

METALLORGANISCHE LEWIS-SÄUREN

XXX *. KATIONISCHE BENZALDEHYD- UND ACETOPHENON-KOMPLEXE DURCH HYDRID- BZW. METHYLABSTRAKTION AUS $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) UND $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ MIT BENZYLUMHEXAFLUOROANTIMONAT

MATHILDE APPEL, WOLFGANG SACHER und WOLFGANG BECK*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. Oktober 1986)

Summary

Hydride or methyl abstraction from $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ with benzyliumhexafluoroantimonate gives the complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{M}(\text{OCPhH})]^+\text{SbF}_6^-$ and $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OCPhMe})]^+\text{SbF}_6^-$, respectively. The acetaldehyde and benzaldehyde complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{M}(\text{OCRH})]^+\text{BF}_4^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OCMeH})]^+\text{BF}_4^-$ can also be formed by treating $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MFBF}_3$ or $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ with aldehyde.

Zusammenfassung

Die Hydrid- bzw. Methyl-Abstraktion aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ mit Benzyliumhexafluoroantimonat liefert die Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{M}(\text{OCPhH})]^+\text{SbF}_6^-$ und $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OCPhMe})]^+\text{SbF}_6^-$. Acetaldehyd- und Benzaldehyd-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{M}(\text{OCRH})]^+\text{BF}_4^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OCMeH})]^+\text{BF}_4^-$ entstehen auch durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MFBF}_3$ bzw. $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ mit Aldehyd.

Einleitung

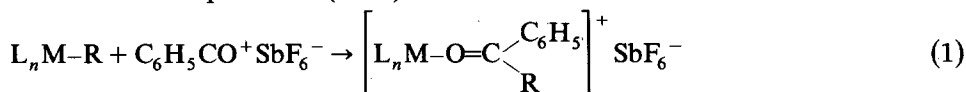
Hydrid- [2] und Alkyl-Liganden [3] lassen sich mit Trityl-Salzen Ph_3CX aus Hydrido- bzw. Alkyl-Komplexen abstrahieren; dabei entstehen metallorganische Komplexe mit schwach koordinierten Anionen ($\text{X} = \text{z.B. BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-$). Diese sehr reaktiven Verbindungen lassen sich isolieren [4,5], wurden aber oft gleich mit anderen Liganden oder auch koordinierenden Lösungsmitteln umgesetzt [6–8].

* XXIX. Mitteil. siehe Ref. 1.

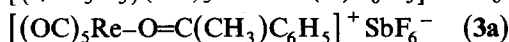
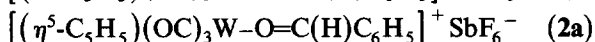
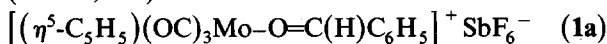
Bei der Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})(\text{ON})\text{ReH}$ mit $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$ in CH_2Cl_2 konnte ein kationischer Komplex mit koordiniertem Triphenylmethan isoliert werden [7b]. In Abhängigkeit vom Metall und den übrigen Liganden konkurriert die Alkylabstraktion mit der α - bzw. β -Hydridabstraktion unter Bildung von kationischen Methylen bzw. von kationischen Olefin-Komplexen [9]. Es erschien von Interesse an Stelle von Triphenylcarbenium- oder Tropylium- [8], auch Acylium-Salze [10] mit Hydrido- und Methyl-Komplexen umzusetzen.

Bildung von Aldehyd- und Keton-Komplexen durch Hydrid- bzw. Methylabstraktion aus $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit Benzyliumhexafluoroantimonat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$)

Benzyliumhexafluoroantimonat reagiert mit den Methyl- bzw. Hydridverbindungen $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) analog wie das Trityl-Kation [4,5] unter H^- bzw. CH_3^- -Abstraktion und Bildung der Aldehyd- bzw. Keton-Komplexe 1–3 (Gl. 1).

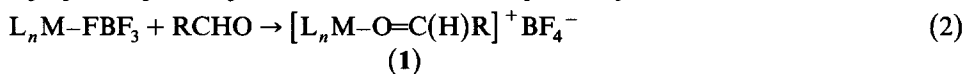


($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$)



1a und **2a** enthalten im kristallinen Zustand ein Mol CH_2Cl_2 . **3a** fällt als gelbes Öl an. Die Koordination des Benzaldehyds in **1a** und **2a**, sowie des Acetophenons in **3a** wird durch die langwellige Verschiebung der Carbonyl-Bande (ca. $50\text{--}70\text{ cm}^{-1}$) im IR-Spektrum der festen Komplexe gegenüber den freien Liganden bewiesen (Tab. 1). In Aceton-Lösung wird der Aldehyd in **1a** und **2a** im Komplex allmählich durch Aceton substituiert, wie aus ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht. Nach einiger Zeit treten neben den Signalen des koordinierten Aldehyds (Tab. 2) die Signale des freien Aldehyds auf. **1a** und **2a** setzen auch im festen Zustand den Benzaldehyd allmählich frei. Aceton (L) ist als Ligand z.B. in $[\text{IrH}_2\text{L}_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ [11], $[(\text{OC})_5\text{MnL}]^+$ [12], $[(\text{OC})_5\text{ReL}]^+$ [12,5] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})(\text{ON})\text{ReL}]^+$ [7a], $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeL}]^+$ [13–15] und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2(\text{L}')\text{ML}]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [4,16] bekannt.

Analoge Aldehyd-Komplexe entstehen auch durch direkte Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MFBF}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ mit Aldehyden:



($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$)

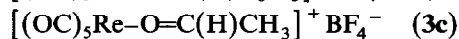
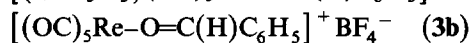
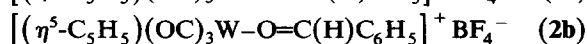
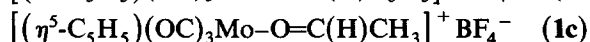
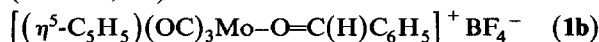


TABELLE 1
IR-DATEN (cm^{-1}) VON 1–3

	1a ^a	2a ^a	3a ^a	
$\nu(\text{CO})$	2070vs 2015s 1975vs	2060vs 2002s 1955vs	2170w 2100w 2050vs,br 1998m	
$\nu(\text{SbF}_6^-)$	650	650	665	
$\nu(\text{C=O})$	1620vs 1630sh 1610sh	1608vs 1612vs 1620sh	1630m	
	1c ^a	3c ^a	3b ^a	3b ^b
$\nu(\text{CO})$	2060vs 1970vs,br	2170w 2100vw 2060vs 2010s	2172v 2100sh 2045vs 2000m,sh	2165vw 2100sh 2055vs 2000m
$\nu(\text{C=O})$	1665 1665 ^b	1670s ^a	1630	
$\nu(\text{BF}_4^-)$		1050	1050	

^a In Nujol. ^b In CH_2Cl_2 .

TABELLE 2
¹H-NMR-DATEN VON ALDEHYD-KOMPLEXEN (ppm, in CD_2Cl_2)

	$\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ bzw. $\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$
1a	9.51(s)	7.98–7.55(m)	6.07(s)
1b	9.67(s)	–	6.08(s)
2a	9.57(s)	7.97–7.36(m)	6.19(s)
2b	9.71(s)	–	6.19(s)
3b	10.04(s)	7.51–8.15(m)	–
1c	9.48(q) ^a	2.48(d) ^a	6.04(s)

^a J 3.2 Hz.

1c wurde IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen. 3c konnte analysenrein gefasst werden. Beim Erhitzen von festem 3c wird Acetaldehyd unter Rückbildung von $(\text{OC})_5\text{ReF}_2\text{BF}_3$ abgespalten. Für 1b und 2b führt die Reaktion 2 nur zu einem Gleichgewicht: im ¹H-NMR-Spektrum findet man mehrere Cp-Signale.

Schlussbemerkung

Metallorganische Aldehyd- und Keton-Komplexe wurden bisher nach folgenden Methoden dargestellt:

Substitution schwach koordinierter Anionen oder Neutral-Liganden durch organische Carbonylverbindungen [4,5,7a,12,14,16],

Oxidation von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ in Gegenwart von Aldehyden bzw. Ketonen [13–15],

Oxidation von Methylen-Komplexen [17],

Reduktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoCH}_3$ [18].

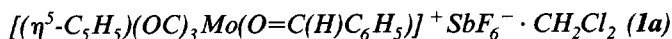
Die hier beschriebene Umsetzung von Metallhydriden bzw. -alkylen mit $C_6H_5CO^+SbF_6^-$ ist eine weitere Möglichkeit zur Darstellung solcher Verbindungen.

Im Gegensatz zu den hier vorgestellten Komplexen treten Aldehyde, vor allem Formaldehyd auch als side-on η^2 -sowie als verbrückende μ, η^2 -Liganden auf [17–19].

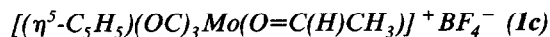
Experimenteller Teil

$(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_3H$ ($M = Mo, W$) [20] und $(OC)_5ReCH_3$ [21] wurden nach Literaturangaben erhalten.

Die Umsetzungen von $(OC)_5ReCH_3$ mit $HBf_4 \cdot OEt_2$ zur Darstellung von $(OC)_5ReBF_3$ [22] sowie die "Titration" von $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3MH$ ($M = Mo, W$) mit $Ph_3C^+BF_4^-$ zur Synthese von $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3MFBF_3$ ($M = Mo, W$) sind bereits beschrieben [4]. $C_6H_5CO^+SbF_6^-$ (Fa. Columbia, Atlanta, USA) wurde so lange mit absolutem CH_2Cl_2 gewaschen, bis es als weisses Pulver vorlag, das im Hochvak. einige Stunden getrocknet wurde.

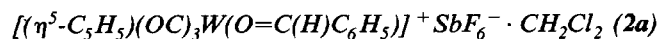


410 mg (1.65 mmol) frisch sublimiertes $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3MoH$ werden in ca. 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei $-45^\circ C$ mit 600 mg (1.76 mol) Benzylumhexafluoroantimonat versetzt. Innerhalb von 2 h taut man auf $-30^\circ C$ auf, frittet von ungelösten Bestandteilen ab und fällt **1a** mit Hexan als rotbraune Substanz. Anschliessend wäscht man mehrere Male mit Diethylether und trocknet bei ca. $0^\circ C$ i. Hochvak. (Gef.: C, 27.68; H, 1.89; $C_{16}H_{13}Cl_2F_6MoO_4Sb$ ber.: C, 28.60; H, 1.95%. Molmasse 671.9).

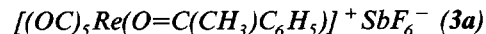


Zu 300 mg (0.9 mmol) frisch bereitetem $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3MoFBF_3$ werden bei $-60^\circ C$ 50 μl (0.9 mmol) Acetaldehyd zugeotropft. Innerhalb einiger Stunden wird die Temperatur auf $-20^\circ C$ erhöht und **1c** mit Hexan als orangefarbenes Pulver gefällt, das bei $0^\circ C$ i. Hochvak. getrocknet wird.

1c wird IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert.

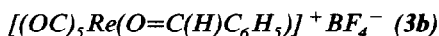


330 mg (0.99 mmol) frisch sublimiertes $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3WH$ werden bei $-65^\circ C$ in ca. 25 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 390 mg (1.14 mmol) Benzylumhexafluoroantimonat versetzt. Innerhalb von 3.5 h taut man auf $-30^\circ C$ auf, frittet von ungelösten Bestandteilen ab und erhält durch Fällen mit Hexan **2a** als ein orangefarbenes Pulver. Das Produkt wird so lange mit kleinen Portionen Diethylether gewaschen, bis die Ether-Phase farblos bleibt, und i. Hochvak. getrocknet (Gef.: C, 25.10; H, 1.61; $C_{16}H_{13}Cl_2F_6O_4SbW$ ber.: C, 25.29; H, 1.72%. Molmasse 759.8).

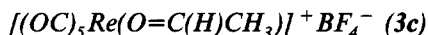


(a) Eine Lösung von 112 mg (0.33 mmol) $(OC)_5ReCH_3$ in 3 ml CH_2Cl_2 wird mit 100 mg (0.33 mmol) Benzylumhexafluoroantimonat versetzt und 30 min gerührt. Die klare gelbe Lösung wird tropfenweise mit 10 ml Diethylether versetzt, wobei sich an der Gefässwand ölige Tropfen abscheiden. Das Produkt kann auch durch Umfällen in CH_2Cl_2 /Diethylether oder CH_2Cl_2 /Pentan nicht zur Kristallisation gebracht werden. Die Identifizierung erfolgt spektroskopisch.

(b) 100 mg (0.24 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 29.1 μ l (0.25 mmol) Acetophenon versetzt. Nach vorsichtiger Zugabe von 10 ml Diethylether scheiden sich ölige Tropfen ab, die IR-spektroskopisch untersucht wurden.



100 mg (0.24 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 50 μ l (0.5 mmol) Benzaldehyd versetzt. Aus der entstehenden gelben Lösung fallen mit Diethylether oder Pentan nur ölige Produkte aus, die spektroskopisch identifiziert wurden.



150 mg (0.36 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 21 μ l (0.38 mmol) frisch destillierter Acetaldehyd zugetropft. Nach 30 min wird die farblose Suspension zentrifugiert, die Lösung verworfen und der Rückstand dreimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen. Die Trocknung erfolgt i. Hochvak. bei 0°C (Gef.: C, 18.45; H, 0.71; $C_7H_4BF_4O_6Re$ ber.: C, 18.38; H, 0.87%. Molmasse 457.0).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für grosszügige Förderung.

Literatur

- 1 P.M. Fritz, M. Steimann und W. Beck, Chem. Ber., im Druck.
- 2 N.C. Deno, N. Friedmann, J.D. Hodge, F.P. McKay und G. Saines, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 4713; J.R. Sanders, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1972) 1333; (1973) 743.
- 3 M.L.H. Green und L.I.P. Nagy, J. Organomet. Chem., 1 (1963) 58; A. Sanders, T. Bauch, C.V. Magatti, C. Lorenc und W.P. Giering, J. Organomet. Chem., 107 (1976) 359; R.R. Schrock und P.R. Sharp, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 2389.
- 4 W. Beck und K. Schlöter, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1214; K. Sünkel, H. Ernst und W. Beck, ibid., 36 (1981) 474; K. Sünkel, U. Nagel und W. Beck, J. Organomet. Chem., 251 (1983) 227.
- 5 K. Raab, B. Olgemöller, K. Schlöter und W. Beck, J. Organomet. Chem., 214 (1981) 81; K. Raab, U. Nagel und W. Beck, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1466.
- 6 P.J. Harris, S.A.R. Knox, R.J. McKinney und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 1009; E.E.H. Otto und H.H. Brintzinger, J. Organomet. Chem., 148 (1978) 29; P. Legzdins und D.T. Martin, Inorg. Chem., 18 (1979) 1250; J.K. Hoyano, C.J. May und W.A.G. Graham, Inorg. Chem., 21 (1982) 3095; H. Berke und G. Weiler, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 431; J.W. Bruno, J.C. Huffmann und K.G. Caulton, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 1663; M. Hoch und D. Rehder, J. Organomet. Chem., 288 (1985) C 25; J. Markham und A. Cutler, Organometallics, 3 (1984) 736; J. Markham, W. Tolman, K. Menard und A. Cutler, J. Organomet. Chem., 294 (1985) 45.
- 7 (a) J.R. Sweet und W.A.G. Graham, Organometallics, 1 (1982) 982; (b) J.R. Sweet und W.A.G. Graham, Organometallics, 2 (1983) 135.
- 8 B.W. Hames und P. Legzdins, Organometallics, 1 (1982) 116.
- 9 Beispiele siehe: M.L.H. Green und P.L.I. Nagy, J. Organomet. Chem., 1 (1963) 58; W.A. Kiel, G.-Y. Lin und J.A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 3299; J.C. Hayes, G.D.N. Pearson und N.J. Cooper, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 4648; M.F. Asaro, G.S. Bodner, J.A. Gladysz, St. R. Cooper und N.J. Cooper, Organometallics, 4 (1985) 1020; R.S. Bly, R.K. Bly, M.M. Hossain, G.S. Silvermann und E. Wallace, Tetrahedron, 42 (1986) 1093; S. Georgiou und J.A. Gladysz, Tetrahedron, 42 (1986) 1109; H. Werner, H. Kletzin, A. Höhn, W. Paul, W. Knaup, M.L. Ziegler und O. Serhadli, J. Organomet. Chem., 306 (1986) 227; C.P. Casey und D.M. Roddick, Organometallics, 5 (1986) 436; G. Grötsch, R. Boese und W. Malisch, Chem. Ber., 119 (1986) 2367 und dort zit. Lit.

- 10 B. Chevrier und R. Weiss, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 1.
- 11 R.H. Crabtree, G.G. Hlatky, C.P. Parnell, B.E. Segmüller und R.J. Uriarte, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 354.
- 12 F.L. Wimmer und M.R. Snow, *Aust. J. Chem.*, 31 (1978) 267; M. Oltmanns und R. Mews, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1324.
- 13 E.C. Johnson, T.J. Meyer und N. Winterton, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1673; W.E. Williams und F.J. Lalor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1329; D. Catheline und D. Astruc, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) C11 und dort zit. Lit.
- 14 B.M. Foxman, P.T. Klemarczyk, R.E. Liptrot und M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.*, 187 (1980) 253.
- 15 E.K.G. Schmidt und C.H. Thiel, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 373.
- 16 K. Sünkel, G. Urban und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 231.
- 17 W.E. Buhro, S. Georgiou, J.M. Fernández, A.T. Patton, C.E. Strouse und J.A. Gladysz, *Organometallics*, 5 (1986) 956 und dort zit. Lit.
- 18 J.T. Gauntlett und M.J. Winter, *Polyhedron*, 5 (1986) 451 und dort zit. Lit.
- 19 Beispiele siehe: D. Walther, *Z. Chem.*, 15 (1975) 490; *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 393; G.R. Clark, C.E.L. Headford, K. Marsden und W.A. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1983) 335; H. Berke, R. Birk, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1380; H. Brunner, J. Wachter, I. Bernal und M. Creswick, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 861; S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2985; G.E. Herberich und J. Okuda, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 400; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 402; M.L.H. Green und G. Parkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 90; K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker und C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3353; P.T. Barger und I.E. Bercaw, *Organometallics*, 3 (1984) 278 und dort zit. Lit.
- 20 E.O. Fischer, *Inorg. Synth.*, 7 (1963) 136.
- 21 W. Hieber, G. Braun und W. Beck, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 901; W. Beck und K. Raab, *Inorg. Synth.*, im Druck.
- 22 K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3169; W. Beck, K. Raab, K. Schlöter, K. Sünkel und G. Urban, *Inorg. Synth.*, im Druck.