

(25.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 213.07, 134.95, 65.71, 45.06, 43.53, 38.35$; **8**: ^{13}C -NMR (25 MHz, CDCl_3): $\delta = 214.60, 136.58, 66.88, 49.82, 41.76, 37.41$; **10**: ^{13}C -NMR (25.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 222.95, 134.41, 58.06, 41.88, 41.76, 35.17$; **11**: ^{13}C -NMR (25.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 219.48, 54.06, 42.35, 41.94, 38.00, 36.41$.

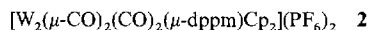
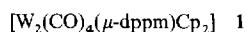
- [6] Die Stereochemie von **5** und **6** ergibt sich aus den Analysen der ^1H -NMR-Daten und den chemischen Umsetzungen. Eine weitere Bestätigung wurde durch die Röntgenstrukturanalyse eines interessanten, von **5** abgeleiteten Photoprodukts erhalten, siehe: G. Mehta, S. H. K. Reddy, V. Pattabhi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 991.
- [7] Neben **7** wurden bei der Bestrahlung untergeordnet noch weitere Photoprodukte beobachtet, die aus einer β -Spaltung resultieren.
- [8] E. Wenkert, J. E. Yoder, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2986; G. Mehta, K. S. Rao, *ibid.* **1985**, *50*, 5537.
- [9] Die Röntgenstrukturanalyse von **11** wurde von Prof. V. Pattabhi, Department of Biophysics, Madras University, Madras, durchgeführt; die Ergebnisse werden an anderer Stelle veröffentlicht.

Ein hoch elektrophiler, ungesättigter, kationischer Diwolframkomplex**

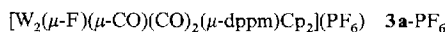
Von M. Angeles Alvarez, M. Esther Garcia, Victor Riera*, Miguel A. Ruiz, Claudette Bois und Yves Jeannin

Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen der Bindungsordnung zwei oder höher sind von Interesse, da sie bereits unter milden Bedingungen mit einer Vielzahl von Substanzen reagieren. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise $[\text{M}_2(\text{CO})_4\text{L}_2]$ ($\text{M} \equiv \text{M}$) ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)^[1a, b] oder $[\text{M}_2(\text{CO})_2\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{M}$) ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$)^[1b] mit $\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (Cp) oder verwandte Liganden, wobei die Elektrophilie dieser Komplexe vermutlich ihre charakteristischste Eigenschaft ist. Eine positive Ladung in einem Molekül mit Metall-Metall-Mehrfachbindung sollte daher dessen Elektrophilie erheblich verstärken. Solche metallorganischen Kationen – gewöhnlich durch Redoxreaktionen^[2] synthetisiert – sind jedoch sehr selten; über ihre Chemie ist wenig bekannt. Zunehmendes Interesse an solchen „Übergangsmetall-Lewis-Säuren“ erwächst aus ihrer Einsatzmöglichkeit als homogene Katalysatoren in einer Vielzahl organischer Reaktionen^[3]. Wir berichten hier über die Darstellung des ungesättigten, kationischen Diwolframkomplexes $[\text{W}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})\text{Cp}_2]^{2+}$ ($\text{W} = \text{W}$) als PF_6^- -Salz **2** ($\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) und über die bemerkenswerte Elektrophilie dieses Komplexes, dessen Reaktionen in Schema 1 zusammengefasst sind.

Die Umsetzung von **1**^[4] mit zwei Äquivalenten $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ bei -10°C in Dichlormethan liefert nahezu quantitativ **2** in Form eines violetten, mikrokristallinen Niederschlags. Das Salz **2** ist als Feststoff unter -10°C stabil,



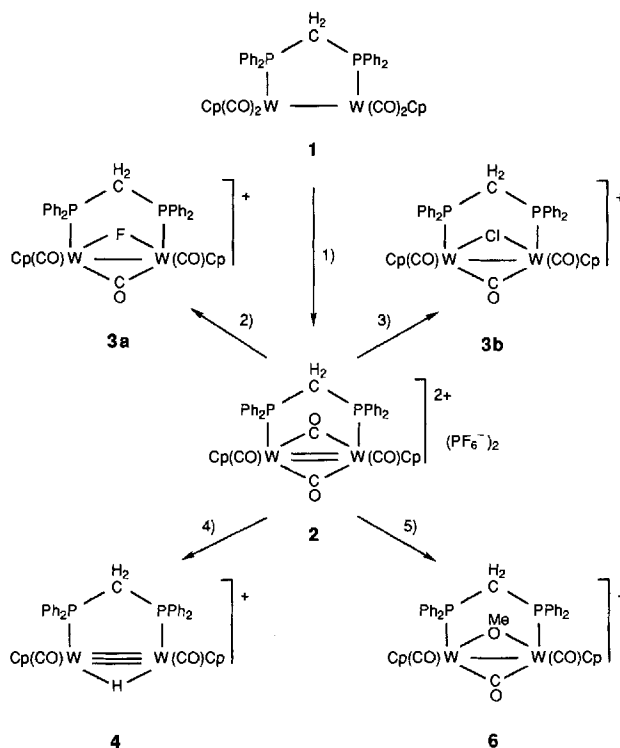
reagiert aber in Lösung sogar unterhalb dieser Temperatur schnell (z.B. in Aceton bei -40°C)^[5] zum grünbraunen, fluoroverbrückten Tricarbonylkomplex **3a** (als PF_6^- -Salz)^[6],



[*] Prof. Dr. V. Riera, Lda. M. A. Alvarez, Dr. M. E. Garcia, Dr. M. A. Ruiz
Departamento de Química Organometálica
Universidad de Oviedo, E-33071 Oviedo (Spanien)
Telefax: Int. + 8/51034-46

Dr. C. Bois, Prof. Dr. Y. Jeannin
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition
Université Pierre et Marie Curie, Paris (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (D.G.Y.C.I.T.) (PB91-0678) gefördert.



Schema 1. 1) $2[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$, -10°C , CH_2Cl_2 , 5 min. 2) 25°C , CH_2Cl_2 , 10 min. 3) $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$, CH_2Cl_2 , -30°C , 10 min. 4) $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, CH_2Cl_2 , -30°C , 10 min. 5) MeOH , -30°C , CH_2Cl_2 , 5 min. Gegenion der kationischen Komplexe **3a**, **3b**, **4** und **6**: PF_6^- .

wobei ein Fluorid-Ion vom Anion auf das Kation übertragen und ein CO-Ligand abgespalten wird. Zwar wurde die Fluoridabstraktion aus PF_6^- durch einkernige Übergangsmetallkomplexe in einigen Fällen^[7] beobachtet, doch ist nur ein einziges Beispiel einer derartigen Reaktion mit einem Zweikernkomplex^[8] bekannt. **3a** ist unseres Wissens der erste metallorganische Komplex mit einem Fluoroliganden, der eine Metall-Metall-Bindung verbrückt^[9]. Da wir bislang keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle von

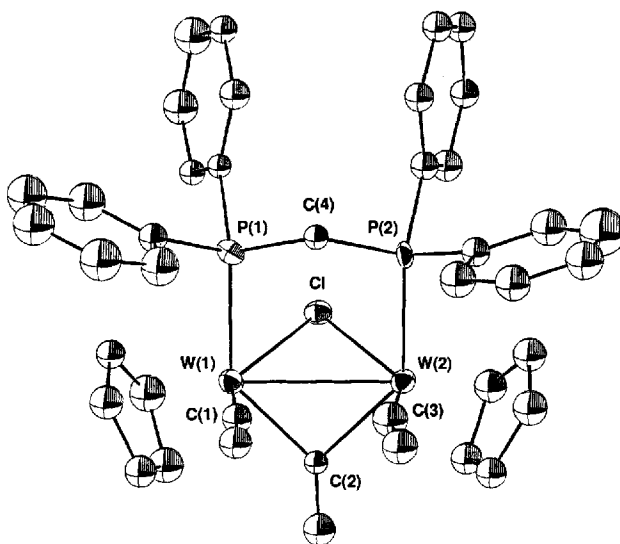


Abb. 1. Struktur des kationischen Komplexes **3b** im Kristall (ORTEP, thermische Schwingungsellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: W(1)-W(2) 3.040(3), W(1)-Cl 2.494(8), W(2)-Cl 2.457(9), W(1)-C(1) 1.96(3), W(1)-C(2) 2.11(3), W(2)-C(2) 2.13(3), W(2)-C(3) 1.87(3); W(1)-Cl(1)-W(2) 75.8(2), W(1)-C(2)-W(2) 91.7(9), W(1)-C(2)-O(2) 136.8(30), P(1)-W(1)-C(1) 84.5(10), P(1)-W(1)-C(2) 134.0(9), Cl-W(1)-C(1) 134.8(11), Cl-W(1)-C(2) 76.5(8).

3a-PF₆ züchten konnten, haben wir statt dessen das Chlor-Analogon **3b**-PF₆ kristallographisch untersucht (Abb. 1)^[10].

[W₂(μ-Cl)(μ-CO)(CO)₂(μ-dppm)Cp₂](PF₆) **3b**-PF₆

Es bildet sich nahezu spontan durch Reaktion von **2** mit [AsPh₄]Cl bei -30 °C in Dichlormethan. Die spektroskopischen Daten dieser Halogenokomplexe^[6, 11] weisen darauf hin, daß sie isostrukturell sind, und stimmt mit der Geometrie von **3b**^[10] überein. Für diese Komplexe ergibt die 18-Elektronen-Regel eine Metall-Metall-Einfachbindung, was mit dem Metall-Metall-Abstand in **3b** (3.040(3) Å) konsistent ist. Dieser liegt in einem Bereich, der für ähnliche Kationen mit Metall-Metall-Einfachbindung (z.B. 3.001(2) Å in [Mo₂(μ-I)(μ-CH₂PPh₂)(μ-PPh₂)(CO)₂Cp₂]⁺^[12] oder 3.008(2) Å in [Mo₂(μ-SiBu)₂(CO)₄Cp]²⁺^[13]) gefunden wurde.

Ein weiterer Beweis für die hohe Elektrophilie von **2** ist die ungewöhnliche Hydridabstraktion aus BH₃ · THF. Diese erfolgt bei -30 °C in Dichlormethan rasch und liefert unter spontaner Abspaltung von zwei CO-Liganden in sehr hoher Ausbeute den neuartigen ungesättigten Hydridokomplex **4** (Schema 1). Verbindung **4** zeigt ein (für verbrückende Hydri-

[W₂(μ-H)(CO)₂(μ-dppm)Cp₂]⁺ (*W*≡*W*) **4**

doliganden) ungewöhnlich tieffeldverschobenes Signal bei δ = -2.6^[14], das bis -90 °C unverändert bleibt. Diese Abschirmung kann ein Effekt der Metall-Metall-Mehrfachbindung sein^[15]. Wie erwartet, reagiert dieser ungesättigte Hydridokomplex leicht mit CO und liefert die gesättigte Verbindung **5**^[16] (Gegenion PF₆⁻, zwei Isomere), ähnlich

[W₂(μ-H)(CO)₄(μ-dppm)Cp₂]⁺ **5**

dem Dimolybdänkomplex, der kürzlich von uns dargestellt wurde und dessen Hydridoliganden NMR-Signale im üblichen Bereich (δ ca. -20) zeigen^[17].

Auch andere einfache Verbindungen reagieren mit **2** bei tiefen Temperaturen. Beispielsweise setzt sich **2** spontan mit MeOH bei -30 °C zum methoxyverbrückten Komplex **6**^[18]

[W₂(μ-OMe)(μ-CO)(CO)₂(μ-dppm)Cp₂]⁺ **6**

um, der isostrukturell zu **3a, b** ist. Komplexere Reaktionen erfolgen mit Verbindungen, die P-H- oder C-H-Bindungen enthalten, wie PPh₂H, MeC(O)H oder HC≡CPh.

Eingegangen am 2. Januar,
veränderte Fassung am 25. März 1993 [Z 5791]

- [1] a) M. D. Curtis, *Polyhedron* **1987**, *6*, 759–782; b) M. J. Winter, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 101–162, zit. Lit.
- [2] a) N. G. Connelly, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 153–185, zit. Lit.; b) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 87–130.
- [3] T. K. Hollis, N. P. Robinson, B. Bosnich, *Organometallics* **1992**, *11*, 2745–2748.
- [4] Komplex **1** wurde entsprechend seinem Molybdän-Analogon hergestellt: V. Riera, M. A. Ruiz, F. Villafañe, *Organometallics* **1992**, *11*, 2854–2863. IR (Toluol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1911 m, 1875 vs, 1837 m, 1815 m (νCO).
- [5] Das Festkörper-IR-Spektrum von **2** (Nujol) liefert keinen Hinweis auf eine Koordination von PF₆⁻ mit dem Kation: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2024 vs, 1980 w, 1864 s, 1814 vs (νCO).
- [6] Chemische Verschiebungen wurden auf die internen Standards TMS (¹H, ¹³C) und CFCl₃ (¹⁹F) oder auf den externen Standard 85 proz. H₃PO₄ (³¹P) bezogen; Vorzeichen der *J*(P,W)-Kopplungen sind nur relativ. Aufnahme der Spektren bei Raumtemperatur. Ausgewählte spektroskopische Daten für **3a**: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1969 vs, 1907 w, 1681 m (νCO). ³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, [D₆]Aceton: δ = 55.1 (d, ²*J*(P,F) = 29 Hz, ¹*J*(P,W) = 257 Hz, ²*J*(P,W) = -59 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (75.47 MHz, CD₂Cl₂): δ = 304.1 (br, μ-CO), 232.9 (s, 2 × W-CO); ¹⁹F{¹H}-NMR (188.31 MHz, [D₆]Aceton: δ = -523.8 (t, ²*J*(F,P) = 29 Hz).
- [7] N. M. Doherty, N. W. Hoffman, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 553–573.

- [8] R. Mathieu, R. Poilblanc, P. Lemoine, M. Gross, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *165*, 243–252.
- [9] In [Mn₂(μ₂-F)(μ₃-OEt)₂(CO)₆] verbrückt der Fluoroligand zwei Metallatome, die nur 2.829(7) Å voneinander entfernt sind: E. W. Abel, I. D. H. Towle, T. S. Cameron, R. E. Cordes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1943–1949. Ob eine Metall-Metall-Bindung in dieser 52-Valenzelektronen-Spezies mit drei Metallen vorliegt, ist jedoch zweifelhaft.
- [10] Kristalldaten für **3b** · CH₂Cl₂: orthorhombisch, Raumgruppe *Pcab*; *a* = 18.001(5), *b* = 19.719(15), *c* = 24.178(9) Å, *V* = 8582(12) Å³, *Z* = 8, *ρ*_{calc} = 1.91 g cm⁻³. Kristallgröße 0.65 × 0.50 × 0.30 mm. Auf einem Philips-PW1100-Diffraktometer wurden 4534 Reflexe im Bereich 1° < 2θ < 25° (μ(MoKα) = 60.4 cm⁻¹) bei 18 °C gesammelt, von denen 1721 mit *I*_o ≥ 3σ(*I*) zur Verfeinerung der Struktur verwendet wurden. Strukturlösung durch Direkte Methoden, Fourier-Kasten, Absorptionskorrektur. Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in vier Cyclen (202 Parameter). Nur die W-, Cl- und P-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, Ph- und Cp-Liganden als starre Gruppen; Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert. *R* = 0.051 (*R*_w = 0.057). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Ausgewählte spektroskopische Daten für **3b**: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1973 vs, 1911 w, 1678 m (νCO). ³¹P{¹H}-NMR (121.50 MHz, CD₂Cl₂): δ = 31.1 (s, ¹*J*(P,W) = 214 Hz, ²*J*(P,W) = -17 Hz); ¹³C{¹H}-NMR (75.47 MHz, CD₂Cl₂): δ = 294.5 (s, μ-CO), 229.0 (s, 2 × W-CO).
- [12] V. Riera, M. A. Ruiz, F. Villafañe, C. Bois, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, C23–C26.
- [13] J. Courtot-Coupez, M. Gueguen, J. E. Guerschais, J. Talarmin, F. Y. Pétillon, R. Mercier, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 81–95.
- [14] Ausgewählte spektroskopische Daten für **4**: IR [D₂]Aceton: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1917 m, 1801 vs (νCO). ¹H-NMR (200.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = -2.60 (t, ²*J*(H,P) = 8 Hz, ¹*J*(H,W) = 102 Hz, 1H, μ-H).
- [15] Die große magnetische Anisotropie von M-M-Mehrfachbindungen und deren abschirmender Effekt auf längs der M-M-Achse liegende Wasserstoffkerne ist bekannt, siehe beispielsweise: F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley, New York, **1982**, S. 221.
- [16] Ausgewählte spektroskopische Daten für **5**: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1981 vs, 1958 s, 1896 sh, m, 1881 s (νCO). ¹H-NMR (400.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = -20.79 (td, ²*J*(H,P) = 27 Hz, ⁴*J*(H,H) = 5 Hz, ¹*J*(H,W) = 102 Hz, 1H, μ-H, überwiegendes (*syn*-) Isomer [4]).
- [17] D. S. Moore, S. D. Robinson, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 415–452.
- [18] Ausgewählte spektroskopische Daten für **6**: IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1963 vs, 1896 w, 1674 m (νCO). ¹H-NMR (200.13 MHz, CD₂Cl₂): δ = 4.00 (s, 3H, μ-OMe).

Konkurrierende M=C_{Carbonyl}- und M=C_{Carben}-Bindungen: Cycloaddition an die Metall-C_{Carbonyl}-Bindung in η²-Thiocarbenkomplexen**

Von Fritz R. Kreißl*, Wolfgang Schütt, Josef Ostermeier und Eberhardt Herdtweck

Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

Cycloadditionen an Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen gewinnen zunehmend an Bedeutung bei der Metathese^[1–5] sowie in der präparativen Organischen und Metallorganischen Chemie. In Komplexen, bei denen die Kohlenstoffatome der M=C-Einheiten ausschließlich zu Carbonyl^[6–10] oder Isonitrilliganden^[7, 11, 12] gehören, greifen 1,3-Dipole bevorzugt die M=C-Bindung an, wobei unter anderem fünfgliedrige Metallheterocyclen entstehen. Liegen hingegen noch zusätzlich Carben^[15, 13, 14], Vinyliden^[15, 16] oder Carbinliganden^[17, 18] vor, so erfolgt der Angriff des 1,3-Dipols an der M-C-Mehrfachbindung dieser Gruppen.

[*] Prof. Dr. F. R. Kreißl, Dipl.-Chem. W. Schütt, Dipl.-Chem. J. Ostermeier, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3473

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.