

METALLORGANISCHE LEWIS-SÄUREN; METALLKOMPLEXE MIT SCHWACH KOORDINIERTEN LIGANDEN

VIII *. REAKTIONEN VON TETRAFLUOROBORATO-KOMPLEXEN $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{L})\text{MoFBF}_3$ ($\text{L} = \text{CO}$, PR_3) MIT ALKINEN⁺

KARLHEINZ SÜNKEL, ULRICH NAGEL und WOLFGANG BECK *

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

(Eingegangen den 1. Juli 1981)

Summary

The reaction of the tetrafluoroborato compounds $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{L})\text{MoFBF}_3$ with various alkynes gives mono- and bis-alkyne complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{RCCR}')_2]^+\text{BF}_4^-$ (III) and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{L})(\text{RCCR}')])^+\text{BF}_4^-$ (IV) ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{P}(\text{OPh})_3$, PEt_3 , PPh_3 ; $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, Me , Ph ; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Ph}$). The yields of III and IV, respectively, depend on the nature of L and that of the alkyne. The X-ray structure of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{PhCCPh})]^+\text{BF}_4^-$ has been determined.

Zusammenfassung

Die Umsetzung der Tetrafluoroborato-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{L})\text{MoFBF}_3$ mit verschiedenen Alkinen liefert Mono- und Bis-Alkin-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{RCCR}')_2]^+\text{BF}_4^-$ (III) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{L})(\text{RCCR}')])^+\text{BF}_4^-$ (IV) ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{P}(\text{OPh})_3$, PEt_3 ; $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, Me , Ph ; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Ph}$). Der Anteil von III bzw. IV im Produktgemisch ist abhängig von der Natur von L und der des eingesetzten Alkins. Die Struktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{L})(\text{RCCR}')])^+\text{BF}_4^-$ wurde röntgenographisch bestimmt.

Einleitung

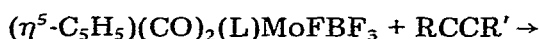
Während Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle der Gruppen VIIIb und VIIIc mit Alkinen im allgemeinen zu Metallacyclen, linearen oder

* VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

cyclischen Polymerisationsprodukten reagieren, entstehen mit den elektronen-ärmeren Nebengruppenelementen meist monomere Alkin-Komplexe [2]. Die Umsetzungen von Komplexen des Molybdäns, Wolframs und Eisens mit verschiedenen Alkinen waren in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, die sich mit Reaktionen von koordinierten Liganden [3] und elektronisch bzw. koordinativ ungesättigten Komplexen [4] beschäftigen. Dabei wurde eine grosse Zahl verschiedener Produkte in Abhängigkeit von der Art der Substituenten des Acetylens und des verwendeten Ausgangskomplexes erhalten: Mono- und Bis-Alkin-Komplexe, Cyclobutadien-, Cyclopentadienon- und Duroquinon-Komplexe und schliesslich Carbonylinserionsprodukte [4]. Kationische Alkin-Komplexe von Metallen der 6. Nebengruppe und von Eisen wurden bisher weniger untersucht [3a,b,e,5,6]. In Fortsetzung unserer Untersuchungen über metallorganische Lewisäuren haben wir die reaktiven Tetrafluoroborato-Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{L})\text{MoF}(\text{BF}_3)(\text{I})$ [6] ($\text{L} = \text{Phosphan, CO}$) mit verschiedenen Acetylenen umgesetzt.

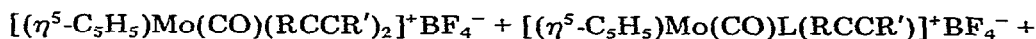
Ergebnisse

Die Umsetzung der Tetrafluoroborato-Komplexe I mit den Alkinen RCCR' (II) führt zu einem Gemisch verschiedener Verbindungen III–V.



(I)

(II)



(III)

(IV)



(V)

L		R		R'	R		R'
Ia	CO	IIa	Ph	Ph	IIa	Ph	Ph
Ib	P(OPh) ₃	IIb	Me	Me	IIb	Me	Me
Ic	PEt ₃	IIc	Ph	H			
Id	PPh ₃	IId	H	H			
		IIe	COOMe	COOMe			

L		R	R'	L		L'
IVa	PEt ₃	Ph	Ph	Va	CO	CO
IVb	PEt ₃	Me	Me	Vb	PEt ₃	CO
IVc	PPh ₃	Ph	Ph	Vc	PPh ₃	CO
IVd	PPh ₃	Ph	H	Vd	P(OPh) ₃	CO
IVe	PPh ₃	Me	Me	Ve	PEt ₃	PEt ₃
IVf	PPh ₃	H	H	Vf	PPh ₃	PPh ₃
IVg	P(OPh) ₃	Ph	Ph	Vg	P(OPh) ₃	P(OPh) ₃

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Reaktanden	Produkte
Ia + IIa	IIIa + Va (25%)
Ia + IIb	IIIb + Va (25%)
Ib + IIa	IIIa (10%) + IVg + Vd (20%) + Vg (<5%)
Ib + IIb	IIIb (70%) + IV (?) + Vd (10%) * + Vg (<10%)
Ic + IIa	IIIa (<2%) * + IVa
Ic + IIb	IIIb (7%) + IVb + Vb (8%) + Ve (<2%)
Id + IIa	IVc + Vc (5%) *
Id + IIb	IIIb (<10%) + IVe + Vb (<10%) + Vf (5%) *
Id + IIc	IVd + Vc (5%) + X * + Vf (3%) *
Id + IId	III + IVf + Vc (8%) + Y * + Vf (<10%)
Id + IIe	IV (?) + Vc

* Durch Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Reaktionsdauer) lässt sich der Anteil dieser Reaktionsprodukte sehr stark beeinflussen.

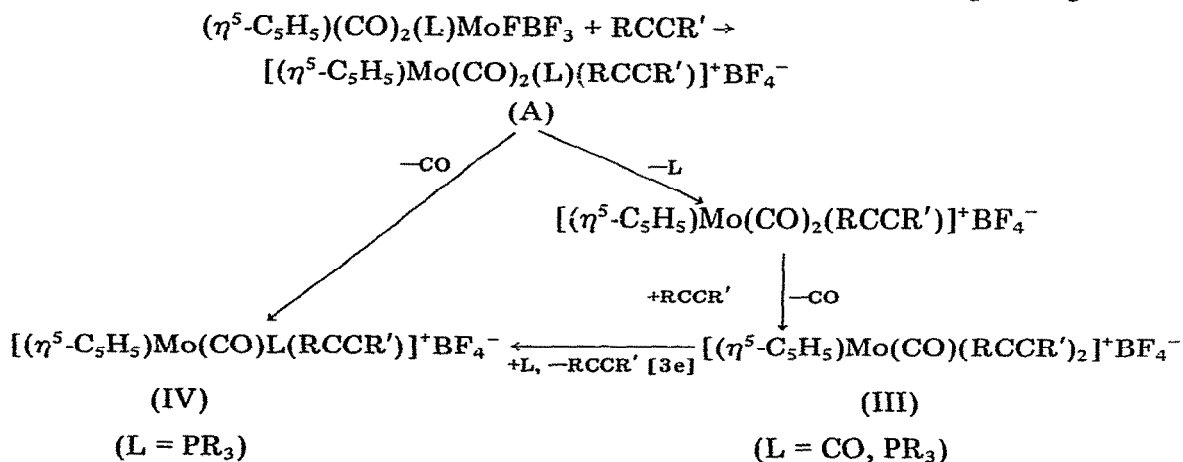
Die Reaktion mit IIc bei Raumtemperatur bzw. mit IId bei Temperaturen über -28°C führte zu schmutzigbraunen bzw. schwarzen Verbindungen X und Y, die nach ihren spektroskopischen Daten als Vinyliden-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mo}(\text{=C=CHR})]^+\text{BF}_4^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$) zu formulieren sind. Mit fortschreitender Reaktionsdauer bildeten sich schliesslich teerartige Produkte unbekannter Zusammensetzung.

Zur Aufklärung des Reaktionsweges wurden auch die Verbindungen V (im Vakuum bei Raumtemperatur) mit den Alkinen II umgesetzt. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

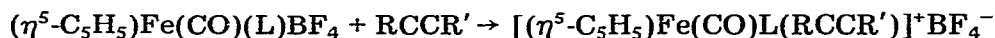
Reaktanden	Reaktionsdauer	Produkte
Vb + IIa (1/10)	21 d	IVa (>95%)
Vc + IIa (1/5)	10 d (15 min bei 40°C)	IVc (ca. 40%) + Vc
Vc + IIb (1/5)	9 d	IVe (ca. 8%) + Vc + Vf (ca. 4%)
Vc + IIc (1/9)	13 d (15 min bei 40°C)	Vc + Zersetzungsprodukt
Vd + IIa (1/9)	18 d	Vd (>95%)

Diskussion

Aufgrund der Ergebnisse wird der Reaktionsweg von Schema 1 vorgeschlagen



Der erste Reaktionsschritt, die Substitution des Tetrafluoroborato-Liganden durch das Alkin, die zu A führen sollte, kann hier nicht nachgewiesen werden, wurde aber für die analogen Eisenkomplexe VI gefunden [5b, c]:



(VI, L = CO, PPh₃, P(OPh)₃)

(VII)

Die Verbindungen IV und VII sind vom gleichen Typ; der Eisenkomplex enthält jedoch zwei Elektronen mehr. Betrachtet man das Alkin als Zweielektronendonator, so ist VII als 18-Elektronensystem, IV hingegen als 16-Elektronensystem zu bezeichnen und sollte deshalb als ungesättigte Spezies erhöhte Reaktivität zeigen. Die festen Verbindungen IV sind aber relativ luftstabil und verändern sich bei mehrmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur unter Argon nicht.

Das beim Zerfall von A freiwerdende CO bzw. L kann mit I zu den Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{LL}']^+\text{BF}_4^-$ (V) weiterreagieren. Diese Komplexe entstehen auch bei der thermischen Zersetzung von I [6]. Mit einem Überschuss an Alkin oder beim Arbeiten im Vakuum lässt sich diese Reaktion weitgehend unterdrücken. Es liess sich zwar zeigen, dass bei der Umsetzung der Komplexe V mit Alkinen Verbindungen vom Typ IV entstehen, die benötigten langen Reaktionszeiten schliessen aber einen Reaktionsweg über diese Stufe aus.

Die Reaktion von A zu den Produkten III unter Abspaltung von L und CO tritt offensichtlich [7] umso mehr in Erscheinung, (a) je geringer die sterische Hinderung von L und Alkin, (b) je grösser die π -Acidität von L und (c) je elektronenärmer das Alkin ist.

Wie nach Abschluss unserer Arbeiten von Green und Mitarbeitern berichtet wurde [3e], reagieren die Verbindungen III mit Phosphanen PR₃ im Überschuss (2–3/1) bei Raumtemperatur ebenfalls zu Produkten vom Typ IV. Nach dieser Methode wurden IVa, IVb, IVd und IVe erhalten. In unserem Fall scheint das bei der Bildung von III freiwerdende L aber nicht auszureichen, um die Bisalkinkomplexe in die Monoalkin-Komplexe IV umzuwandeln; ein Überschuss an Phosphan scheint hier wesentlich zu sein.

Die Bildung weiterer Produkte bei den Umsetzungen mit Phenylacetylen und Acetylen ist nicht überraschend. So konnten Rosenblum et al. [5d] bei der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{isobutyl})]^+\text{BF}_4^-$ mit PhCCH keinen Komplex, sondern lediglich 2-Phenylnaphthalin in geringen Ausbeuten isolieren. Auch Davison und Solar [8] erhielten bei der Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{THF})]^+\text{BF}_4^-$ mit Phenylacetylen keinen Monoalkinkomplex, sondern neben $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]^+\text{BF}_4^-$ ein Metall-stabilisiertes kationisches Cyclobutenderivat. Die Vorstufe zu diesem Produkt, der Vinyliden-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}=\text{CHPh})(\text{CO})_2]^+\text{BF}_4^-$ war hier nicht fassbar, konnte aber bei Substitution eines CO-Liganden durch PPh₃ synthetisiert werden. Es ist bekannt, dass 1-Alkin- π -Komplexe instabil sind und zu Vinyliden-Komplexen isomerisieren können [9]. Der Vergleich der spektroskopischen Daten eines Nebenprodukts bei der Darstellung von IVd mit den Daten solcher Komplexe legt nahe, dass auch hier eine solche Isomerisierung stattgefunden hat. Da der Vinylidenligand nur als 2-Elektronendonator wirken kann, sollten bei dieser Isomerisierung reaktive 16-Elektronen-Systeme entstehen, die Folgereaktionen eingehen

TABELLE 1

IR, ^1H - UND ^3P -NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON III UND IV ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm^{-1})	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ (ppm)	$\delta(\text{CH}_X)$ (ppm)	$\delta(^3\text{P}R_3)$ (ppm)
$[(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})(\text{PhCCPh})_2]^+\text{BF}_4^-$ (IIIa) [6]	2074 ^a	1739w ^c	6,20 ^d	—	—
$[(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})(\text{MeCCMe})_2]^+\text{BF}_4^-$ (IIIb)	2043 ^a	1832w ^c	5,86 ^d	3,01/2,76 ($\equiv\text{CMe}$)	—
$[(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})(\text{PhCCPh})]^+\text{BF}_4^-$ (IVa)	1981 ^a	1638w ^b	5,93 ^d	—	49,6 ^d
$[(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})(\text{PhCCPh})(\text{MeCCMe})]^+\text{BF}_4^-$ (IVb)	1967 ^a	1682w ^b	5,76 ^d	3,21 ^d ($\equiv\text{CMe}$)	51,5 ^d
$[(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})(\text{PhCCPh})]^+\text{BF}_4^-$ (IVc)	1987 ^a	1645w ^b	5,77 ^d	—	54,8 ^d
$[(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})(\text{PhCCPh})]^+\text{BF}_4^-$ (IVd)	1990 ^a	—	5,89 ^d	13,05 ^d ($\equiv\text{CH}$)	—
$[(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})(\text{PhCCPh})(\text{MeCCMe})]^+\text{BF}_4^-$ (IVe)	1974 ^a	1679w ^b	5,67 ^d (0°)	3,08 ^d ($\equiv\text{CMe}$)	55,4 ^d
$[(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})(\text{PhCCPh})(\text{HCCH})]^+\text{BF}_4^-$ (IVf)	1977 ^b	—	5,78 ^d (8°)	3,45/2,73 (-40°C)	—
$[(\text{Cp})\text{Mo}(\text{CO})[\text{P}(\text{OPh})_3](\text{PhCCPh})]^+\text{BF}_4^-$ (IVg)	2011 ^a	1652m ^b	5,84 ^d (-64°)	12,39 ^d (8°C) ($\equiv\text{CH}$)	159,2 ^d
			5,86 ^d	12,03/12,86 ^d (-64°C)	—

^a In CH_2Cl_2 , ^b In Nujol, ^c In KBr, ^d In CD_2Cl_2 .

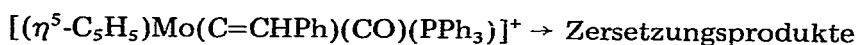
TABELLE 2

VERGLEICHSDATEN EINIGER VINYLIDEN-KOMPLEXE (Cp = η^5 -C₅H₅)

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{C})$ (cm ⁻¹)	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ (ppm)	$\delta(\text{C}=\text{CHR})$ (ppm)	Ref.
$[(\text{Cp})\text{Fe}(\text{C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+\text{BF}_4^-$	1665 ^a			8
$[(\text{Cp})\text{Ru}(\text{C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2]^+\text{PF}_6^-$	1640/1622 ^a	5.28 ^b	5.43 ^b	9b
$[(\text{Cp})\text{Mo}(\text{C}=\text{CHPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+\text{BF}_4^-$	1701m ^a	5.19 ^c	5.43 ^c	

^a In Nujol. ^b In CDCl₃. ^c In (CD₃)₂CO.

können und zu weiteren Nebenprodukten führen müssten:



Es wurde diskutiert [2], dass π -Komplexe von monosubstituierten Acetylenen zu σ -Alkynyl-hydrido-Komplexen isomerisieren und dann eine lineare Polymerisation einleiten können. Die Bildung schwarzer teerartiger Produkte bei unseren Reaktionen könnte auf ein solche Polymerisation zurückzuführen sein.

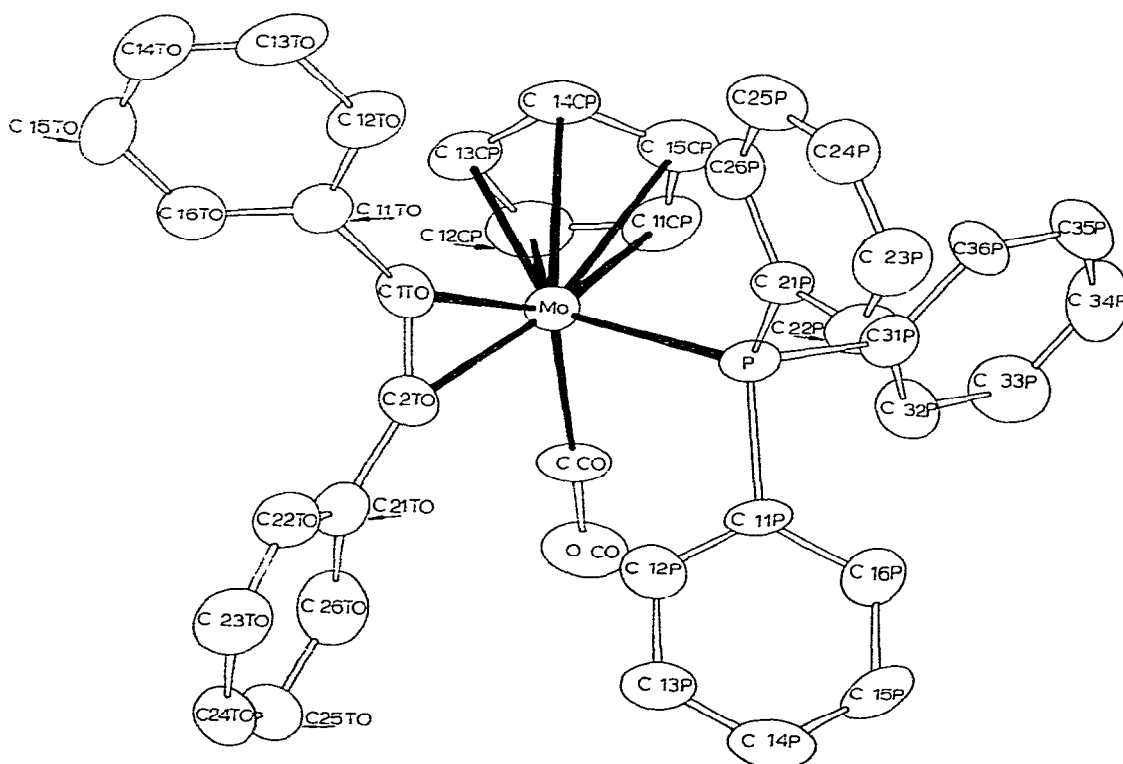


Fig. 1. Struktur von IVc. (Die Ellipsoide geben 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome wieder.)

Röntgenstrukturanalyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{PhCCPh})]^+\text{BF}_4^-$ (IVc)

Die wichtigsten kristallographischen Daten sind Tab. 3, die Ortskoordinaten der Atome Tab. 4 zu entnehmen. Wichtige Abstände und Winkel sind in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt. Das Molybdänatom in IVc ist an vier verschiedene Liganden gebunden und daher chiral. Die Elementarzelle enthält zwei Enantiomerenpaare.

Die Struktur von IVc lässt sich als verzerrte trigonale Pyramide mit dem C_5H_5 -Ring an der Spitze und den CO -, PPh_3 - und Alkinliganden an der Basis auffassen. Der Cyclopentadienyling ist annähernd planar, die Abstände der einzelnen Ringatome vom Metall sind geringfügig verschieden, ebenso die Abstände der beiden C-Atome der Dreifachbindung vom Molybdän. Der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Abstand ist gegenüber dem freien Alkin etwas aufgeweitet, die Bindungswinkel an der Dreifachbindung deutlich von 180° verschieden. Einige interessante Vergleichsdaten sind in Tab. 7 aufgeführt.

Mit dem Alkin als 2-Elektronendonator sind die Komplexe IV als 16-Elektronensysteme aufzufassen. Schon seit langem wird diskutiert, dass Acetylene auch als 4-Elektronendonoren wirken können [3e,7,10]. Häufig wurden für eine Entscheidung zwischen diesen beiden Betrachtungsweisen strukturelle

TABELLE 3

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON IVc

Formel	$\text{MoC}_{38}\text{H}_{30}\text{BF}_4\text{OP}$
Molmasse	716.4
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellkonstanten	
a	990.1(4) pm
b	1416.2(7) pm
c	2356(1) pm
β	98.07(3)°
Zellvolumen	3.271(3) nm ³
Z	4
Dichte (experiment.)	1.45(1) g/cm ³
Dichte (röntgenogr.)	1.45 g/cm ³
Kristallform	unregelmässiges Bruchstück
Kristallgrösse	0.3 × 0.3 × 0.2 mm
Strahlung	$\text{Mo-K}\alpha$ 71.073 pm (mit Graphitmonochromator)
Absorptionskoeffizient	5.0 cm ⁻¹
Datensammelmethode	$\theta/2\theta$ -scan, Bereich 1.8°
Verhältnis Untergrund/Reflexsammelzeit	1/1
Standardreflexe	2 nach je 18 Messungen
2θ -Grenzen	3–35°
Zahl der gemessenen Reflexe	5309
n = beobachtete Reflexe	
$(F_0 > 4.5\sigma(F_0))$	3901
$R_1 = \sum[F_0 - F_c]/\sum F_0 $	0.103
$R_2 = [\sum w(F_0 - F_c)^2/\sum w^2 F_0 ^2]^{1/2}$	0.106
Gütefaktor $R_1/(n - p)^{1/2}$	0.0018
p = Zahl der Parameter	445

TABELLE 4

ORTSKOORDINATEN (Wasserstoffatome sind weggelassen)

Name	x	y	z
Mo	0.17227(9)	0.19692(6)	0.42782(4)
P	0.1067(3)	0.2855(2)	0.3361(1)
C(11P)	0.1822(9)	0.4043(7)	0.3344(5)
C(12P)	0.178(1)	0.4659(8)	0.3804(5)
C(13P)	0.226(1)	0.5583(7)	0.3798(5)
C(14P)	0.277(1)	0.5877(8)	0.3315(6)
C(15P)	0.274(1)	0.5333(9)	0.2847(6)
C(16P)	0.230(1)	0.4377(9)	0.2853(5)
C(21P)	−0.0740(9)	0.3077(7)	0.3126(4)
C(22P)	−0.120(1)	0.3793(8)	0.2752(5)
C(23P)	−0.258(1)	0.3891(8)	0.2548(5)
C(24P)	−0.352(1)	0.3282(8)	0.2726(5)
C(25P)	−0.310(1)	0.2544(9)	0.3096(6)
C(26P)	−0.172(1)	0.2448(9)	0.3501(5)
C(31P)	0.167(1)	0.2263(7)	0.2771(5)
C(32P)	0.305(1)	0.2169(9)	0.2756(5)
C(33P)	0.354(1)	0.1662(9)	0.2329(6)
C(34P)	0.266(1)	0.124(1)	0.1892(5)
C(35P)	0.124(1)	0.1323(9)	0.1903(5)
C(36P)	0.077(1)	0.1805(7)	0.2332(5)
C(1TO)	0.061(1)	0.2465(8)	0.4873(5)
C(2TO)	0.171(1)	0.2956(8)	0.4905(5)
C(11TO)	−0.047(1)	0.2232(7)	0.5204(5)
C(12TO)	−0.181(1)	0.2068(9)	0.4945(6)
C(13TO)	−0.285(1)	0.1845(9)	0.5279(7)
C(14TO)	−0.254(1)	0.1774(8)	0.5859(6)
C(15TO)	−0.122(1)	0.1908(9)	0.6123(5)
C(16TO)	−0.019(1)	0.2144(8)	0.5797(5)
C(21TO)	0.225(1)	0.3801(8)	0.5226(4)
C(22TO)	0.132(1)	0.4460(8)	0.5429(5)
C(23TO)	0.176(1)	0.5288(8)	0.5667(6)
C(24TO)	0.310(1)	0.5516(9)	0.5766(5)
C(25TO)	0.409(1)	0.4893(9)	0.5617(5)
C(26TO)	0.364(1)	0.404(1)	0.5326(6)
C(11CP)	0.245(1)	0.0643(7)	0.3832(6)
C(12CP)	0.277(1)	0.0548(8)	0.4437(6)
C(13CP)	0.154(1)	0.0486(7)	0.4669(6)
C(14CP)	0.044(1)	0.0554(7)	0.4198(6)
C(15CP)	0.106(1)	0.0631(7)	0.3693(6)
C(CO)	0.353(1)	0.2533(7)	0.4257(5)
O(CO)	0.4595(8)	0.2832(6)	0.4247(5)
B(BF ₄)	0.375(2)	0.464(3)	0.131(1)
F(1BF ₄)	0.462(1)	0.478(2)	0.1673(5)
F(2BF ₄)	0.415(2)	0.446(1)	0.0811(6)
F(3BF ₄)	0.256(1)	0.490(2)	0.1306(8)
F(4BF ₄)	0.389(3)	0.563(2)	0.112(1)

Parameter verwendet. Der C≡C-Abstand als Unterscheidungsmerkmal [4a] ist in jüngster Zeit eindeutig abgelehnt worden [10c]. Dagegen kann der Mittelwert aus den beiden Metall-C(Alkin)-Abständen als Entscheidungshilfe verwendet werden: Er sollte umso kleiner sein, je mehr Elektronen das Alkin dem Metall zur Verfügung stellt. Der von uns gefundene mittlere Mo—C-Abstand von 203.5 pm ist den Werten recht ähnlich, die in Alkin-komplexen gefunden wurden, die als Beispiele für 4-Elektronendonor-Alkine bezeichnet wurden (vgl.

TABELLE 5

BINDUNGSLÄNGEN VON IVc (pm)

Mo—P	250.5(3)
Mo—C(1TO)	203(1)
Mo—C(2TO)	204(1)
Mo—C(11CP)	232(1)
Mo—C(12CP)	227(1)
Mo—C(13CP)	231(1)
Mo—C(14CP)	237(1)
Mo—C(15CP)	238(1)
Mo—C(CO)	197(1)
C(1TO)—C(2TO)	129(2)
C(CO)—O(CO)	114(1)

TABELLE 6

BINDUNGSWINKEL VON IVc (Grad)

C(1TO)—Mo—C(2TO)	37.1(4)
C(1TO)—Mo—C(CO)	117.6(4)
C(2TO)—Mo—C(CO)	80.6(4)
C(11TO)—C(1TO)—C(2TO)	141(1)
C(21TO)—C(2TO)—C(1TO)	135(1)
Mo—C(1TO)—C(2TO)	71.8(7)
Mo—C(2TO)—C(1TO)	71.2(7)
Mo—C(CO)—O(CO)	178(1)

Tab. 7). Aus Symmetriegründen [10c] sollte die $C\equiv C$ -Bindung parallel zur Mo—CO-Achse sein, damit das Alkin als 4-Elektronendonator wirken kann. Dies ist auch hier weitgehend der Fall; der Diederwinkel zwischen dem Vektor Mo→CO und dem Vektor vom Mittelpunkt der $C\equiv C$ -Bindung zu C(2TO) ist nämlich 9.2° .

Experimenteller Teil

Für die Herstellung der Ausgangsverbindungen I und der allgemeinen Arbeitstechnik verweisen wir auf unsere früheren Veröffentlichungen [6]. Phenylacetylen wurde vor Gebrauch im Hochvakuum destilliert. Die übrigen Alkine waren handelsübliche Produkte und wurden ohne weitere Vorreinigung verwendet.

IR-Spektren: Perkin—Elmer IR-Doppelstrahlphotometer, Modell 325; NMR-Spektren: Varian EM-360, Varian A-60, Varian FT-80 und Bruker WP-200. Zur Bestrahlung diente ein Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 (Fa. Heraeus, Hanau).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von IVa—IVe

Der Tetrafluoroboratomkomplex I [6] wird in der Kälte in CH_2Cl_2 gelöst und mit dem Alkin versetzt. Dann wird entweder (IVa und IVd) auf $-196^\circ C$ gekühlt und das Reaktionsgefäß evakuiert oder nach Aufsetzen eines Überdruckventils langsam auf $20^\circ C$ (im Fall von IVd bzw. IVg nur bis auf $-10^\circ C$ bzw. $+5^\circ C$) gebracht. Durch IR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung wird das Ende der Reaktion festgestellt. Nach Fällern mit Ether oder Hexan wird das Produkt isoliert, mit dem Fällungsmittel gewaschen und bei 10^{-2} bis 10^{-3} Torr und $20^\circ C$ nach Zentrifugieren oder Abfritten getrocknet.

Die experimentellen Daten sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Darstellung von Acetylen-carbonylcyclopentadienyltriphenylphosphanmolybdäntetrafluoroborat IVe

Etwa 1.76 mmol Id in 40 ml CH_2Cl_2 werden eine Stunde bei $-60^\circ C$ bis $-50^\circ C$ unter dauerndem Durchleiten von trockenem Acetylen gas bestrahlt. Nach dem Ende der Bestrahlung wird noch 15 min Acetylen eingeleitet, dann bei maximal $-45^\circ C$ mit 50 ml Hexan gefällt. Nach Einengen um etwa 25 ml wird die überstehende braune Lösung abpipettiert. Nach einmaligem Waschen mit 30 ml kaltem Hexan wird das erhaltene Produkt bei zunächst $-25^\circ C$, dann

TABELLE 7

EINIGE WICHTIGE ABSTÄNDE UND WINKEL IM VERGLEICH ((Cp) = (η^5 -C₅H₅)₁ (Ind) = (η^5 -C₉H₇))

Verbindung	Abstände (pm)		Bindungslänge (pm)				Winkel (Grad)	
	M— C		M—(η^5 -C ₅ -Ring)	C≡C	M—CO	M—PR ₃	C≡O	C—C≡C
	M— C							
[(Cp)Mo(CO)(PPh ₃)(PhCCPh)] ⁺ BF ₄ ⁻ (IVc)	203(1)/204(1)	199.3(1)	129(2)	197(1)	197(1)	250.5(3)	114(1)	135(1)/141(1)
[(Ind)Mo(CO)(PPh ₃)(MeCCMe)] ⁺ BF ₄ ⁻ [3e]	203.0(4)/206.3(4)	203.0(1)	129.1(7)	194.1(6)	194.1(6)	246.4(1)	114.2(6)	139.8(4)/141.7(5)
[(Ind)Mo(PMe ₃) ₂ (MeCCMe)] ⁺ BF ₄ ⁻ [3e]	199.9(8)/202.5(8)	201.6(1)	131(1)	—	—	241.7(3)	—	133.8(9)/138.7(9)
(Cp)Mo(CO)(CF ₃ CCCF ₃)SC ₆ F ₅ [10e]	201.7(5)/205.1(5)	—	129.8(6)	199.5(5)	—	243.9(3)	114.1(6)	136.6(5)/137.8(5)
(Cp)Mo(O)(CF ₃ CCCF ₃)SC ₆ F ₅ [10e]	208.2(8)/210.9(8)	—	126.7(12)	—	—	—	—	137.7(9)/142.5(10)

TABELLE 8

EXPERIMENTELLE DATEN ZUR DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN IV

Verbindung	Ansatzgröße (mmol)		Lösungsmittel- menge (ml)	Anfangs- temperatur (°C)	Reaktions- dauer (d)	Fällungs- mittel	Umkrist. aus	Analyse (gef. (ber.)) (%)	
	I	Alkin						C	H
IVa	0.5	6	20	-45	5	15 ml Hexan/ -78°C	CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O	53.8 (54.6)	5.20 (5.28)
IVb	0.5	3.5	10	-30	17	30 ml Et ₂ O/ 20°C	CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O 1/2	42.8 (42.9)	5.80 (5.85)
IVc	0.5	5	10	-30	2	10 ml Et ₂ O/ 20°C	CHCl ₃ /Hexan 1/1	62.8 (63.7)	4.15 (4.22)
IVd	1.25	1.36	15	-50	9	20 ml Hexan/ -78°C	—	58.6 (60.0)	4.08 (4.09)
IVe	0.6	4.0	10	-80	7	20 ml Et ₂ O/ -78°C	CH ₂ Cl ₂ /Et ₂ O	56.7 (56.8)	4.85 (4.43)
IVg	1.16	1.40	10	-35	6	10 ml Hexan/ -78°C	—	57.6 (59.7)	4.45 (3.96)

bei 20°C 8 h im Hochvakuum getrocknet. (Gef.: C, 53.29; H, 4.11; Cl, 4.38. $C_{26}H_{22}BF_4MoOP \cdot 1/3 CH_2Cl_2$ ber.: C, 53.4; H, 3.26; Cl, 3.99%. Molmasse 592.6).

Umsetzung von Id mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

1 mmol Id in 20 ml CH_2Cl_2 werden bei $-45^\circ C$ mit 1 mmol $MeOOC\text{---}COOMe$ versetzt, auf $-196^\circ C$ abgekühlt und das Reaktionsgefäß evakuiert. Innerhalb von 18 d wird die Reaktionstemperatur von $-40^\circ C$ langsam auf $-10^\circ C$ gesteigert. Die Lösung wird bei $-80^\circ C$ auf 20 ml Ether gegossen, der ausgefallene braune Niederschlag wird isoliert und 4 h bei 20°C im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt erweist sich nach dem IR-Spektrum als fast sauberes Vc. IR (KBr): $\nu(CO)$: 2066vs, 1998m, 1957vs (cm^{-1}). Beim Eindampfen der Lösung erhält man ein braunes Pulver, das nach dem 1H -NMR-Spektrum zu 1/3 aus Vc und 2/3 aus einer Verbindung besteht, bei der es sich um einen Komplex vom Typ IV handeln könnte. Im Gebiet der Methylprotonen sind 5 Signale zu sehen, ausserdem sind zwei Gruppen von Phenylsignalen zu erkennen. 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta(C_5H_5)$: 5.60 ppm und 5.73 ppm (2/1).

Umsetzung von Id mit Phenylacetylen bei 20°C

Etwa 1 mmol Id in 10 ml CH_2Cl_2 werden mit etwa 1.1 mmol Phenylacetylen bei $-40^\circ C$ zwei Stunden gerührt. Anschliessend wird auf $-15^\circ C$ und dann langsam auf 20°C gebracht. Nach 2 d gibt man 10 ml Hexan zu, engt die schwarze Lösung zur Hälfte ein und stellt sie 3 d auf Trockeneis. Nun dekantiert man die orangefarbene Lösung vom öligen Niederschlag ab. Der Rückstand wird mit 15 ml Hexan verrührt und der entstandene gelbbraune flockige Niederschlag isoliert, gewaschen und bei 10^{-2} Torr mehrere Stunden getrocknet. Anschliessend wird mehrmals mit Toluol extrahiert und der braune Rückstand im Hochvak. getrocknet (Spektroskopische Daten vgl. Tab. 2).

Umsetzung von Id mit Acetylen bei Temperaturen oberhalb $-28^\circ C$

Etwa 1.3 mmol Id in 10 ml CH_2Cl_2 werden zwei Tage bei Temperaturen unter $-30^\circ C$, meist unter $-60^\circ C$, in einer Acetylenatmosphäre gerührt. Die Reaktionslösung bleibt dabei unverändert violett. Lässt man im Laufe von 2 h von -33 auf $-26^\circ C$ kommen, verschwindet die violette Farbe plötzlich und eine schmutzig braune Farbe entsteht. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 20°C scheidet sich an der Glaswand ein schwarzes teeerartiges Produkt ab. Durch Zugabe von 30 ml Hexan lässt sich ein schwarzer Niederschlag fällen, der isoliert und 3 h bei 10^{-2} Torr getrocknet wird (Gef.: C, 53.58; H, 4.17%). IR (Nujol): $\nu(CO)$: 2056m, 1958vs(br), 1876(br) cm^{-1} ; $\nu(C=C)$: 1585 cm^{-1} . 1H -NMR (Aceton- d_6): δ (ppm): 5.39m; 6.0m; 6.36m; 7.83m.

Tiefemperatur- 1H -NMR-Untersuchungen von IVe und IVf

In den Komplexen $[(\eta^5-C_5H_5)(Mo)(CO)(PPh_3)(RCCR)]^+BF_4^-$ lässt sich das Einfrieren der Rotation des Alkins um die Metall-Alkinachse 1H -NMR-spektroskopisch anhand der Signale der Substituenten an der Dreifachbindung verfolgen. Bei tiefen Temperaturen werden für die Alkylgruppen zwei Signale beobachtet, die bei einer bestimmten Temperatur sich zu verbreitern beginnen, bis sie schliesslich zu einem einzigen Signal zusammenfallen (vgl. Ref. 3e). Der Acetylenkomplex zeigt ab $-32^\circ C$ eine Verbreiterung der $\equiv CH$ -Resonanzen, bei $-12^\circ C$.

sind diese Signale überhaupt nicht mehr zu sehen, bis bei +8°C ein einziges Signal für diese Protonen beobachtet werden kann. Bei längerem Stehen verschwinden die $\equiv CH$ und C_5H_5 -Resonanzen völlig.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu besonderem Dank verpflichtet. Den Herren cand. chem. J. Geisenberger, E. Ambach und M. Braun danken wir für experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 K. Raab, B. Olgemöller, K. Schlöter und W. Beck, *J. Organometal. Chem.*, **214** (1981) 81.
- 2 (a) S. Otsuka und A. Nakamura, *Adv. Organometal. Chem.*, **14** (1976) 247; (b) I. Wender und P. Pino, *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. I, Interscience Publishers, New York, 1968.
- 3 (a) M. Bottrill und M. Green, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 5795; (b) M. Bottrill und M. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2365; (c) M. Bottrill und M. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 820; (d) P.L. Watson und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980), 2698; (e) S.R. Allen, P.K. Baker, S.G. Barnes, M. Green und L. Trollope, L. Manojlović-Muir und K.W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 873.
- 4 (a) J.L. Davidson, M. Green, F.G.A. Stone und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 287; (b) J.L. Davidson, M. Green, J.Z. Nyathi, F.G.A. Stone und A.J. Welch, *ibid.*, (1977) 246; (c) J.L. Davidson, *J. Organometal. Chem.*, **186** (1980) C19.
- 5 (a) M.L.H. Green, J. Knight und J.A. Segal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2169; (b) D.L. Reger, C.J. Coleman und P.J. McElligott, *J. Organometal. Chem.*, **171** (1979) 73; (c) D.L. Reger und C.J. Coleman, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 3155; (d) S.B. Samuels, S.R. Berryhill und M. Rosenblum, *J. Organometal. Chem.*, **166** (1979) C9; (e) P.L. Watson und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 2055; (f) J.W. Faller und A.J. Murray, *J. Organometal. Chem.*, **172** (1979) 171.
- 6 (a) W. Beck und K. Schlöter, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 1214; (b) K. Sünkel, H. Ernst und W. Beck, *ibid.*, **36** (1981) 474.
- 7 P.S. Braterman, J.L. Davidson und D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 241.
- 8 A. Davison und P. Solar, *J. Organometal. Chem.*, **155** (1978) C8.
- 9 (a) A.D. Antonova, N.E. Kolobova, P.V. Petrovsky, B.V. Lokshin und N.S. Obezyuk, *J. Organometal. Chem.*, **137** (1977) 55; (b) M.I. Bruce und R.C. Wallis, *Austr. J. Chem.*, **32** (1979) 1471; (c) M.I. Bruce und F.S. Wong, *J. Organometal. Chem.*, **201** (1981) C5; (d) P.M. Treichel und D.A. Komar, *Inorg. Chim. Acta*, **42** (1980) 277.
- 10 (a) R.B. King, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 1044; (b) N.G. Bokiy, Yu.V. Gatilov, Yu.T. Struchkov und N.A. Ustynyuk, *J. Organometal. Chem.*, **54** (1973) 213; (c) L. Richard, R. Weiss, W. Newton, G.J.-J. Chen und J.W. MacDonald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 1318; (d) J.L. Templeton und B.C. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102** (1980) 3288; (e) J.A.K. Howard, R.F.D. Stansfield und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 246; (f) R.M. Laine, R.E. Moriarty und R. Bau, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 1402; (g) J.L. Davidson, M. Green, F.G.A. Stone und A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 738.