R. Schrock, M.R. Churchill und H.J. Wasserman, *Organometallics*, **3** (1984) 476; (e) J.H. Merrifield, J.M. Fernandez, W.E. Buhro und J.A. Gladysz, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 4022.
- 2 J. Nitschke, S.P. Schmidt und W.C. Trogler, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 1972.
- 3 (a) N.E. Dixon, W.G. Jackson, M.J. Lancaster, G.A. Lawrence und A.M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 470; (b) B. Anderes, S.T. Collins und D.K. Lavalley, *ibid.*, **23** (1984) 2201.
- 4 K.-H. Griessmann und W. Malisch, *Publikation in Vorbereitung*.
- 5 Zur Protonierung elektronenreicher Molybdän- und Wolframwasserstoffverbindungen siehe (a) T.C. Flood, E. Rosenberg und A. Sarhangi, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 4334; (b) M.L.H. Green und G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1383.
- 6 1a/2a: $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 4.97/5.71 (s/d, $^3J(\text{PWCH})$ 0.5 Hz, 5H, C_5H_5), 1.07/1.17 ppm (d, $^2J(\text{PCH})$ 9.8 Hz, 9H, CH_3P); Schmp. 104–106°C (Zers.)/112°C; 1b: $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 7.38–7.11 (m, 5H, C_6H_5), 4.97 (s, 5H, C_5H_5), 1.47 ppm (d, $^2J(\text{PCH})$ 9.0 Hz, 3H, CH_3P), 1.37 ppm (d, $^2J(\text{PCH})$ 9.0 Hz, 3H, CH_3P); Schmp. 116°C (Zers.); 2b: $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_4): δ 7.98–7.28 (m, 5H, C_6H_5), 5.88 (d, $^3J(\text{PWCH})$ 0.4 Hz, 5H, C_5H_5), 1.96 (d, $^2J(\text{PCH})$ 10.0 Hz, 3H, CH_3P), 1.86 ppm (d, $^2J(\text{PCH})$ 10.4 Hz, 3H, CH_3P); Schmp. 152°C; 1c/2c: $^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril): δ 7.62–7.12/7.75–7.15 (m, 15H, C_6H_5), 5.62/5.82 ppm (s, 5H, C_5H_5); Schmp. 182°C/192°C; 1d/2d: $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 5.12/5.22 (s, 5H, C_5H_5), 3.40/3.40 ppm (d, $^4J(\text{POCH})$ 11.3/11.4 Hz, 9H, CH_3O); rotes Öl/Schmp. 67°C. 3a: $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 1.54 ppm (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); schwarzes Öl; 3b: $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 1.54 (d, $^4J(\text{PRuCCH})$ 2.0 Hz, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.19 ppm (d, $^2J(\text{PCH})$ 9.8 Hz, 9H, CH_3P); Schmp. –40°C. 4: $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 1.47 (d, $^4J(\text{PFeCCH})$ 0.8 Hz, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 1.00 ppm (d, $^4J(\text{PCH})$ 9.6 Hz, 9H, CH_3P); Schmp. 97°C. 5a, 5b: IR (Nujol): $\nu(\text{CO})$ 2060(vs), 2010 cm^{-1} (vs). 6a/7a: $^1\text{H-NMR}$ (Nitromethan- d_3): δ 5.72/5.02 (d, $^3J(\text{PMoCH})$ 0.5 Hz, 5H, C_5H_5), 2.51/2.72 (d, $^5J(\text{PMoNCCH})$ 2.6/3.0 Hz, 3H, CCH_3), 1.66/1.79 ppm (d, $^2J(\text{PCH})$ 10.4 Hz, 9H, CH_3P); Schmp. 112–114°C/120–121°C; c-6b/t-7b: $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 8.75/9.05 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 7.98/8.02 (m, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 7.55/7.48 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), 5.95/5.65 (d, $^3J(\text{PMCH})$ 0.7/2.2 Hz, 5H, C_5H_5), 1.42/1.80 ppm (d, $^2J(\text{PCH})$ 9.6/10.0 Hz, 9H, CH_3P); Schmp. 116–117°C/144–146°C; t-6c/t-7c: $^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril- d_3): δ 5.46/5.58 (d, $^3J(\text{PMCH})$ 1.3 Hz, 5H, C_5H_5), 1.73/1.84 ppm (vt, *N* 9.7/9.4 Hz, 18H, CH_3P); Schmp. 115°C/129°C (Zers.). t-10a/t-10b: $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 4.70/4.89 (t, $^3J(\text{PMCH})$ 1.1/1.3 Hz, 5H, C_5H_5), 1.39/1.50 ppm (vt, *N* 9.2 Hz, 18H, CH_3P); Schmp. 165°C (Zers.)/173°C (Zers.).