

DARSTELLUNG, CHARAKTERISIERUNG UND MOLEKÜLSTRUKTUR DES η^2 -ACYLKOMPLEXES $C_5Me_5(CO)(CF_3COO)_2W[\eta^2-C(O)CH_2CH_2COMe]$

HEIDI I. HAYEN, HELMUT G. ALT*

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

und ROBIN D. ROGERS*

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, Illinois (U.S.A.)

(Eingegangen den 29. November 1986)

Summary

The reaction of the five-membered metallacyclic alkenylketone complex $C_5Me_5(CO)_2W[HC=CHC(O)Me]$ (I) with CF_3COOH yields the η^2 -acyl complex $C_5Me_5(CO)(CF_3COO)_2W[\eta^2-C(O)CH_2CH_2COMe]$ (II). Compound II was identified from elemental analysis, by IR, 1H , ^{13}C , ^{19}F NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis. Thermolysis of II leads to elimination of one CO and formation of the alkyl complex *cis*- $C_5Me_5(CO)(CF_3COO)_2W(CH_2CH_2COMe)$ (III). The reaction of II with HCl gives the substitution product $C_5Me_5(CO)(Cl)_2W[\eta^2-C(O)CH_2CH_2COMe]$ (IV).

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung des fünfgliedrigen metallacyclischen Alkenylketon-Komplexes $C_5Me_5(CO)_2W[HC=CHC(O)Me]$ (I) mit CF_3COOH entsteht der η^2 -Acylkomplex $C_5Me_5(CO)(CF_3COO)_2W[\eta^2-C(O)CH_2CH_2COMe]$ (II). Die Verbindung II wurde durch Elementaranalyse, IR, 1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie sowie durch Röntgenstrukturanalyse identifiziert. Bei der Thermolyse von II wird unter Eliminierung eines CO-Moleküls der Komplex *cis*- $C_5Me_5(CO)(CF_3COO)_2W(CH_2CH_2COMe)$ (III) gebildet. Die Umsetzung von II mit HCl liefert das Substitutionsprodukt $C_5Me_5(CO)(Cl)_2W[\eta^2-C(O)CH_2CH_2COMe]$ (IV).

Einleitung

Trifluoressigsäure eignet sich im allgemeinen gut zur Spaltung von Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen [1–3]. Bei der Umsetzung des fünfgliedrigen metallacyclischen Alkenylketonkomplexes $C_5Me_5(CO)_2W[HC=CHC(O)Me]$ (I) mit Trifluores-

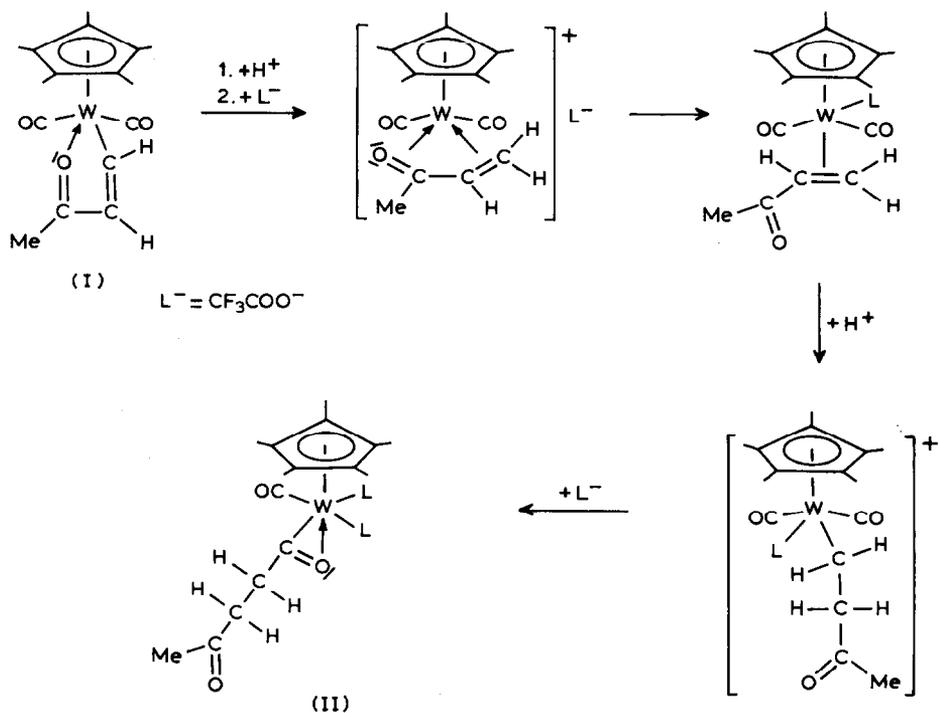
sigsäure bei -30°C erhält man jedoch in einer Hydrierungsreaktion den 16-Elektronen-Alkylkomplex *trans*- $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{W}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe})$ [4], der unter Öffnung des metallacyclischen Rings gebildet wird. In dieser Arbeit berichten wir über dieselbe Reaktion, die aber bei 0°C zu einem unterschiedlichen Produkt führt.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese des η^2 -Acylkomplexes $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{CF}_3\text{COO})_2\overline{\text{W}}[\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe}]$ (II)

Bei der tropfenweise Zugabe von Trifluoressigsäure zu einer Lösung von $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\overline{\text{W}}[\text{HC}=\text{CHC}(\text{O})\text{Me}]$ (I) in Toluol bei 0°C entsteht der η^2 -Acylkomplex II (Schema 1). Bei dieser Reaktion wird ein CO-Ligand in I durch zwei Trifluoroacetatreste ersetzt, wobei die Doppelbindung des Alkenylketonliganden hydriert wird. Gleichzeitig wird das freiwerdende CO-Molekül formal in die $\text{W}-\text{C}_\alpha$ -Bindung inseriert, so dass ein Dreiring ausgebildet werden kann. Derartige Einschleibungsreaktionen von Kohlenmonoxid in Metall-Kohlenstoffbindungen sind bekannt [5-11].

Es wird angenommen, dass der erste Schritt bei der Reaktion von I mit CF_3COOH in einer Protonierung der Ketofunktion des Alkenylketonliganden von I besteht. Durch Wasserstoffübertragung auf C_α bildet sich ein kationischer Alkenylketonkomplex, der isolierbar ist, wenn das Gegenion L^- ein nichtkoordinierendes Anion



SCHEMA 1

darstellt. Bei der Reaktion des phenylsubstituierten Wolframacyclus $C_5Me_5(CO)_2W[PhC=CHC(O)Me]$ mit HBF_4 können entsprechende salzartige Alkenylketonkomplexe isoliert und charakterisiert werden [12]. Im Fall von $L = CF_3COO$ erfolgt jedoch Koordination des Anions an das Metall bei gleichzeitiger Bildung eines olefinischen Neutralkomplexes, der durch erneute Protonierung in das Kation $[C_5Me_5(CO)_2(CF_3COO)W(CH_2CH_2COMe)]^+$ übergeht. Dieses liefert dann durch Anlagerung von CF_3COO^- und Insertion des freierwerdenden CO-Liganden in die $W-C_\alpha$ -Bindung den Neutralkomplex II.

Nach einem ähnlichen Schema dürfte auch die säureinduzierte Umwandlung des ylidischen Metallacyclopropankomplexes $C_5Me_5(CO)_2W[(PMe_3)HC-CHCOMe]$ in $[C_5Me_5W(CO)_2(CF_3COO)_2]^- [PMe_3CH_2CH_2COMe]^+$ [3] und die Reaktion der Carbinkomplexe $C_5H_5(CO)_2W(\equiv CR)$ ($R = Me, MeC_6H_4$) mit HCl zu $C_5H_5(CO)(Cl)_2W(COCH_2R)$ [13,14] ablaufen.

Infolge der *cis*-ständigen Anordnung der zwei Trifluoracetatliganden darf für II eine pseudo-oktaedrische Struktur angenommen werden. Dem Zentralmetall wird in diesem 18-Elektronen-Komplex die Oxidationsstufe +IV zugeordnet.

Spektroskopische Charakterisierung von II

Die Struktur von II in Lösung kann durch spektroskopische Untersuchungen nicht eindeutig gesichert werden, da nicht unterschieden werden kann, ob das Sauerstoffatom der α -ständigen Acylgruppe oder dasjenige der zweiten Ketogruppe die Bindung zum Metall eingeht. So sind zwei mögliche Strukturen in Betracht zu ziehen: eine Dreiringstruktur mit freier Alkylketongruppe oder ein sechsgliedriger Metallacyclus. Die Molekülstruktur des Festkörpers spricht für die erste Möglichkeit. Im IR-Spektrum von II (Tab. 1) erkennt man den terminalen CO-Liganden an einer scharfen Bande bei 2033 cm^{-1} , während sich die freie Ketogruppe durch eine Absorption bei 1695 cm^{-1} bemerkbar macht. Eine schwache Bande bei niedrigeren Wellenzahlen (1581 cm^{-1}) deutet auf eine Metall-Sauerstoff-Wechselwirkung der zweiten Ketogruppe hin. Sie ist vergleichbar mit der analogen Bande anderer Metall-Heterocyclen, wie $C_5H_5(PPh_3)Ru[PhC=CMeC(O)Me]$ (1572 cm^{-1}) [15], $C_5H_5(CO)_2W[R^1C=CR^2C(O)Me]$ ($R^1 = R^2 = H, Me, Ph$) ($1510\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$) [16] oder $C_5H_5M[C(O)Me]R$ ($M = Zr, Hf; R = Me, Ph$) ($1545\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) [17]. Die beiden CF_3COO -Gruppen zeigen im IR-Spektrum zwei Banden bei 1715 und 1700 cm^{-1} . Im ^{19}F -NMR-Spektrum treten zwei Signale bei $\delta\ 4.80$ und 5.22 ppm auf, so wie dies von *cis*-ständigen CF_3COO -Liganden erwartet wird.

Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 2) wird ersichtlich, dass II als Isomerenpaar im Verhältnis von etwa 3/1 auftritt. Es könnte sich hierbei um die beiden vorgeschlagenen Strukturtypen des Drei- und Sechsrings handeln; aufgrund der nur geringfügig voneinander abweichenden NMR-Daten wird aber die Annahme favorisiert, dass zwei Dreiringstrukturen vorliegen, in denen C(acyl) und O(acyl) in ihrer räumlichen Anordnung vertauscht sind (IIa,b). Es soll hier nur auf dasjenige Isomere mit der grösseren Konzentration eingegangen werden. Für dieses werden zwei Quadruplettsignale ($\delta\ 114.6$ bzw. 114.8 ppm) für die CF_3 - und die COO -Gruppen ($\delta\ 160.5$ bzw. 160.7 ppm) gefunden. Protonengekoppelte ^{13}C -NMR-Messungen beweisen die Insertion eines CO-Moleküls in die $W-C_\alpha$ -Bindung von I, da das stark tieffeldverschobene Resonanzsignal bei $\delta\ 278.8\text{ ppm}$ mit einer $^1J(W,C)$ -Kopplung von 66.4 Hz nicht von einer Alkylgruppe herrühren kann. Dies spricht zusammen mit der chemischen Verschiebung für einen carbenoiden Charakter dieses Kohlen-

(Fortsetzung s. S. 344)

TABELLE 1
 IR,^a ¹H-NMR,^b UND ¹⁹F-NMR ^c-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE II-IV

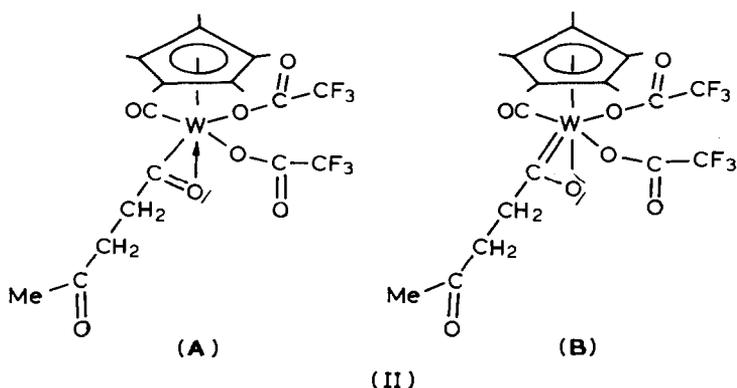
Komplex	IR		¹ H-NMR		¹⁹ F-NMR	
	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{COO})$	$\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$	$\delta(\text{CH}_2\text{CH}_2)$ [³ J(H,H)]	$\delta(\text{Me})$	$\delta(\text{CF}_3)$
C ₅ Me ₅ (CO)(CF ₃ COO) ₂ W[η^2 -C(O)CH ₂ CH ₂ COMe] (IIa)	2033	1715	2.28	2.92(dd)	2.16	4.80
	1695	1700		3.20(dd)		5.22
	1581			3.61(dd)		
C ₅ Me ₅ (CO)(CF ₃ COO) ₂ W[η^2 -C(O)CH ₂ CH ₂ COMe] (IIb)	2033	1715	2.31	2.99(dd)	2.20	4.80
	1695	1700		3.13(dd)		5.22
	1581			3.53(dd)		
<i>cis</i> -C ₅ Me ₅ (CO)(CF ₃ COO) ₂ W(CH ₂ CH ₂ COMe) (III)	1940	1710	1.97	3.65(t)/2.30(t)	2.54	4.34
	1620	1690		[8.9]		4.94
C ₅ Me ₅ (CO)(Cl) ₂ W[η^2 -C(O)CH ₂ CH ₂ COMe] (IV)	2013	-	2.28	2.81(2dd)	2.23	-
	1695			3.08(2dd)		
				3.10(2dd)		
				3.65(2dd)		

^a In cm⁻¹ (THF). ^b In ppm (Aceton-d₆), bei -20 °C, J in Hz. dd = Doppeldublett, t = Triplett, m = Multiplett. ^c Rel. CF₃COOH in D₂O.

TABELLE 2
 ^{13}C -NMR-DATEN ^a DER KOMPLEXE II-IV

Komplex	$\delta(\text{C}_3\text{Me}_5)$ [$^1J(\text{C,H})$]	$\delta(\text{CO})$	$\delta(\text{C-C})$ [$^1J(\text{C,H})$]	$\delta(\text{Me})$ [$^1J(\text{C,H})$]	$\delta(\text{CF}_3)$ [$^1J(\text{F,C})$]	$\delta(\text{COO})$ [$^2J(\text{F,C})$]
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{CF}_3\text{COO})_2\overline{\text{W}}[\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe}]$ (IIa)	109.0 10.7 [129.0]	278.8 ^b 208.2 206.0	39.6/34.4 [127.9/132.8]	29.1 [127.9]	114.6(q)/114.8(q) [290.0]	160.5(q)/160.7(q) [38.1]
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{CF}_3\text{COO})_2\overline{\text{W}}[\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe}]$ (IIb)	108.2 11.4	278.1 208.6 206.7	40.3/34.4	30.3	n.e.	n.e.
<i>cis</i> - $\text{C}_2\text{Me}_5(\text{CO})(\text{CF}_3\text{COO})_2\overline{\text{W}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe})$ (III)	110.2 9.8 [129.0]	239.8 229.7	49.9/49.5 [120.1/116.2]	30.3 [129.8]	117.9(q) [253.9]	161.4(q) [37.1]
$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{Cl})_2\overline{\text{W}}[\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe}]$ (IV)	106.9 11.8	278.1 223.5 207.6	39.1/34.7	29.8	-	-

^a In ppm (Aceton-*d*₆), bei -20°C, *J* in Hz, *q* = Quartett, n.e. = nicht eindeutig. ^b $^1J(\text{W,C})$ 66.4 Hz.

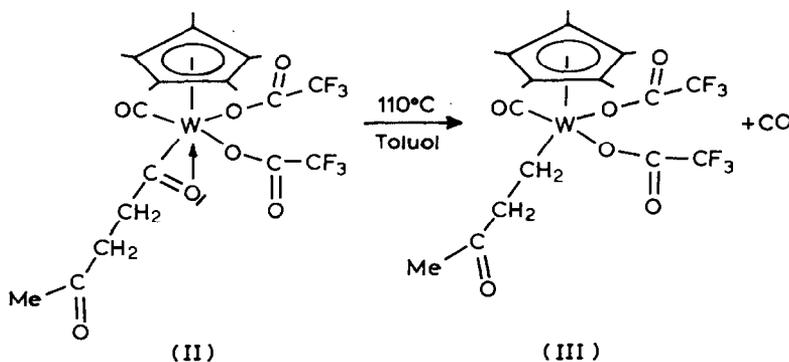


stoffatoms [18] und rechtfertigt in Ergänzung mit den röntgenographischen Befunden die Formulierung der Resonanzstruktur B.

Auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1) liefert keine eindeutigen Aussagen über die wahre Struktur von II in Lösung. Die vier Wasserstoffatome der beiden CH_2 -Gruppen im Alkylketonliganden sind sowohl in der Dreiring- als auch in der Sechsringsstruktur diastereotop und ergeben ein ABXY-Spinsystem. Man beobachtet zwei derartige Aufspaltungsmuster unterschiedlicher Intensität (Fig. 1), die durch die Kopplung von jeweils vier magnetisch nicht äquivalenten Protonen herrühren. Dieses Aufspaltungsmuster verändert sich auch bei 90°C (in Toluol- d_8) nicht.

Thermolyse und Umsetzung mit HCl

Beim Erhitzen von II in Toluollösung erhält man unter CO-Eliminierung und Öffnung der W-O-Bindung den 16-Elektronen-Komplex $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{-W}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe})$ (III), der *cis*-ständige Trifluoroacetatliganden enthält.



Wir nehmen an, dass bei dieser Reaktion zunächst der terminale CO-Ligand eliminiert wird und dann eine Umlagerung zu III eintritt. Ähnliche Decarbonylierungsreaktionen von Acylkomplexen zur Darstellung der entsprechenden Alkylverbindungen sind bekannt [19–24].

Die pseudo-oktaedrische Struktur des 18-Elektronen-Komplexes II wird durch die Thermolyse in eine pseudo-tetragonal-pyramidale Anordnung der Liganden um das Zentralmetall verwandelt.

Die $\nu(\text{CO})$ -Bande der Ketogruppe im IR-Spektrum von III (Tab. 1) liegt mit

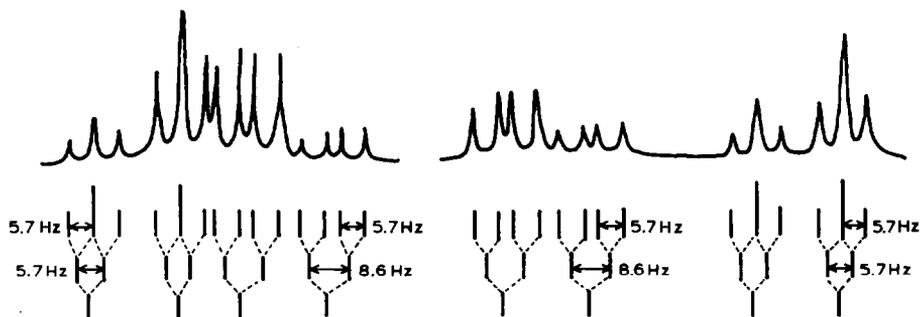


Fig. 1. Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{CF}_3\text{COO})_2\overline{\text{W}}[\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe}]$ (II): Zwei ABXY-Aufspaltungsmuster unterschiedlicher Intensität der zwei CH_2 -Gruppen in den Isomeren IIa und IIb.

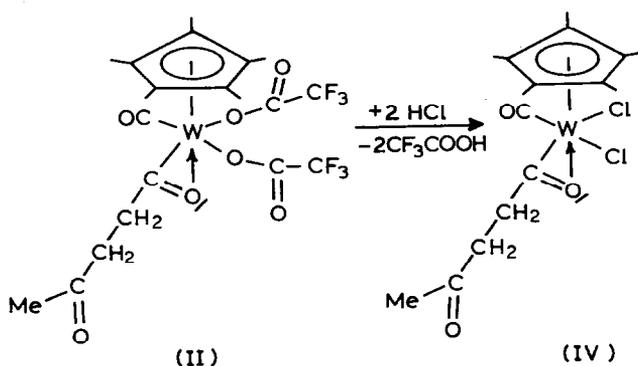
1620 cm^{-1} so hoch, dass eine Wechselwirkung des Sauerstoffs mit dem Metall auszuschließen ist und III somit als 16-Elektronen-Komplex einzustufen ist.

Die vier Wasserstoffatome der beiden CH_2 -Gruppen des Alkylketonliganden in III sind im Gegensatz zu denen in II nicht diastereotop, so dass im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von III (Tab. 1) zwei Triplets bei δ 2.30 und 3.65 ppm mit einer $^3J(\text{H,H})$ -Kopplung von 8.9 Hz auftreten.

Die *cis*-ständige Anordnung der CF_3COO -Liganden erkennt man im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum an zwei Signalen bei δ 4.34 und 4.94 ppm.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum fallen die erwarteten zwei Quadruplettsignale für die CF_3 - und die COO -Gruppen zusammen (δ 117.9 bzw. 161.4 ppm).

Die CF_3COO -Liganden in II lassen sich durch HCl -Gas gegen Cl -Liganden austauschen, wobei der Komplex $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{Cl})_2\overline{\text{W}}[\eta^2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe}]$ (IV) entsteht.



Seine IR- und NMR-Daten (Tab. 1 und 2) sind denen von II sehr ähnlich; deshalb darf auf eine ähnliche Konstitution geschlossen werden. Die Verbindung IV konnte bislang noch nicht in reiner Form dargestellt werden, da sie sehr instabil ist.

Festkörperstruktur von II

Der Acylkomplex II kristallisiert aus CH_2Cl_2 in Form orangefarbener Würfel, an denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. Sie zeigt für II einen verzerrten Oktaeder, auf dessen Spitze der Pentamethylcyclopentadienylring liegt (Fig. 2). Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel werden in Tab. 3 aufgeführt.

In II besetzt die α -ständige Acylgruppe zwei Koordinationsstellen. Ihre η^2 -Koordination folgt aus dem $\text{W}-\text{C}(6)$ -Abstand von 1.989(6) Å, der kürzer als eine $\text{W}-\text{C}$ -Einfachbindung ist [vgl. 25–29], und aus der kurzen $\text{W}-\text{O}(6)$ -Bindungslänge von 2.138(4) Å. Der Doppelbindungscharakter der $\text{W}-\text{C}(6)$ -Bindung, der stärker ausgeprägt ist als der der $\text{W}-\text{CO}$ -Bindung (2.012(6) Å), kann durch das Ansteigen des π -Bindungsanteils der $\text{W}-\text{C}(6)$ -Bindung erklärt werden, der durch den elektronenreichen C_5Me_5 -Liganden in *trans*-Position zum η^2 -Acylliganden hervorgerufen wird. Dieser Doppelbindungscharakter wird auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von II anhand der starken Entschirmung des Acyl-Kohlenstoffsignals (vgl. Tab. 2) offenkundig. Die $\text{C}(6)-\text{O}(6)$ -Doppelbindung (1.261(7) Å) wird gegenüber einer nicht koordinierenden Acetylfunktion – wie in dem Ylidkomplex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}[(\text{PMe}_3)\text{HC}-\text{CHCOMe}]$ (1.217(12) Å) [25] oder der Metallacyclopropanverbindung $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})(\text{NO})\text{W}(\text{HCIC}-\text{CHCOMe})$ (1.218(13) Å) [30] – deutlich aufgeweitet.

Auch der $\text{W}-\text{C}(6)-\text{O}(6)$ -Winkel von $78.8(4)^\circ$ spricht für eine η^2 -Koordination des Acylliganden.

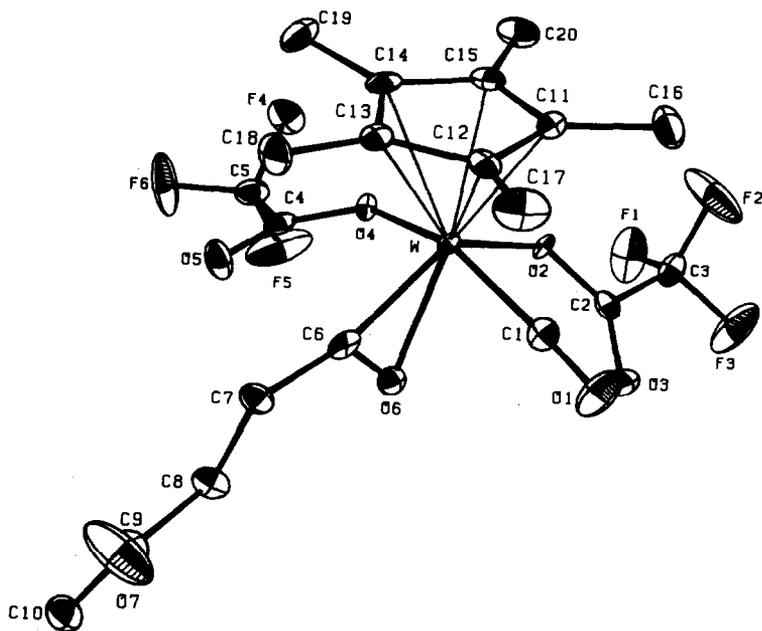


Fig. 2. Molekülstruktur von $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{W}[\eta^2-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COMe}]$ (II). Die Atome sind durch Ellipsoide dargestellt, die 50% ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit, bedingt durch ihre thermische Bewegung, wiedergeben. Wasserstoffatome wurden übersichtshalber weggelassen.

TABELLE 3

WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) FÜR $C_5Me_5(CO)(CF_3COO)_2W[\eta^2-C(O)CH_2CH_2COMe] (II)^a$

W-O(2)	2.105(4)	O(2)-W-O(4)	75.9(1)
W-O(4)	2.135(4)	O(2)-W-O(6)	91.4(1)
W-O(6)	2.138(4)	O(4)-W-O(6)	79.4(1)
W-C(1)	2.012(6)	O(2)-W-C(1)	90.5(2)
W-C(6)	1.989(6)	O(4)-W-C(1)	155.0(2)
W-C(11)	2.290(6)	O(6)-W-C(1)	80.1(2)
W-C(12)	2.344(6)	O(2)-W-C(6)	126.6(2)
W-C(13)	2.397(6)	O(4)-W-C(6)	87.3(2)
W-C(14)	2.372(6)	O(6)-W-C(6)	35.3(2)
W-C(15)	2.289(6)	C(1)-W-C(6)	84.1(2)
W-Z	1.994	W-O(2)-C(2)	126.4(4)
C(1)-O(1)	1.154(7)	W-O(4)-C(4)	125.8(4)
C(6)-O(6)	1.261(7)	W-O(6)-C(6)	65.9(3)
C(9)-O(7)	1.195(8)	W-C(1)-O(1)	177.8(5)
C(6)-C(7)	1.505(8)	W-C(6)-O(6)	78.8(4)
C(7)-C(8)	1.517(8)	W-C(6)-C(7)	156.1(5)
C(8)-C(9)	1.504(8)	O(6)-C(6)-C(7)	124.5(6)
C(9)-C(10)	1.495(8)	C(6)-C(7)-C(8)	114.5(5)
		C(7)-C(8)-C(9)	112.0(5)
<i>Torsionswinkel</i> (°)		O(7)-C(9)-C(8)	122.1(6)
O(6)-C(6)-C(7)-C(8)	-19.2	O(7)-C(9)-C(10)	121.6(6)
W-C(6)-C(7)-C(8)	174.9	C(8)-C(9)-C(10)	116.2(6)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	171.2	Z-W-C(1)	99.2
		Z-W-O(2)	114.6
		Z-W-O(4)	105.4
		Z-W-O(6)	154.0
		Z-W-C(6)	118.7

^a Das Zentrum des Pentamethylcyclopentadienylringes ist mit Z bezeichnet.

In anderen röntgenographisch identifizierten Metall- η^2 -acyl-Strukturen werden ähnliche Abstände und Winkel angegeben: Zr-C(acyl) 2.197 und Zr-O(acyl) 2.206 Å in $(C_5H_5)_2Zr(COMe)Me$ [31]; Ti-C(acyl) 2.07(2) und Ti-O(acyl) 2.194(14) Å in $(C_5H_5)_2Ti(COMe)Cl$ [32]; Mo-C(acyl) 2.023(3) und Mo-O(acyl) 2.292(2) Å in $[MoCl(COCH_2SiMe_3)(CO)_2(PMe_3)]_2$ [33]; Mo-C(acyl) 2.005(2) und Mo-O(acyl) 2.287(2) Å in $[Mo(COC_6H_4Me)(CO)_2\{HB(3,5-Me_2C_3NH_2)_3\}]^-$ [34]; W-C(acyl) 2.029(7) und W-O(acyl) 2.289(5) Å in $[WCl(COCH_2SiMe_3)(CO)_2(PMe_3)]_2$ [35].

Die in der spektroskopischen Charakterisierung von II diskutierte *cis*-Ständigkeit der beiden Trifluoracetat-Liganden wird ebenfalls durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden unter Schutzgasatmosphäre und mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindung I wurde nach bekannten Angaben dargestellt [16]. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurden folgende Instrumente verwendet: IR-Spektren: Perkin-Elmer 983 G; NMR-Spektren: JEOL FX90Q, Bruker WM 250, Bruker AC 300; Massenspektren: Varian MAT CH7.

Darstellung von II

Zu einer Lösung von 0.5 g (1.2 mmol) I in 50 ml Toluol werden bei 0 °C innerhalb von 30 min 0.5 ml CF₃COOH, gelöst in 10 ml Toluol, unter Rühren zugegeben. Bei der anschliessenden Säulenchromatographie über Kieselgel/Pentan wird zuerst mit Ether wenig *trans*-C₅Me₅(CO)(CF₃COO)₂W(CH₂CH₂COMe) [4] eluiert. Mit THF/Methanol (5/1) wird II als Hauptfraktion von der Säule gewaschen. Die Lösung wird zur Trockene gebracht, der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und in 200 ml Pentan eingetropfelt. Der ausgefallene orange gefärbte Niederschlag wird nach dem Dekantieren der Mutterlauge zweimal mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.47 g (62%); Zers. 117 °C; MS $m/z = 644$ ($M^+ - 28$, bez. auf ¹⁸⁴W); Gef.: C, 35.75, H, 3.29. C₂₀H₂₂F₆O₇W (672.23) ber.: C, 35.74; H, 3.23%.

Thermolyse von II

0.25 g (0.37 mmol) II werden in 100 ml Toluol gelöst und 2 h bei 110 °C am Rückfluss erhitzt. Die grüne Reaktionslösung wird anschliessend über Kieselgel/Pentan chromatographiert, wobei mit Ether der gelborange gefärbte Komplex III eluiert wird. Die Lösung wird zur Trockene gebracht, der Rückstand in wenig Toluol gelöst und die Lösung in 200 ml Pentan eingetropfelt. Der ausgefallene Niederschlag wird zweimal mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.15 g (63%); Zers. 113 °C; MS $m/z = 644$ (bez. auf ¹⁸⁴W).

Reaktion von II mit HCl

Eine Lösung von 0.25 g (0.37 mmol) II in 100 ml CH₂Cl₂ wird auf -30 °C gekühlt. Unter HCl-Gasatmosphäre lässt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt anschliessend weitere 30 min. Die Reaktionslösung wird anschliessend über Filterflocken filtriert und im Hochvakuum zur Trockene gebracht. Der Rückstand enthält den Komplex IV, der luft- und wärmeempfindlich ist.

Ausbeute: 80 mg (42%); Zers.: ~ 45 °C; MS: $m/z = 488$ ($M^+ - 28$, bez. auf ¹⁸⁴W).

Röntgenkristallographie von II – Kristallisation aus CH₂Cl₂

Die Röntgenmessungen erfolgten bei -150 °C mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ 0.71069 Å) auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer. Die abschliessenden Atomkoordinaten sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Berechnungen wurden mit dem SHELX-System für Computerprogramme durchgeführt [36]. Kristalldaten: Raumgruppe $P2_1/n$, Gitterkonstanten: a 12.254(3), b 10.975(2), c 17.596(3) Å, β 109.32(2)°. Berechnete Dichte für C₂₀H₂₂F₆O₇W mit $Z = 4$: $D(\text{ber.})$ 2.00 g cm⁻³. Bei den Intensitätsmessungen wurden Lp- und Absorptionskorrekturen angebracht (μ 50.2 cm⁻¹). Die weiteren Rechnungen wurden unter Benutzung der 3550 unabhängigen Reflexe mit $F \geq 5\sigma$ (F) durchgeführt. Strukturbestimmung mittels Fourier-Synthesen. Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für Neutralatome. H-Atome dabei ignoriert. $R = 0.028$ und $R_w = 0.032$. Streufaktoren für Neutralatome und Korrekturwerte aus [37]. Die Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Berechnungen lokalisiert und sind mit festen Beträgen (B 5.5 Å²) in der abschliessenden Verfeinerung enthalten.

TABELLE 4

ORTSPARAMETER DER ATOME IN $C_5Me_5(CO)(CF_3COO)_2W[\eta^2-C(O)CH_2CH_2COMe]$ (II)

Atome	x/a	y/b	z/c
W	0.02134(2)	0.87760(2)	0.25185(1)
F(1)	-0.0076(4)	1.2998(4)	0.3290(3)
F(2)	0.0722(5)	1.1975(4)	0.4330(2)
F(3)	0.1724(4)	1.3146(4)	0.3866(3)
F(4)	-0.3715(3)	0.9981(4)	0.1312(2)
F(5)	-0.3007(4)	1.0969(4)	0.0549(3)
F(6)	-0.3919(3)	0.9298(4)	0.0142(2)
O(1)	0.2950(4)	0.8761(4)	0.3154(3)
O(2)	0.0200(3)	1.0561(4)	0.2952(2)
O(3)	0.1930(4)	1.1285(4)	0.2975(2)
O(4)	-0.1447(3)	0.9466(3)	0.1826(2)
O(5)	-0.1806(4)	0.8408(4)	0.0660(2)
O(6)	0.0566(3)	0.9433(4)	0.1480(2)
O(7)	0.1382(5)	0.6227(5)	-0.0219(3)
C(1)	0.1953(5)	0.8760(5)	0.2938(3)
C(2)	0.1036(3)	1.1306(6)	0.3141(3)
C(3)	0.0857(5)	1.2351(6)	0.3670(4)
C(4)	-0.2032(5)	0.9153(5)	0.1103(3)
C(5)	-0.3185(5)	0.9856(6)	0.0772(4)
C(6)	0.0412(5)	0.8297(6)	0.1482(4)
C(7)	0.0569(5)	0.7431(6)	0.0862(3)
C(8)	0.0544(5)	0.8030(6)	0.0080(4)
C(9)	0.0887(6)	0.7160(6)	-0.0462(4)
C(10)	0.0610(6)	0.7548(6)	-0.1320(4)
C(11)	0.0562(5)	0.8030(5)	0.3792(3)
C(12)	0.0858(5)	0.7057(5)	0.3335(3)
C(13)	-0.0172(5)	0.6677(5)	0.2709(3)
C(14)	-0.1088(5)	0.7384(5)	0.2795(3)
C(15)	-0.0631(5)	0.8238(5)	0.3452(4)
C(16)	0.1361(6)	0.8596(6)	0.4548(4)
C(17)	0.1982(6)	0.6357(6)	0.3560(4)
C(18)	-0.0266(6)	0.5633(6)	0.2151(4)
C(19)	-0.2334(6)	0.7208(6)	0.2325(4)
C(20)	-0.1348(6)	0.9124(6)	0.3730(4)
H(1)[C(7)]	-0.004	0.678	0.078
H(2)[C(7)]	0.138	0.706	0.116
H(1)[C(8)]	-0.025	0.829	-0.022
H(2)[C(8)]	0.099	0.880	0.012
H(1)[C(10)]	0.067	0.831	-0.141
H(2)[C(10)]	-0.026	0.761	-0.156
H(3)[C(10)]	0.093	0.718	-0.167
H(1)[C(16)]	0.111	0.824	0.505
H(2)[C(16)]	0.124	0.952	0.460
H(3)[C(16)]	0.223	0.882	0.464
H(1)[C(17)]	0.240	0.628	0.319
H(2)[C(17)]	0.195	0.573	0.382
H(3)[C(17)]	0.257	0.682	0.401
H(1)[C(18)]	-0.079	0.584	0.159
H(2)[C(18)]	-0.057	0.482	0.235
H(3)[C(18)]	0.039	0.550	0.201
H(1)[C(19)]	-0.270	0.664	0.259

fortgesetzt

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Atome	x/a	y/b	z/c
H(2)[C(19)]	-0.235	0.698	0.178
H(3)[C(19)]	-0.282	0.797	0.219
H(1)[C(20)]	-0.166	0.877	0.408
H(2)[C(20)]	-0.207	0.948	0.336
H(3)[C(20)]	-0.089	0.992	0.407

Dank

Wir danken Herrn Dr. J. Reiner für die Aufnahme der hochaufgelösten ^1H -NMR-Spektren, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. Die Geldmittel für den Erwerb des Diffraktometers wurden vom U.S. National Science Foundation Chemical Instrumentation Program bereitgestellt.

Literatur

- 1 P.L. Watson und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2055.
- 2 H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 337.
- 3 H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 105.
- 4 H.G. Alt und H.I. Hayen, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 301.
- 5 A. Wojcicki, *Adv. Organomet. Chem.*, 11 (1973) 87.
- 6 P.L. Block, D.J. Boschetto, J.R. Rasmussen, J.P. Demers und G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2814.
- 7 K. Noak und F. Calderazzo, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 101.
- 8 A. Davison und N. Martinez, *J. Organomet. Chem.*, 74 (1974) C17.
- 9 J.L. Davidson, M. Green, D.W.A. Sharp, F.G.A. Stone und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 706.
- 10 M. Kamata, K. Hirotsu, T. Higuchi, M. Kido, K. Tatsumi, T. Yoshida und S. Otsuka, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2416.
- 11 M. Kamata, T. Yoshida, M. Kido, S. Otsuka, K. Hirotsu, T. Higuchi, K. Tatsumi und R. Hoffmann, *Organometallics*, 1 (1982) 227.
- 12 H.G. Alt und G.S. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 13 F.R. Kreissl, W.J. Sieber, M. Wolfgruber und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 640.
- 14 F.R. Kreissl, W.J. Sieber und M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1983) C45.
- 15 M.I. Bruce, R.C.F. Gardner und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1979) 906.
- 16 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, U. Thewalt und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 165.
- 17 G. Fachinetti, G. Fochi und C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1946.
- 18 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 19 J.J. Alexander und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 74.
- 20 A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova und N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 517.
- 21 A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova, N.A. Ustynyuk, B.A. Kvasov und L.V. Bogatyreva, *J. Organomet. Chem.*, 35 (1972) 185.
- 22 B.L. Booth, R.N. Hazeldine und N.P. Woffenden, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1979.
- 23 K.B. Barnett, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2009.
- 24 M. Kubota und D.M. Blake, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1368.
- 25 H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 235.
- 26 M.R. Churchill und W.J. Youngs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 321.
- 27 S.R. Fletcher, S. Shortland, A.C. Skapski und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 922.

- 28 S.R. Fletcher und A.C. Skapski, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 299.
- 29 N.G. Boki, Y.V. Gatilov, Yu.T. Struchkov und N.A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, 54 (1973) 213.
- 30 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.
- 31 G. Fachinetti, D. Floriani, F. Marchetti und S. Merlino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 522.
- 32 G. Fachinetti, D. Floriani und H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 2297.
- 33 E.C. Guzman, G. Wilkinson, R.D. Rogers, W.E. Hunter, M.J. Zaworotko und J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 229.
- 34 T. Desmond, F.J. Lalor, G. Ferguson, B. Ruhl und M. Parvez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 55.
- 35 E. Carmona, J.M. Marin, M.L. Poveda, L. Sanchez, R.D. Rogers und J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1003.
- 36 G.M. Sheldrick, SHELX, a system of computer programs for X-ray structure determination as locally modified, (1976).
- 37 *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1972, pp. 72, 99, 149.