

(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): $\delta = 219.48, 54.06, 42.35, 41.94, 38.00, 36.41$.

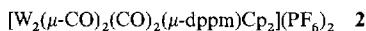
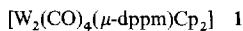
- [6] Die Stereochemie von **5** und **6** ergibt sich aus den Analysen der ^1H -NMR-Daten und den chemischen Umsetzungen. Eine weitere Bestätigung wurde durch die Röntgenstrukturanalyse eines interessanten, von **5** abgeleiteten Photoproducts erhalten, siehe: G. Mehta, S. H. K. Reddy, V. Pattabhi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 991.
- [7] Neben **7** wurden bei der Bestrahlung untergeordnete weitere Photoproducte 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**

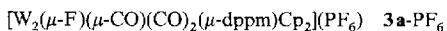
Von *M. Angeles Alvarez, M. Esther Garcia, Victor Riera**, *Miguel A. Ruiz, Claudette Bois und Yves Jeannin*

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** (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;



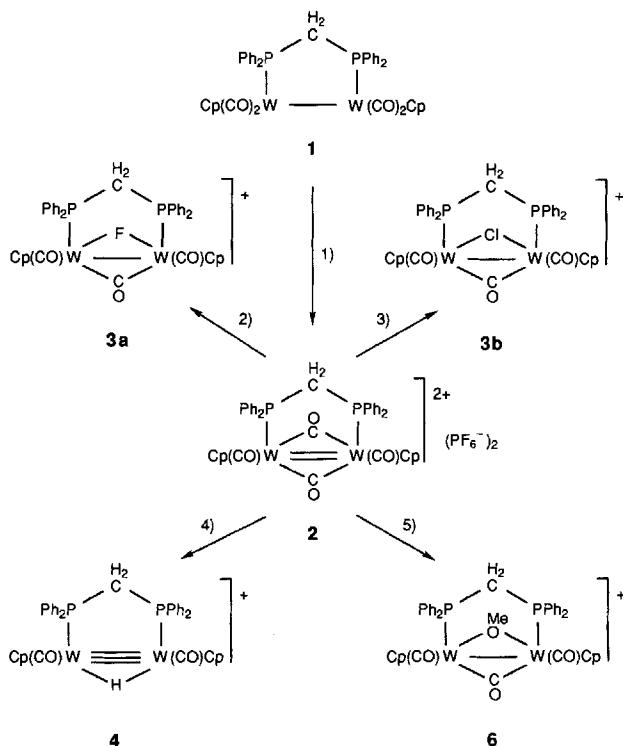
reagiert aber in Lösung sogar unterhalb dieser Temperatur schnell (z.B. in Aceton bei -40°C)^[5] zum grünbraunen, fluoroverbrückten Tricarbonylkomplex **3a** (als PF_6^- -Salz)^[6],



[*] 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. + 8/510 34-46

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) $[\text{AsPh}_3]\text{Cl}$, CH_2Cl_2 , -30°C , 10 min. 4) $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, CH_2Cl_2 , -30°C , 10 min. 5) MeOH , 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

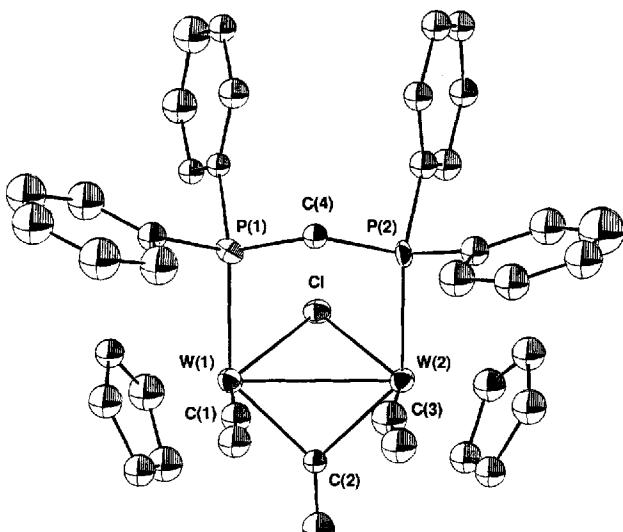
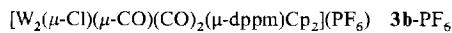


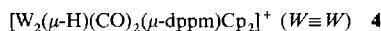
Abb. 1. Struktur des kationischen Komplexes **3b** im Kristall (ORTEP, thermische Schwingungsellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: W(1)-W(2) 3.040(3), W(1)-Cl 2.494(8), W(2)-Cl 2.457(9), W(1)-C(1) 1.96(3), W(1)-C(2) 2.11(3), W(2)-C(2) 2.13(3),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

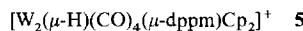


Es bildet sich nahezu spontan durch Reaktion von **2** mit $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$ bei -30°C in Dichlormethan. Die spektroskopischen Daten dieser Halogenokomplexe^[6, 11] weisen darauf hin, daß sie isostrukturell sind, und stimmt mit der Geometrie von **3b**^[10] überein. Für diese Komplexe ergibt die 18-Elektronen-Regel eine Metall-Metall-Einfachbindung, was mit dem Metall-Metall-Abstand in **3b** ($3.040(3)\text{\AA}$) konsistent ist. Dieser liegt in einem Bereich, der für ähnliche Kationen mit Metall-Metall-Einfachbindung (z.B. $3.001(2)\text{\AA}$ in $[\text{Mo}_2(\mu\text{-I})(\mu\text{-CH}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-PPh}_2)(CO)_2Cp_2]^+$ ^[12] oder $3.008(2)\text{\AA}$ in $[\text{Mo}_2(\mu\text{-SiBu}_2)_2(CO)_4Cp]^+$ ^[13]) gefunden wurde.

Ein weiterer Beweis für die hohe Elektrophilie von **2** ist die ungewöhnliche Hydridabstraktion aus $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$. 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-



doliganden) ungewöhnlich tieffeldverschobenes Signal bei $\delta = -2.6$ ^[14], das bis -90°C unverändert bleibt. Diese Entschirmung 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 PF_6^- , zwei Isomere), ähnlich



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]



um, der isostrukturell zu **3a,b** ist. Komplexere Reaktionen erfolgen mit Verbindungen, die P-H- oder C-H-Bindungen enthalten, wie PPh_2H , MeC(O)H oder $\text{HC}\equiv\text{CPh}$.

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): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1911\text{ m}, 1875\text{ vs}, 1837\text{ m}, 1815\text{ m}$ (vCO).

[5] Das Festkörper-IR-Spektrum von **2** (Nujol) liefert keinen Hinweis auf eine Koordination von PF_6^- mit dem Kation: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2024\text{ vs}, 1980\text{ w}, 1864\text{ s}, 1814\text{ vs}$ (vCO).

[6] Chemische Verschiebungen wurden auf die internen Standards TMS (^1H , ^{13}C) und CFCl_3 (^{19}F) oder auf den externen Standard 85 proz. H_3PO_4 (^{31}P) bezogen; Vorzeichen der $J(\text{P},\text{W})$ -Kopplungen sind nur relativ. Aufnahme der Spektren bei Raumtemperatur. Ausgewählte spektroskopische Daten für **3a**: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1969\text{ vs}, 1907\text{ w}, 1681\text{ m}$ (vCO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 55.1$ (d, $^2J(\text{P},\text{F}) = 29\text{ Hz}$, $^1J(\text{P},\text{W}) = 257\text{ Hz}$, $^2J(\text{P},\text{W}) = -59\text{ Hz}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 304.1$ (br, $\mu\text{-CO}$), 232.9 (s, $2 \times \text{W-CO}$); $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (188.31 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -523.8$ (t, $^2J(\text{F},\text{P}) = 29\text{ Hz}$).

[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 $[\text{Mn}(\mu_2\text{-F})(\mu_3\text{-OEt})_2(\text{CO})_9]$ verbrückt der Fluoroligand zwei Metallatome, die nur $2.829(7)\text{\AA}$ 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** · CH_2Cl_2 : orthorhombisch, Raumgruppe $Pcab$, $a = 18.001(5)$, $b = 19.719(15)$, $c = 24.178(9)\text{\AA}$, $V = 8582(12)\text{\AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.91\text{ gcm}^{-3}$. Kristallgröße: $0.65 \times 0.50 \times 0.30\text{ mm}$. Auf einem Philips-PW1100-Diffraktometer wurden 4534 Reflexe im Bereich $1^\circ < 2\theta < 25^\circ$ ($\mu(\text{MoK}\alpha) = 60.4\text{ cm}^{-1}$) bei 18°C gesammelt, von denen 1721 mit $I_0 \geq 3\sigma(I)$ 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 (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1973\text{ vs}, 1911\text{ w}, 1678\text{ m}$ (vCO). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.50 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 31.1$ (s, $^1J(\text{P},\text{W}) = 214\text{ Hz}$, $^2J(\text{P},\text{W}) = -17\text{ Hz}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.47 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 294.5$ (s, $\mu\text{-CO}$), 229.0 (s, $2 \times \text{W-CO}$).

[12] V. Riera, M. A. Ruiz, F. Villafañe, C. Bois, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, C23–C26.

[13] J. Courtot-Coupey, M. Gueguen, J. E. Guerchais, J. Talarmin, F. Y. Pétillon, R. Mercier, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 81–95.

[14] Ausgewählte spektroskopische Daten für **4**: IR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1917\text{ m}, 1801\text{ vs}$ (vCO). ^1H -NMR (200.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -2.60$ (t, $^2J(\text{H},\text{P}) = 8\text{ Hz}$, $^1J(\text{H},\text{W}) = 102\text{ Hz}$, 1H, $\mu\text{-H}$).

[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 (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1981\text{ vs}, 1958\text{ s}, 1896\text{ sh, m}, 1881\text{ s}$ (vCO). ^1H -NMR (400.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -20.79$ (td, $^2J(\text{H},\text{P}) = 27\text{ Hz}$, $^4J(\text{H},\text{H}) = 5\text{ Hz}$, $^1J(\text{H},\text{W}) = 102\text{ Hz}$, 1H, $\mu\text{-H}$, 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 (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1963\text{ vs}, 1896\text{ w}, 1674\text{ m}$ (vCO). ^1H -NMR (200.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.00$ (s, 3H, $\mu\text{-OMe}$).

Konkurrierende $\text{M}=\text{C}_{\text{Carbonyl}^-}$ und $\text{M}=\text{C}_{\text{Carben}^-}$ Bindungen: Cycloaddition an die Metall- $\text{C}_{\text{Carbonyl}^-}$ Bindung in η^2 -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 $\text{M}=\text{C}$ -Einheiten ausschließlich zu Carbonyl^[6–10] oder Isonitrilliganden^[7, 11, 12] gehören, greifen 1,3-Dipole bevorzugt die $\text{M}=\text{C}$ -Bindung an, wobei unter anderem fünfgliedrige Metallahterocyclen entstehen. Liegen hingegen noch zusätzlich Carben^[13, 14], Vinyliden^[15, 16] oder Carbinliganden^[17, 18] vor, so erfolgt der Angriff des 1,3-Dipols an der $\text{M}-\text{C}$ -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.