

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG KATIONISCHER η^4 -ALKENYLKETONKOMPLEXE DES WOLFRAMS. MOLEKÜLSTRUKTUR VON $\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{W}[\eta^4\text{-PhCH=CHCOMe}]\}\{\text{BF}_4\} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

HELMUT G. ALT*, GEORG S. HERRMANN

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)

und ULF THEWALT *

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen den 22. Dezember 1986)

Summary

The metallacyclic alkenyl ketone complexes $\text{Cp}'(\text{CO})_2\overline{\text{W}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]}$ (I) ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$) react with HBF_4 yielding cationic alkenyl ketone complexes of the type $\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{W}[\eta^4\text{-R}^1\text{CH}=\text{CR}^2\text{CO-Me}]\}\{\text{BF}_4\}$ (II). Complexes II were characterized by IR, ^1H , ^{13}C and ^{19}F NMR spectroscopy. The molecular structure of $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{W}[\eta^4\text{-PhCH=CHCOMe}]\}\{\text{BF}_4\} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ was determined from X-ray diffraction studies.

Zusammenfassung

Die metallacyclischen Alkenylketonkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\overline{\text{W}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]}$ (I) ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$) reagieren mit HBF_4 , wobei kationische Alkenylketonkomplexe des Typs $\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{W}[\eta^4\text{-R}^1\text{CH}=\text{CR}^2\text{CO-Me}]\}\{\text{BF}_4\}$ (II) entstehen. Die Komplexe II werden IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch beschrieben. Für die Verbindung $\{\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{W}[\eta^4\text{-PhCH=CHCOMe}]\}\{\text{BF}_4\} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurde die Molekülstruktur röntgenographisch bestimmt.

Einleitung

Die Umsetzung der metallacyclischen Alkenylketonkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{-W}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ mit CF_3COOH führt zur Hydrierung der olefinischen Doppelbindung und zur Substitution eines CO-Liganden durch zwei CF_3COO -Reste; dabei wird das η^2 -gebundene Alkenylketon in ein η^1 -koordiniertes Alkylketon umgewandelt [1]. Substituierte Metallacyklen, wie z.B. $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\overline{\text{W}[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}]}$, re-

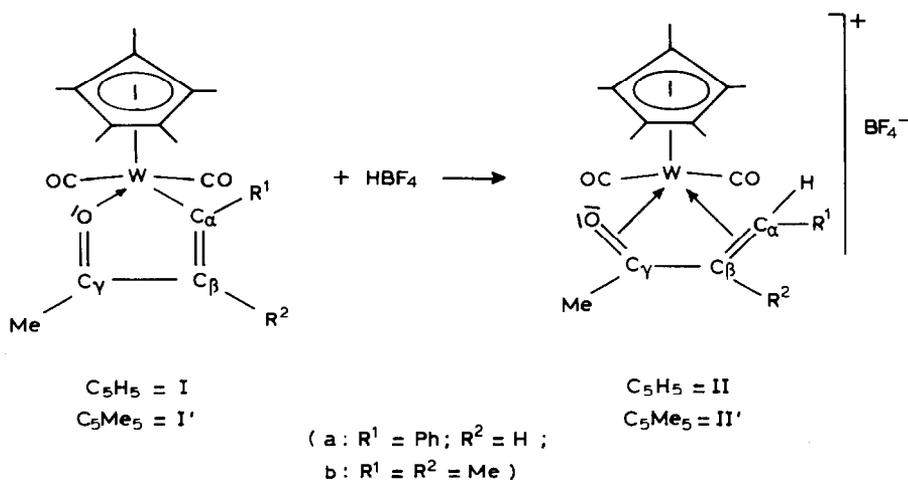
agieren allerdings mit CF_3COOH unter Abspaltung des 2-Ethylidencyclohexanons $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ vom Metall [2]. Um weitere Informationen über den Mechanismus dieser Reaktion zu erhalten, setzten wir die metallacyclischen Alkenylketonkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{W}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]$ (I) ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$) mit HBF_4 um, mit der Absicht, Zwischenprodukte dieser Hydrierungsreaktion nachweisen zu können.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese der η^4 -Alkenylketonkomplexe $\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{W}[\eta^4\text{-R}^1\text{CH}=\text{CR}^2\text{COMe}]\}\{\text{BF}_4\}$

Während die metallacyclischen Alkenylketonkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{W}[\text{HC}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{Me}]$ mit CF_3COOH stets im Verhältnis 1/2 reagieren, führt die Umsetzung der Komplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{W}[\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{C}(\text{O})\text{Me}]$ (I) (a: $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}$; b: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$) mit HBF_4 in Dichlormethan quantitativ zu 1:1-Addukten, die als Salze des Typs $\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{W}[\eta^4\text{-R}^1\text{CH}=\text{CR}^2\text{COMe}]\}\{\text{BF}_4\}$ (II) vorliegen.

Die Produkte vom Typ II sind nur in polaren Lösungsmitteln, wie THF oder CH_2Cl_2 , gut löslich. Dieser unterschiedliche Reaktionsablauf ist darauf zurückzuführen, dass BF_4^- einen schlechteren Liganden darstellt als CF_3COO^- und somit eine Weiterreaktion ungünstig wird. Aufgrund des carbenoiden Charakters der metallacyclischen Alkenylketonkomplexe I darf angenommen werden, dass bei dieser Reaktion zunächst das Metall protoniert wird. Der dabei entstehende labile kationische Hydridkomplex könnte sich durch Übertragung des Hydrids auf C_α des Alkenylketonliganden stabilisieren, so dass das Produkt II resultiert. Diese Vermutungen werden durch Reaktionen von Carbenkomplexen mit Elektrophilen, wie z.B. H^+ , gestützt: So führt die Umsetzung von $\text{M}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3(\text{CHCMe}_3)$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) mit HCl zu $\text{M}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_4\text{Cl}$ [3] und die Reaktion von $\text{Os}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO})(\text{Cl})(\text{CH}_2)$ mit HCl zu $\text{Os}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO})(\text{Cl})_2(\text{CH}_3)$ [4]. Theoretische Berechnungen am Carbenkomplex $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$ sagen aus, dass das HOMO am Metall lokalisiert ist [5] und somit eine Addition des Protons an das Metall erwartet werden darf.



Ein analoger Mechanismus wird auch bei der Umsetzung von Carbinkomplexen, wie z.B. $C_5H_5(CO)_2WR$, mit HCl [6,7] diskutiert.

Auf diese Weise gelang es nicht, aus dem unsubstituierten Metallacyclus $Cp'(CO)_2W[HC=CHC(O)Me]$ den entsprechenden η^4 -Vinylketonkomplex zu erhalten; offenbar ist das Kation $\{Cp'(CO)_2W[\eta^4-H_2C=CHCOMe]\}^+$ so reaktiv, dass es sofort Folgereaktionen eingeht.

Es ist jedoch möglich, die η^4 -gebundenen Alkenylketone $R^1CH=CR^2COMe$ in den Komplexen IIa, IIb, IIa' und IIb' durch Methylvinylketon auszutauschen und das labile Produkt mit dem neuen Alkenylketonliganden zumindest IR-spektroskopisch nachzuweisen.

Spektroskopische Charakterisierung

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe II zeigen zwei gleich intensive Banden, die auf zwei terminale, *cis*-ständige CO-Liganden hinweisen. Die im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen I nach höherer Energie (ca. $100\text{--}130\text{ cm}^{-1}$) verschobenen Absorptionen deuten auf den kationischen Charakter dieser Komplexe hin. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der IR-spektroskopischen Charakterisierung von $[C_5H_5(CO)_2Mo(C_8H_{12}O)][PF_6]$ gemacht [2]. Eine schwach ausgeprägte Bande im Bereich von $1490\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ (in Nujol) rührt von der ketonischen Carbonylfunktion her, die an das Metall koordiniert ist. Für den Tris(methylvinylketon)-Komplex $(CH_2=CHCOMe)_3W$ wurde die $\nu(C=O)$ -Bande im selben Bereich gefunden [8].

1H -NMR-Spektren

Die 1H -NMR-Spektren der Produkte II (vgl. Tab. 1) zeigen für die C_5H_5 - bzw. C_5Me_5 -Liganden sowie für die Methylgruppe an C_γ jeweils nur Singulettsignale, die aber im Vergleich zu den Metallacyclen I zu niedrigerem Feld verschoben sind. Für die beiden einzelnen Protonen der Komplexe IIa bzw. IIa' beobachtet man jeweils Dublettensignale bei δ 6.45 und 4.16 bzw. δ 6.23 und 2.71 ppm mit einer $^3J(H,H)$ -Kopplung von 8.6 bzw. 8.3 Hz. Dem stärker entschirmten Signal wird jeweils das Proton zugeschrieben, das an C_β gebunden ist. Ähnliche chemische Verschiebungen sind auch von den Neutralkomplexen $Fe(CO)_3(PhCH=CHCHO)$ [9] und $Fe(CO)_3(PhCH=CHCOMe)$ [10] bekannt.

Auffällig ist, dass in den C_5Me_5 -Derivaten von II der Wasserstoffsubstituent an C_α wesentlich stärker abgeschirmt ist als in den C_5H_5 -Analogen. Diese höhere Elektronendichte ist durch den C_5Me_5 -Liganden bedingt, ist aber offenbar nur bis zur C_α -Position im Metallacyclus wirksam.

^{13}C -NMR-Spektren

In den ^{13}C -NMR-Spektren (vgl. Tab. 2) sind zwei unterschiedlich abgeschirmte Carbonylliganden erkennbar, die auf eine starre Anordnung des η^4 -gebundenen Alkenylketons schließen lassen. Die Ausgangsverbindungen I hingegen zeigen aufgrund des dynamischen Verhaltens des η^2 -gebundenen Alkenylketonliganden [11] für die beiden terminalen CO-Liganden bei analogen Messbedingungen nur ein ausgemittelttes Signal. Besonders auffällig in den Produkten II ist die chemische Verschiebung von C_α nach höherem Feld ($\delta \approx 65\text{ ppm}$), die auf die Umwandlung eines carbenoiden C-Atoms in ein Alkenyl-C-Atom zurückzuführen ist. Auch die

(Fortsetzung s.S. 242)

TABELLE 1
IR- UND ¹H-NMR SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE II

[Cp'(CO) ₂ W[R ¹ CH=CR ² COMe]](BF ₄)	IR ν(CO) ^a	¹ H-NMR ^b				
		δ(Cp')	δ(R ¹) [J(H,H)]	δ(R ²) [J(H,H)]	δ(H _α) [J(H,H)]	
{C ₂ H ₅ (CO) ₂ W[PhCH=CHCOMe]}(BF ₄) (IIa)	2069,2017	5.78	Ph: 7.37(m)	H: 6.45(d) [8.6]	4.16(d) [8.6]	3.11
{C ₂ H ₅ (CO) ₂ W[MeCH=CMCOMe]}(BF ₄) (IIb)	2055,2000	5.94	Me: 2.09(d) [5.9]	Me: 2.51(s)	3.11(q)	2.93
{C ₂ Me ₅ (CO) ₂ W[PhCH=CHCOMe]}(BF ₄) (IIa')	2037,1981	1.95	Ph: 7.29(m) [8.3]	H: 6.23(d) [8.3]	2.71(d) [8.3]	3.06
{C ₂ Me ₅ (CO) ₂ W[MeCH=CMCOMe]}(BF ₄) (IIb')	2034,1974	2.09	Me: 1.83(d)	Me: 2.42(s)	n.e.	2.93

^a In CH₂Cl₂ (ν in cm⁻¹). ^b In CD₂Cl₂ (δ in ppm; J in Hz) bei 0 °C. s = Singulett, d = Dublett, q = Quadruplett, m = Multiplett, n.e. = nicht eindeutig (H-D-Austausch?).

TABELLE 2

¹³C-NMR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE II (in CD₂Cl₂, bei -20 °C) (δ in ppm; J in Hz)

{Cp'(CO) ₂ W[R ¹ CH=CR ² COMe]}(BF ₄)	δ(Cp')	δ(M-CO)	δ(C _α)	δ(C _β)	δ(C _γ)	δ(Me)	δ(R ¹ R ²)
	[J(C,H)]		[J(C,H)]	[J(C,H)]		[J(C,H)]	
{C ₃ H ₅ (CO) ₂ W[PhCH=CHCOMe]}(BF ₄) ^a (IIa)	96.3 [188.0]	211.7/205.9	66.1 [161.1]	86.6 [175.8]	164.5	19.7 [130.6]	Ph 137.8 130.2 129.4 128.1
{C ₃ H ₅ (CO) ₂ W[MeCH=CMcOMe]}(BF ₄) (IIb)	93.7 [187.4]	213.2/205.3	64.1	106.8	157.9	17.4	Me 16.8 13.8
{C ₅ Me ₅ (CO) ₂ W[PhCH=CHCOMe]}(BF ₄) (IIa')	106.0; 9.7	214.4/210.5	70.5 [160.7]	87.2 [175.2]	167.0	19.8 [130.8]	Ph 136.1 128.9 127.6
{C ₅ Me ₅ (CO) ₂ W[MeCH=CMcOMe]}(BF ₄) (IIb')	105.7; 9.7	218.2/211.7	67.1 [157.2]	105.1	163.9	17.1	Me 14.9 14.2

^a In CD₃NO₂, bei -20 °C.

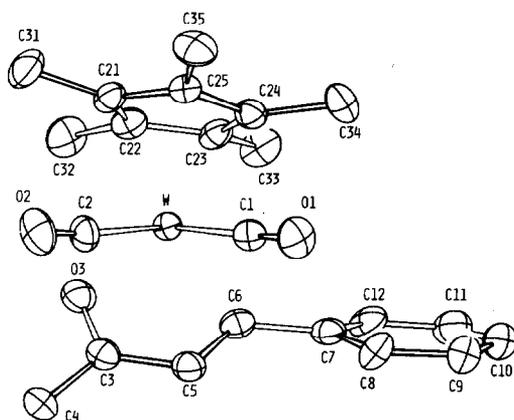


Fig. 1. Molekülstruktur des Kations $\{C_5Me_5(CO)_2W[PhCH=CHCOMe]\}^+$.

Signale von C_β und C_γ sind in den Komplexen II bei deutlich höherem Feld ($\Delta\delta \approx 40$ ppm) zu finden als in den Ausgangsverbindungen I. Im Gegensatz zu den Komplexen $Fe(CO)_3(PhCH=CHCHO)$ [12] und $Fe(CO)_3(MeCH=CHCOMe)$ [13] muss aufgrund der 1H -gekoppelten Spektren dem Kohlenstoffatom in der α -Position das Signal bei höherem Feld zugeordnet werden.

^{19}F -NMR-Spektren

Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist bei allen Verbindungen des Typs II jeweils nur ein Signal bei -73.9 ppm (rel. CF_3COOH) zu erkennen, das dem BF_4^- -Anion zuzuschreiben ist und das den salzartigen Charakter dieser Verbindungen bestätigt.

TABELLE 3

DIE WICHTIGEREN ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL ($^\circ$) IM KATION ^a

W-C(1)	2.021(8)	C(1)-W-C(2)	83.5(3)
W-C(2)	2.022(8)	W-C(1)-O(1)	178.1(7)
W-O(3)	2.160(5)	W-C(2)-O(2)	175.0(8)
W-C(3)	2.356(8)	O(3)-C(3)-C(4)	119.8(8)
W-C(5)	2.327(8)	O(3)-C(3)-C(5)	116.3(7)
W-C(6)	2.318(7)	C(4)-C(3)-C(5)	123.9(8)
W-C(21)	2.320(8)	C(3)-C(5)-C(6)	115.4(8)
W-C(22)	2.366(8)	C(5)-C(6)-C(7)	121.3(7)
W-C(23)	2.357(7)		
W-C(24)	2.313(7)		
W-C(25)	2.321(7)		
W-Z	1.995		
C(1)-O(1)	1.14(1)		
C(2)-O(2)	1.13(1)		
O(3)-C(3)	1.31(1)		
C(3)-C(4)	1.53(1)		
C(3)-C(5)	1.41(1)		
C(5)-C(6)	1.46(1)		
C(6)-C(7)	1.49(1)		

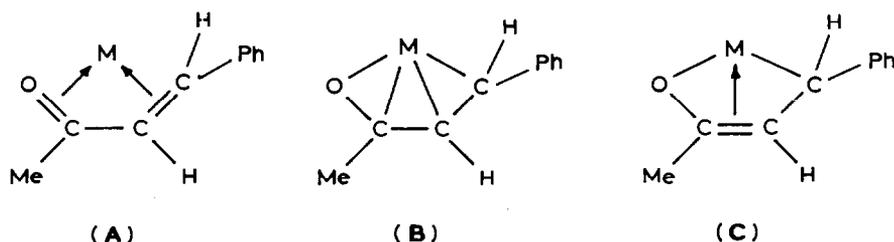
^a Mit Z ist das Zentrum des C_5 -Ringes bezeichnet.

Festkörperstruktur von $\{C_5Me_5(CO)_2W[\eta^4-PhCH=CHCOMe]\}\{BF_4\} \cdot CH_2Cl_2$

Eine Röntgenstrukturanalyse, die am Komplex $\{C_5Me_5(CO)_2W[\eta^4-PhCH=CHCOMe]\}\{BF_4\}$ durchgeführt wurde, ergab, dass das Salz IIA' ein Mol des Lösungsmittels CH_2Cl_2 pro Komplexkation enthält. Das Kation $\{C_5Me_5(CO)_2W[\eta^4-PhCH=CHCOMe]\}^+$ besitzt – ähnlich wie $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ [14] – eine verzerrt tetraedrische Struktur, wenn man die vier Atome des Alkenylketonliganden, die an das Metall gebunden sind, als Bausteine eines ebenen Fünfrings ansieht, dem ein Atom fehlt. Die beiden CO-Liganden liegen annähernd auf der winkelhalbierenden Ebene, die von dem η^5 - und dem η^4 -gebundenen Liganden keilförmig aufgespannt wird (siehe Fig. 1).

Bindungsabstände und -winkel werden in Tab. 3 aufgeführt.

Aus den W–C- und W–O-Bindungslängen geht hervor, dass im nahezu ebenen, η^4 -gebundenen Liganden keine reinen π -Bindungen (A) vorliegen, sondern auch ein deutlicher σ -Bindungsanteil (B) infolge der Rückbindung berücksichtigt werden muss: Bezogen auf die beste Ebene, definiert durch O(3), C(3), C(5) und C(6) betragen die Abweichungen: O(3) 0.03; C(3) –0.05; C(4) –0.24; C(5) 0.05; C(6) –0.03; C(7) 0.06 Å.



Die Abstände W–C(6), W–C(5) und W–C(3) sind mit 2.318(7), 2.327(8) und 2.356(8) Å etwas länger als entsprechende W–C-Einfachbindungen in den Komplexen $W(CH_2^tBu)(CH^tBu)(C^tBu)(dmpe)$ (2.258(14) Å [15]), $WMe_4[ON(Me)NO]_2$ (2.15(5) und 2.25(5) Å [16]) und $C_5H_5W(O)(C_2Ph_2)Ph$ (2.25(3) Å [17]); sie korrelieren aber recht gut mit den W–C-Bindungslängen der Komplexe $\{(CO)_5W[CH(OMe)Ph]\}\{NEt_4\}$ (2.34(1) Å [18]) und $(CO)_4W[H_2C=CHCO(OMe)]_2$ (2.292(8) und 2.310(7) bzw. 2.306(9) und 2.292(9) Å [19]).

Ähnliche Bindungsabstände sind auch von den Allylkomplexen $C_5H_5W(NO)(\eta^3-C_3H_5)I$ (2.244(7), 2.329(8) und 2.411(7) Å [20]) und $[Cl_2W(\eta^3-C_3H_5)(CO)_2(PPh_3)][NEt_4]$ (2.33(2), 2.20(2) und 2.35(2) Å [21]) sowie den Butadienkomplexen $Mo(\eta^4-C_4H_6)_3$ (2.29(1) Å [22]) und $C_5H_5Mo[P(OMe)_3][H_2C=CHCH=CHCH_2^tBu]I$ (2.271(9), 2.290(7), 2.356(6) und 2.367(7) Å [23]) bekannt. Ähnliche Struktur- und Bindungsverhältnisse wie in IIA' liegen auch in den Eisenkomplexen $Fe(CO)_3(\eta^4-PhCH=CHCHO)$ [24], $(PPh_3)Fe(CO)_2(\eta^4-CH_2=CHCHS)$ [25] und $(PPh_3)Fe(CO)_2(\eta^4-PhCH=CHCHO)$ [26] vor. Demgegenüber findet man für die homoleptische Verbindung $W(\eta^4-CH_2=CHCOMe)_3$ deutlich unterschiedliche W–C-Abstände (2.12(2), 2.29(2) und 2.42(2) Å [27]) und formuliert daher einen zu C analogen kombinierten σ/π -Bindungstyp, so wie dies auch von $(C_5H_5)_2M(1,3-dien)$ -Komplexen ($M = Zr, Hf$) bekannt ist [28]. Die Atomabstände im Alkenylketonliganden werden durch Komplexierung deutlich verändert. Der ehemalige Dop-

pelbindungsabstand C(5)–C(6) ist durch die Koordination an das Metall auf 1.46(1) Å aufgeweitet, die ehemalige Einfachbindung C(3)–C(5) auf 1.41(1) Å verkürzt. Der Abstand C(3)–O(3) (1.31(1) Å) spricht für eine deutliche Abnahme des ehemaligen Doppelbindungscharakters. Aufgrund dieser "ausgemittelten" C–C-Abstände darf geschlossen werden, dass in *Ila'* vor allem die Resonanzstrukturen des Typs **B** und **C** realisiert sind. Ein wesentlicher Unterschied zum Metallacyclus $C_5Me_5(CO)_2W[MeC=CMeC(O)Me]$ [11] sind die W–CO-Abstände in *Ila'*, die mit 2.021(8) bzw. 2.022(8) Å um ca. 0.08 Å länger sind als im Metallacyclus vom Typ I. Dies ist auf die verringerte Rückbindung $M \rightarrow CO$ in *Ila'* zurückzuführen, die durch den Kationencharakter der Komplexe II bedingt ist.

Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden routinemässig unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und frisch destilliert. Zur Aufnahme der IR-Spektren standen die Spektrometer Perkin–Elmer 297 und 983 G zur Verfügung. Die NMR-Spektren wurden an den Geräten JEOL FX 90Q bzw. Bruker WM 250 bzw. AC 300 aufgenommen, die Massenspektren mit dem Instrument Varian MAT CH7 (Elektronenstoss-Ionenquelle IXB). Die metallacyclischen Alkenylketonkomplexe I wurden nach Literaturangaben dargestellt [11].

Darstellung der Komplexe II

1 mmol des jeweiligen Metallacyclus I wird in ca. 50 ml Dichlormethan gelöst und dann unter Rühren bei $-30^\circ C$ langsam (tropfenweise) mit einer äquimolaren Menge BF_4 (54%ige Lösung in Ether) versetzt. Dabei ist nur eine sehr geringe Farbänderung feststellbar, jedoch kann die Reaktion sehr gut durch IR-Spektroskopie verfolgt werden. Wenn kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist, wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Der ölige Rückstand wird unter kräftigem Rühren mehrmals mit Pentan gewaschen, das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Dabei fallen die Komplexe II als Feststoffe in reiner Form an. Zur langsamen Kristallisation kann der ölige Rückstand erneut in Dichlormethan aufgenommen und solange mit Diethylether versetzt werden, bis sich die Komplexe II gerade noch lösen. Das Lösungsmittelgemisch wird dann über Nacht auf Trockeneis gehalten. Die kristallisierten Produkte werden nach dem Dekantieren der Mutterlauge nochmals mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: spektroskopisch quantitativ, isoliert ca. 90%.

Ila: $Cp' = \eta^5-C_5H_5$; $R^1 = Ph$, $R^2 = H$; $C_{17}H_{15}BF_4O_3W$ (537.96). Zers.: ab ca. $140^\circ C$.

Ilb: $Cp' = \eta^5-C_5H_5$; $R^1 = R^2 = Me$; $C_{13}H_{14}BF_4O_3W$ (488.91). Zers.: ab ca. $150^\circ C$.

Ila': $Cp' = \eta^5-C_5Me_5$; $R^1 = Ph$, $R^2 = H$; $C_{22}H_{25}BF_4O_3W$ (608.09). Fp.: $83-85^\circ C$.

Elementaranalyse: Gef.: C, 39.69; H, 3.97. $\{C_5Me_5(CO)_2W[PhCH=CHCOMe]\} \cdot (BF_4) \cdot CH_2Cl_2$ ber.: C, 39.86; H, 3.93%. MS: m/z 521 $\{C_5Me_5(CO)_2W[PhCH=CHCOMe]\}^+$, bezogen auf ^{184}W .

Ilb': $Cp' = \eta^5-C_5Me_5$; $R^1 = R^2 = Me$; $C_{18}H_{24}BF_4O_3W$ (559.04) Zers.: ab ca. $165^\circ C$.

Röntgenkristallographie

Die Röntgenmessungen erfolgten auf einem Philips-PW1100-Diffraktometer (Mo- K_α -Strahlung; λ 0.71069 Å, Graphitmonochromator; $21^\circ C$). Kristallabmes-

sungen: 0.28, 0.20, 0.22 mm. Kristall unter Ar in einem Lindemann-Glasröhrchen eingeschlossen. Kristalldaten für $\text{BC}_{23}\text{Cl}_2\text{F}_4\text{H}_{26}\text{O}_3\text{W}$ (M 692.02): monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (entsprechend den Auslöschungen $h\ 0\ l$ fehlt für $h + l = 2n + 1$, $0\ k\ 0$ fehlt für $k = 2n + 1$). Gitterkonstanten aus den θ -Werten von 14 zentrierten Reflexen: a 18.202(5), b 11.823(3), c 12.440(3) Å, β 101.54(3)°. Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich: $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 4832 unabhängige Reflexe; die 4418 Reflexe mit $I \geq 1\sigma(I)$ zu den weiteren Rechnungen benutzt. Lp-Korrektur und (in einem späteren Stadium) empirische Absorptionskorrektur [29] angebracht (μ 44.4 cm^{-1}). Strukturbestimmung mittels der Schweratomtechnik. H-Atome ignoriert.

TABELLE 4
ATOMPARAMETER

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
<i>Kation</i>				
W	0.47845(2)	0.18070(2)	0.21993(2)	0.037(1)
O(1)	0.4400(4)	0.2734(6)	-0.0227(5)	0.067(4)
C(1)	0.4526(4)	0.2393(7)	0.0644(6)	0.045(4)
O(2)	0.4978(4)	-0.0519(5)	0.1051(6)	0.076(4)
C(2)	0.4873(5)	0.0308(6)	0.1455(7)	0.052(4)
O(3)	0.4352(3)	0.0818(5)	0.3394(5)	0.056(3)
C(3)	0.3774(5)	0.0736(7)	0.2576(7)	0.050(4)
C(4)	0.3448(5)	-0.0426(8)	0.2218(9)	0.071(6)
C(5)	0.3492(5)	0.1755(6)	0.2078(8)	0.052(5)
C(6)	0.3785(4)	0.2778(7)	0.2659(7)	0.048(4)
C(7)	0.3532(4)	0.3922(7)	0.2230(7)	0.048(4)
C(8)	0.3249(5)	0.4146(8)	0.1117(8)	0.061(5)
C(9)	0.3038(5)	0.5278(8)	0.0753(9)	0.070(6)
C(10)	0.3093(6)	0.6130(8)	0.1538(10)	0.077(7)
C(11)	0.3324(5)	0.5892(8)	0.2655(10)	0.074(6)
C(12)	0.3547(4)	0.4812(7)	0.3003(8)	0.060(5)
C(21)	0.6056(4)	0.1507(7)	0.2847(7)	0.047(4)
C(22)	0.5796(5)	0.2056(7)	0.3703(7)	0.050(4)
C(23)	0.5522(4)	0.3149(6)	0.3336(7)	0.048(4)
C(24)	0.5622(5)	0.3285(6)	0.2237(7)	0.047(4)
C(25)	0.5975(4)	0.2271(7)	0.1934(6)	0.046(4)
C(31)	0.6481(6)	0.0394(8)	0.2953(10)	0.077(6)
C(32)	0.5812(6)	0.1536(9)	0.4812(7)	0.070(6)
C(33)	0.5324(5)	0.4058(8)	0.4089(7)	0.064(5)
C(34)	0.5532(6)	0.4388(7)	0.1589(9)	0.069(6)
C(35)	0.6302(6)	0.2123(9)	0.0924(9)	0.070(6)
<i>Anion</i>				
B	0.7542(7)	0.3889(10)	0.4083(10)	0.069(6)
F(1)	0.7218(4)	0.3333(9)	0.4806(7)	0.144(8)
F(2)	0.7108(5)	0.4639(9)	0.3537(11)	0.181(9)
F(3)	0.8240(3)	0.4263(6)	0.4528(5)	0.091(4)
F(4)	0.7586(7)	0.3146(12)	0.3301(12)	0.227(14)
<i>Kristall-Methylenchlorid</i>				
C(40)	0.6197(8)	0.7181(11)	0.3142(11)	0.095(8)
Cl(1)	0.5229(2)	0.7172(3)	0.2856(3)	0.104(2)
Cl(2)	0.6576(3)	0.7635(4)	0.4485(3)	0.136(3)

Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren führte zu $R = 0.047$ und $R_w(F) = 0.055$. Atomparameter s. Tab. 4 [30]. Die benutzten Formfaktorwerte für Neutralatome stammen aus [31], die Korrekturwerte aus [32]. Benutztes Programmsystem SHELX-76-System [33].

Dank

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

Literatur

- 1 H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 105.
- 2 P.L. Watson und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2055.
- 3 R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 98.
- 4 A.F. Hill, W.R. Roper, J.M. Waters und A.H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5939.
- 5 N.M. Kostić und R.F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3879.
- 6 F.R. Kreissl, W.J. Sieber, M. Wolfruber und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 618; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 640.
- 7 F.R. Kreissl, W.J. Sieber und M. Wolfruber, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C45.
- 8 R.B. King und A. Fronzaglia, *Chem. Commun.*, (1966) 274.
- 9 K. Stark, J.E. Lancaster, H.D. Murdoch und E. Weiss, *Z. Naturforsch. B*, 19 (1964) 284.
- 10 J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty und J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, 39 (1972) 329.
- 11 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, U. Thewalt und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 165.
- 12 D. Leibfritz und H. tom Dieck, *J. Organomet. Chem.*, 105 (1976) 255.
- 13 M.S. Brookhart, G.W. Koszalka, G.O. Nelson, G. Scholes und R.A. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8155.
- 14 J.L. Atwood, K.E. Stone, H.G. Alt, D.C. Hrnčir und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) C4; 132 (1977) 367.
- 15 M.R. Churchill und W.J. Youngs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 321.
- 16 S.R. Fletcher, S. Shortland, A.C. Skapski und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 922; S.R. Fletcher und A.C. Skapski, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 299.
- 17 N.G. Bokiy, Y.V. Gatilov, Y.T. Struchkov und N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 213.
- 18 C.P. Casey, S.W. Polichnowski, H.E. Tuinstra, L.D. Albin und J.C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3045.
- 19 F.-W. Grevels, M. Lindemann, R. Benn, R. Goddard und C. Krüger, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1298.
- 20 T.J. Greenhough, P. Legzdins, D.T. Martin und J. Trotter, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3268.
- 21 M. Boyer, J.C. Daran und Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 177.
- 22 P.S. Skell und M.J. McGlinchey, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 215; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 195.
- 23 R.G. Beevor, M.J. Freeman, M. Green, C.E. Morton und A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 68.
- 24 A. de Cian und R. Weiss, *Acta Crystallogr. B*, 28 (1972) 3273.
- 25 R.L. Harlow und C.E. Pfluger, *Acta Crystallogr. B*, 29 (1973) 2633.
- 26 M. Sacerdoti, V. Bertolasi und G. Gilli, *Acta Crystallogr. B*, 36 (1980) 1061 und darin enthaltene Zitate.
- 27 R.E. Moriarty, R.D. Ernst und R. Bau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 1242.
- 28 G. Erker, C. Krüger und G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 1.
- 29 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr. A*, 39 (1983) 158.
- 30 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52221, angefordert werden.
- 31 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A*, 24 (1968) 321.
- 32 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 33 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.