

METALLOORGANISCHE LEWISSÄUREN

XIX *. REAKTIONEN VON $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{LM-X}$ (M = Mo, W; X = FBF₃, PPF₅, FAsF₅, FSbF₅) MIT O-DONOREN

KARLHEINZ SÜNDEL, GÜNTER URBAN und WOLFGANG BECK*

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

(Eingegangen den 1. Februar 1985)

Summary

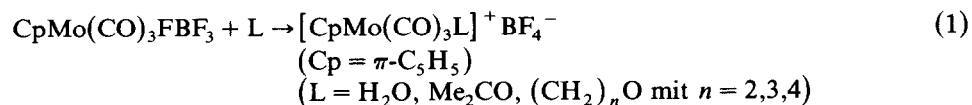
The weakly coordinated anions X⁻ in Cp(CO)₂LM-X (M = Mo, W; L = CO, PPh₃, P(OPh)₃; X = FBF₃, PPF₅, FAsF₅ and FSbF₅) can easily be substituted by water, acetone, alcohol and diethyl ether to give the ionic compounds [Cp(CO)₂LML']⁺ X⁻ (L' = H₂O, Me₂CO, EtOH, Me₂CHOH, Et₂O). These complexes easily hydrolyse and decompose in solution; the highest stabilities are observed with M = W and X = SbF₆⁻.

Zusammenfassung

Die schwach koordinierten Anionen X⁻ in Cp(CO)₂LM-X (M = Mo, W; L = CO, PPh₃, P(OPh)₃; X = FBF₃, PPF₅, FAsF₅, FSbF₅) lassen sich leicht durch Wasser, Alkohol, Aceton und Ether unter Bildung der ionogenen Verbindungen [Cp(CO)₂LML']⁺ X⁻ substituieren (L' = H₂O, Me₂CO, EtOH, Me₂CHOH, Et₂O). Diese Komplexe sind gegen Hydrolyse labil und zersetzen sich in Lösung. Am stabilsten sind die Wolfram-Verbindungen mit SbF₆⁻.

Einführung

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt, dass sich das koordinierte Tetrafluoroborat in $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$ leicht durch Aceton, Wasser und cyclische Ether nach Gl. 1 verdrängen lässt [2,3]:



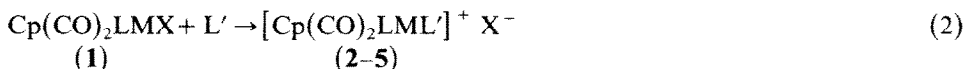
* XVIII. Mitteil. siehe Ref. 1.

Solche Substitutionsreaktionen konnten wir auch mit verschiedenen N- und P-Donoren sowie Olefinen beobachten [2,4]. Bei der Hydrolyse des BF_4^- -Komplexes in Lösung entsteht u.a. das Trismetallaioxoniumsalz $\{[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3\text{O}\}^+\text{BF}_4^-$ [5]. Ähnliche Hydrolysereaktionen wurden von Legzdins et al. für $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{NO})\text{X}/\text{AgBF}_4$ [6] und $\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{BF}_4$ [7] beschrieben.

Wir untersuchten nun allgemein das Reaktionsverhalten der metallorganischen Lewisäuren $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{LX}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPh})_3$; $\text{X} = \text{FBF}_3, \text{FPF}_5, \text{FAsF}_5$ und FSbF_5) gegenüber Wasser und anderen harten Lewisbasen.

Ergebnisse

Durch Einwirkung von Wasserdampf auf die festen violetten Komplexe **1** konnten die roten Aquakomplexe **2** erhalten und anhand IR- und NMR-spektroskopischer Daten sowie analytisch charakterisiert werden.



Bei Einwirkung von Wasser in Lösung werden Produktgemische erhalten. Eine Hydrolyse des BF_4^- -Ions, wie mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{FBF}_3$ und $\text{Re}(\text{CO})_5\text{FBF}_3$ [8] beschrieben, konnte nicht beobachtet werden. Auch mit **1e** und **1f** findet sich IR-spektroskopisch kein Hinweis für die Hydrolyse der Anionen [9]. Hingegen entsteht, wie auch in einigen anderen Fällen beobachtet [10,1], bei der Einwirkung von Wasser auf $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{FPF}_5$ (**1g**) kein Aquakomplex, sondern das PO_2F_2^- -Ion (siehe experimenteller Teil). Durch Reaktion von äquimolaren Mengen oder mit einem geringen

TABELLE 1

AUSGANGSVERBINDUNGEN **1** UND PRODUKTE **2-5**, $[\text{CpM}(\text{CO})_2\text{LL}']^+ \text{X}^-$

1a	Mo	PPh_3	–	BF_4
1b	Mo	$\text{P}(\text{OPh})_3$	–	BF_4
1c	W	PPh_3	–	BF_4
1d	W	$\text{P}(\text{OPh})_3$	–	BF_4
1e	W	CO	–	AsF_6
1f	W	CO	–	SbF_6
1g	W	CO	–	PF_6
1h	W	CO	–	BF_4
2a	Mo	PPh_3	H_2O	BF_4
2b	Mo	$\text{P}(\text{OPh})_3$	H_2O	BF_4
2c	W	PPh_3	H_2O	BF_4
2d	W	$\text{P}(\text{OPh})_3$	H_2O	BF_4
2e	W	CO	H_2O	AsF_6
2f	W	CO	H_2O	SbF_6
3a	Mo	PPh_3	Me_2CO	BF_4
3b	W	PPh_3	Me_2CO	BF_4
3c	W	CO	Me_2CO	BF_4
4a	W	CO	Me_2CHOH	SbF_6
4b	W	CO	EtOH	SbF_6
5a	W	CO	Et_2O	PF_6
5b	W	CO	Et_2O	AsF_6
5c	W	CO	Et_2O	SbF_6

TABELLE 2

IR- ^a UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER AQUAKOMPLEXE 2

Verb.	IR (cm ⁻¹)			NMR δ(C ₅ H ₅) (ppm)
	ν(CO)	ν(OH)	δ(OH)	
2a	1982s,1893s	3390s	1670w	5.63 ^c
2b	2006vs,1967w,1933s ^b	3360w	1642m,br	5.36 ^c
2c	1958vs,1870vs		1645w,br	
2d	1995s,1895vs	3610w 3520w 3350m		
2e	2062s,1977vs,1950vs	3480sh 3435s	1613m	6.20 ^d
2f	2063s,1977s,1954vs	3400m,br	1615w,br	6.43 ^e

^a In Nujol. ^b In CH₂Cl₂. ^c In CD₂Cl₂ (δ 5.33 ppm). ^d In CD₃NO₂ (δ 4.35 ppm). ^e In Aceton-*d*₆ (δ 2.04 ppm).

TABELLE 3

IR- ^a UND NMR ^b-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER ACETONKOMPLEXE 3

Verb.	IR (cm ⁻¹)		NMR (ppm)		
	ν(CO)	ν(M-O=C)	δ(C ₅ H ₅)	δ(CH ₃ CO)	δ(³¹ P) ^c
<i>cis</i> - 3a	1974vs,1887vs	1669s	5.74s	1.89s	50.7
<i>trans</i> - 3a	1993s,1901vs	1657m	5.46d(<i>J</i> 2 Hz)	2.37s	60.3
<i>cis</i> - 3b	1959s,1877s	1658m	5.91s	1.94s	
<i>trans</i> - 3b	1964s,1879vs	1646s	5.55 (<i>J</i> 2 Hz)	2.45s	
3c	2050s,1930vs,br	1640m,br	6.19s	2.43s	

^a In Nujol. ^b In CD₂Cl₂ (δ 5.33 ppm). ^c Rel. H₃PO₄.

TABELLE 4

IR- ^a UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE 4 UND 5 (L' = ROR')

Verb.	R	R'	X	IR (cm ⁻¹)			NMR (ppm)			
				ν(CO)	ν(OH)	ν(CO-R)	δ(C ₅ H ₅)	δ(OCH)	δ(OCHCH ₃)	δ(OH)
4a	H	Et	SbF ₆	2058s,1962vs ^b	3545sh 3460sh 3410sh 3350m	1086w	6.23 ^c	3.91dq (<i>J</i> 7 Hz)	1.16t (<i>J</i> 7 Hz)	5.05t (<i>J</i> 5 Hz)
4b	H	CHMe ₂	SbF ₆	2058s,1958vs	3390m	1099m	6.22 ^c	3.85dh (<i>J</i> 6 Hz)	1.20d (<i>J</i> 6 Hz)	4.90d (<i>J</i> 7 Hz)
5a	Et	Et	PF ₆	2053s,1954vs	-	-	6.33 ^c	4.17q (<i>J</i> 7 Hz)	1.22t	-
5b	Et	Et	AsF ₆	2052s,1953vs	-	1082w	6.34 ^d	4.24q (<i>J</i> 7 Hz)	1.22t	-
5c	Et	Et	SbF ₆	2061s,1962vs	-	1086w	6.64 ^{d,e}	4.20q (<i>J</i> 7 Hz)	1.15t	-

^a In Nujol. ^b In CHCl₃. ^c In CD₃NO₂. ^d In Aceton-*d*₆. ^e Bei 186 K. dq: dublett von quartett dh: dublett von heptett q: quartett.

Überschuss an Aceton mit **1a**, **1c** und **1h** werden die mässig stabilen Komplexe **3** erhalten.

Die PPh₃-haltigen Komplexe **3a** und **3b** fallen aus der Reaktionslösung überwiegend als *trans*-Isomere aus, die beim Wiederauflösen, wie aus den ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren hervorgeht, vollständig zur *cis*-Form isomerisieren.

Isopropanol und Ethanol reagieren mit **1f** zu den Komplexen **4a,b**. Diethylether reagiert mit CpW(CO)₃FEF₅ (**1e-g**) zu den in CHCl₃ oder CH₂Cl₂ unlöslichen, kräftig gefärbten Ether-Komplexen **5a-c**. Alle zersetzen sich in Lösung (Aceton oder Nitromethan) schon bei tiefer Temperatur, so dass die NMR-Spektren der reinen Verbindung nur bei -60°C erhalten werden können.

Wird die Reaktion mit Diethylether bei Raumtemperatur durchgeführt, so entstehen die Tetracarbonyl-Komplexe [CpW(CO)₄]⁺ X⁻ [11] als Hauptprodukte.

Diskussion

Als harte Lewisbasen bilden O-Donorliganden wie Wasser, Alkohole, Ether oder Ketone mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen in der Regel nur sehr labile Komplexe, die häufig als Ausgangsverbindungen in der präparativen metallorganischen Chemie dienen [12]. Beispiele finden sich v.a. mit den neutralen, ungesättigten Systemen M(CO)₅ (M = Cr, Mo, W) [13] und CpMn(CO)₂ [14] sowie den kationischen Lewissäuren "M(CO)₅⁺" (M = Mn, Re) [15] und "CpFe(CO)₂⁺" [16], ausserdem mit einigen Metallen der Platingruppe [12,17].

Besonders mit den kationischen Komplexen treten häufig Folgereaktionen auf. So wirken Aqua-Komplexe als Brönstedsäuren auch gegen schwache Basen wie Ether, Wasser oder Aceton und geben zu Kondensationsreaktionen Anlass, wie sie auch aus der Hauptgruppenchemie bekannt sind. Die Bildung von {[Cp(CO)₂Mo]₃O}⁺ [5], {[CpCr(NO)₂]₂(OH)}⁺ [7] oder {[Cp₂(H₂O)Ti]₂O}²⁺ [18] sei als Beispiel genannt. Ähnliche Kondensationsreaktionen wurden auch mit Alkoholen, besonders in Gegenwart stärkerer Basen beobachtet [19]. In Carbonylkomplexen tritt daneben noch der nucleophile Angriff am CO-Liganden hinzu, der zu Derivaten von Metallacarbonsäuren L_nM-COOR (R = H [20], alkyl [20c,21]) oder unter Weiterreaktion zu Hydriden führen kann [20b,21]. Hydride werden häufig auch bei der Reaktion mit Alkoholen, vor allem im Basischen, beobachtet [22]. Für Aceton werden im wesentlichen zwei Arten von Reaktionsweisen beschrieben: zum einen, die Koordination von Aceton über das O-Atom [2,8,12,15b,16a,16c], zum anderen, Aldolkondensation zum Diacetonalkohol bzw. zu Mesityloxid [10b,10c,23]. Letztere Reaktion, die auch mit Hauptgruppen-Lewissäuren beobachtet wird [24], kann entweder unter Verbleiben des Kondensationsproduktes in der Ligandensphäre [23] oder unter dessen Freisetzung verlaufen [25]. In den von uns untersuchten Reaktionen scheinen die Verbindungen **1** nur als koordinativ ungesättigte Systeme, nicht hingegen als Lewissäuren im Sinne der obengenannten Kondensationsreaktionen zu wirken.

Die Verbindungen **3a** und **3b** können als *cis*-/*trans*-Isomere vorliegen. Bei Reaktionsführung bei tiefer Temperatur fallen die *trans*-Isomeren als rote kristalline Niederschläge aus. Durch Wiederauflösen und Temperaturerhöhung auf 0°C und höher kann vollständige Umwandlung zum *cis*-Isomeren erreicht werden [26]. Führt man die Reaktion bei -10°C durch und/oder fällt man die Reaktionslösung mit Hexan, so werden Gemische erhalten, deren Zusammensetzungen u.a. auch von der

Reaktionsdauer abhängen. Die Tendenz der Umwandlung, $trans \rightleftharpoons cis$, ist somit der in $CpW(CO)_2P(OPh)_3BF_3$ beobachteten [27] $cis \rightarrow trans$ -Isomerisierung eines BF_4 -Komplexes entgegengesetzt.

Während Komplexe von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen mit cyclischen Ethern, v.a. THF, schon recht häufig beschrieben wurden [2,12,20b,28], sind Verbindungen mit Diethylether als Ligand sehr selten charakterisiert und isoliert worden [13,17a,29]. Als Hinweis auf die schwachen Donoreigenschaften von Et_2O mag gelten, dass sich die ansonsten sehr reaktiven Lewis-sauren Systeme $M(CO)_5FBF_3$ ($M = Mn, Re$) [30] und $CpFe(CO)_2FBF_3$ [31] aus entsprechenden Methylverbindungen und HBF_4 -etherat nach Gl. 3 herstellen lassen, ohne dass ein Et_2O -Komplex gefasst werden konnte:



Auch $CpCr(NO)_2X$ ($X = BF_4$ [7], PF_6 [32]) scheinen nicht mit Et_2O zu reagieren. Offensichtlich ist Diethylether ein schwächerer Donor als BF_4^- und PF_6^- . Die Beobachtung, dass $Re(CO)_5CH_3$ mit $HPF_6 \cdot OEt_2$ nicht zu $Re(CO)_5PF_5$, sondern zu $[(CO)_5ReRe(CO)_5]^+ PF_6^-$ reagiert [30], zeigt ausserdem, dass die Lewisbase Et_2O erfolgreich mit der Base $Re(CO)_5F$ um die Säure PF_5 konkurriert. Die von uns dargestellten Et_2O -Komplexe **5** sind hingegen unter trockenem Argon bei $-25^\circ C$ mehrere Wochen unzersetzt stabil. Die Empfindlichkeit gegenüber Wasser nimmt in der Reihe $X = SbF_6, AsF_6, PF_6$ drastisch zu.

Die spektroskopischen Daten von **2–5** sind in den Tabellen 2–4 zusammengefasst. Die Aqua-Komplexe **2** zeigen i.a. breite $\nu(OH)$ -Banden, was auf die Ausbildung von H-Brücken zum Anion oder zu anderen H_2O -Molekülen erklärt werden kann. Ersteres scheint zumindest bei den Komplexen mit $X = BF_4$ der Fall zu sein, da die $\nu(B-F)$ -Banden entsprechend C_{2v} -Symmetrie aufgespalten sind, wie schon früher beschrieben [2,5]. Im Gegensatz zu den kürzlich von Snow et al. beschriebenen Aqua-Komplexen $[M(CO)_3L_2(H_2O)]^+ X^-$ ($X = BF_4, AsF_6$) [33] zeigen unsere Komplexe **2** keine scharfe $\delta(OH)$ -Bande bei 1600 cm^{-1} , sondern ebenfalls nur breite Banden. Den OH-Protonen konnte im 1H -NMR-Spektrum keine Resonanz eindeutig zugeordnet werden. Dagegen zeigen die OH-Protonen der Alkohol-Komplexe **4** nicht nur die erwartete Intensität, sondern auch Kopplung zu den α -ständigen CH-Protonen, was für die freien Alkohole im selben Lösungsmittel nicht beobachtet wird. Die $\nu(OH)$ -Banden im IR-Spektrum sind deutlich schärfer als bei den Aqua-Komplexen, weshalb hier keine oder schwächere H-Brücken vorliegen dürften.

Die spektroskopischen Eigenschaften der Aceton-Komplexe **3** sind insofern bemerkenswert, als die Daten des Tricarbonyl-Komplexes **3c** weitgehend denen der $trans$ -Isomeren von **3a** und **3b** entsprechen, sich hingegen deutlich von denen der entsprechenden cis -Isomeren unterscheiden. Offensichtlich ist sowohl für die Methylresonanz im 1H -NMR-Spektrum als auch für die $\nu(CO-M)$ -Absorption im IR-Spektrum nur die Art der beiden cis -ständigen Liganden bestimmend. Die IR-Spektren der Ether-Komplexe **5** zeigen wenige charakteristische Banden, mit Vorbehalt lässt sich eine $\nu(C-O-M)$ -Bande zuordnen (Tab. 4). Die 1H -NMR-Spektren zeigen hingegen eine deutliche Tieffeldverschiebung der dem koordinierenden Sauerstoff benachbarten Methylengruppe um etwa 1 ppm, während die Methylresonanz nur unwesentlich Tieffeld-verschoben erscheint. Dies wird auch in

TABELLE 5
SPEKTROSKOPISCHE DATEN EINIGER VERGLEICHVERBINDUNGEN ZU 2-5

Verbindung	IR (cm ⁻¹)		NMR (ppm)		Literatur
	$\nu(\text{OH}), \delta(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{O}-\text{M}), \nu(\text{R}_2\text{O}-\text{M})$	$\delta(\text{CH}_3\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{MOCR}_2\text{CH}_3)$	
$[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{H}_2\text{O})]^+ \text{AsF}_6^-$	3390/1600				33
$[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OCMe}_2)]^+ \text{BF}_4^-$		1660	2.53		8a
$\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{BF}_3$		1644	2.66		35
$[\text{IrH}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Me}_2\text{CO})_2]^+ \text{BF}_4^-$		1666	1.8		17d
$[\text{IrH}_2(\text{PPh}_3)_3(\text{EtOH})_2]^+ \text{BF}_4^-$	3415			2.4	1.0
$[\text{IrH}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PrOH})_2]^+ \text{BF}_4^-$				2.4	0.9, 1.3
$[\text{RuH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{OEt}_2)]$				2.95q	0.70t
$\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{AlCl}_3$		1060			17a
$\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$		1000		4.24q	34a
					34b

Etheraddukten mit Hauptgruppen-Lewisäuren beobachtet [34]. Die spektroskopischen Daten einiger Vergleichsverbindungen sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die metallorganischen Lewisäuren $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{FEF}_5$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) den Zugang zu isolierbaren Komplexen mit den in dieser Verbindungsklasse seltenen Liganden Alkohol und Diethylether eröffnen. Die relative Beständigkeit scheint auf die Schwerlöslichkeit der Verbindungen in den verwendeten Reaktionsmedien zurückzuführen sein. Alkohol- und Aqua-Komplexe wirken gegenüber schwachen Basen als Brönstedsäuren und bilden deshalb in Gegenwart von überschüssigem Liganden oder von Feuchtigkeit komplizierte Produktgemische.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen **1a** und **1b** wurden nach Lit. [4], **1c–1f** wurden analog aus den entsprechenden Hydrido-Komplexen [36,37] und Tritylsalzen erhalten. Letztere wurden im Handel bezogen (Ph_3CBF_4 : Fluka, Neu-Ulm, Ph_3CAsF_6 : Merck, Darmstadt, Ph_3CSbF_6 : Atlanta, Heidelberg) und gereinigt [4]. Alle Arbeiten erfolgen in Schlenk-Rohren in Argon-Atmosphäre in absolut trockenen, Argon-gesättigten Lösungsmitteln.

Beispiel für die Darstellung der Komplexe **1**

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(hexafluoroantimonato)wolfram (1f)

1.25 g Ph_3CSbF_6 (2.62 mmol) werden in 20 ml CHCl_3 aufgeschlämmt und auf -55°C gekühlt. Etwa 0.67 g festes $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$ [36] (2.0 mmol) werden auf einmal zugegeben und die Suspension etwa 30 min gerührt, wobei eine deutliche Farbvertiefung nach purpur bis schwarz auftritt. Dann wird eine kleine Probe mittels einer Pipette entnommen und IR-spektroskopisch untersucht. Eine Bande bei ca. 1350 cm^{-1} zeigt die Anwesenheit von unumgesetztem $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SbF}_6^-$ an. Nun wird vorsichtig solange das feste Hydrid portionsweise zugegeben, bis nach jeweils 10 min Rühren das IR-Spektrum keine Bande bei 1350 cm^{-1} zeigt. Dann wird noch 10 min weitergerührt und zentrifugiert. Die überstehende violette Lösung wird in 20 ml -60°C kaltes Hexan gegossen und der entstandene Niederschlag durch Zentrifugieren isoliert. Beide Niederschläge werden bei -60°C jeweils viermal mit je 10 ml Hexan gewaschen und im Hochvakuum 8 h bei -25 bis -10°C getrocknet. Es bleiben violette Pulver zurück. Ausbeute: 1.26 g (83%). Wegen der extremen Empfindlichkeit von **1f** gegen Feuchtigkeit konnten keine befriedigenden C,H-Analysen erhalten werden.

Aqua(dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)molybdäntetrafluoroborat (2a)

Ein Schlenkrohr mit 0.25 g feinverteiltem $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{FBF}_3$ wird zusammen mit einem Schälchen, gefüllt mit Wasser, in einem Exsiccator (der vorher evakuiert und mit Argon gefüllt wurde) 1 h im statischen Vakuum belassen. Das rote Pulver von **2a** wird 8 h bei Raumtemperatur getrocknet. Ausbeute: quantitativ. (Gef.: C, 50.13; H, 3.46; $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{MoO}_3\text{P}$ ber.: C, 51.4; H, 3.80%. Molmasse 584.15).

Die übrigen Aquakomplexe **2b–2f** werden analog erhalten. Rührt man **2f** einige Tage bei -20°C mit Diethylether, so entsteht eine gelborange Lösung, die nach

Abziehen des Ethers geringe Mengen eines Komplexes liefert, dessen IR-Spektrum in CCl_4 Hinweise auf das Vorliegen von Carboxylat gibt (2050m, 1950s, 1908m; 1740m, 1715m cm^{-1}).

Aceton(dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)molybdäntetrafluoroborat (3a)

0.39 g Ph_3CBF_4 (1.18 mmol) werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -40°C mit festem $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{H}$ [4] portionsweise versetzt, bis die übliche violette Farbe auftritt. Durch Zugabe von 8 ml Hexan wird ein violetter Niederschlag gefällt, der durch Zentrifugieren isoliert und mit 30 ml Hexan gewaschen wird. Dann wird bei -40°C 10 ml CH_2Cl_2 und 0.1 ml Aceton (1.36 mmol) zugegeben und drei Tage bei -25°C aufbewahrt. Ein Büschel von roten Kristallnadeln, *trans*-**3a**, wird von der überstehenden roten Lösung durch Abpipettieren getrennt, zweimal mit 10 ml Hexan bei -25°C gewaschen und anschliessend bei dieser Temperatur im Hochvakuum 8 h getrocknet. (Gef.: C, 52.72; H, 4.34; $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{MoO}_3\text{P}$ ber.: C, 53.88; H, 4.20%. Molmasse 624.24).

Durch Wiederauflösen in 20 ml CH_2Cl_2 und vierstündiges Rühren bei $+10^\circ\text{C}$ kann *cis*-**3a** in Lösung erhalten werden. Durch Fällern und Waschen mit Hexan kann auch dieses Isomere sauber isoliert werden.

Aceton(dicarbonyl)(cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)wolfram-tetrafluoroborat (3b)

0.36 mmol $\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{FBF}_3$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -30°C mit 5 ml Aceton versetzt, wobei sofort ein gelber Niederschlag ausfällt, der abzentrifugiert wird. Man wäscht den Niederschlag von *cis*- und *trans*-**3b** viermal mit je 10 ml Pentan und trocknet 5 h im Hochvakuum. (Gef.: C, 46.77; H, 4.46; $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{O}_3\text{PW}$ ber.: C, 47.22; H, 3.68%. Molmasse 712.14).

Aceton(tricarbonyl)(cyclopentadienyl)wolfram-tetrafluoroborat (3c)

0.55 mmol $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -30°C mit 3 ml Aceton versetzt. Nach einigen Minuten engt man im Vakuum ein und fällt mit 10 ml Pentan einen zunächst öligen roten Niederschlag aus. **3c** wird viermal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet. (Gef.: C, 26.90; H, 2.45; $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{O}_4\text{W}$ ber.: C, 27.66; H, 2.32%. Molmasse 477.86)

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(ethanol)wolfram-hexafluoroantimonat (4b)

0.475 g $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{FSbF}_5$ (0.84 mmol) werden in 10 ml CHCl_3 bei -45°C angelöst und mit 0.15 ml Ethanol (2.58 mmol) versetzt. Bald bildet sich ein rotes Öl. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei -25°C aufbewahrt und dann mit 20 ml Hexan versetzt. Durch kräftiges Rühren und Schaben mit dem Spatel lässt sich das Öl verfestigen. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, das Produkt wird nochmals mit 20 ml Hexan bei -30°C gewaschen. Nach erneutem Abdekantieren wird 4 h im Ölpumpenvakuum bei -35 bis -5°C getrocknet. (Gef.: C, 18.2; H, 1.86; $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{O}_4\text{SbW}$ ber.: C, 19.5; H, 1.80%. Molmasse 614.79)

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(isopropanol)wolfram-hexafluoroantimonat (4a)

0.215 g $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{FSbF}_5$ (0.38 mmol) werden bei -35°C mit 10 ml Isopropanol versetzt. Nach wenigen Minuten entsteht ein purpurroter Niederschlag, der nach 15 min durch Zentrifugieren isoliert wird. **4b** wird 7 h im Ölpumpenvakuum bei -35 bis -5°C getrocknet. (Gef.: C, 19.17; H, 2.21; $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{O}_4\text{SbW}$ ber.: C, 21.0; H, 2.08%. Molmasse 628.81).

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(diethylether)wolfram-hexafluorophosphat (5a)

0.375 g Ph_3CPF_6 (0.97 mmol) werden in 10 ml CHCl_3 bei -50°C suspendiert und mit $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$ spatelweise bis zum ersten Auftreten einer violetten Färbung versetzt. Es wird noch 15 min weitergerührt und anhand des IR-Spektrums die Vollständigkeit der Reaktion überprüft (siehe oben). Bei -38°C wird 0.1 ml Et_2O (0.96 mmol) zugegeben und die Mischung über Nacht bei -25°C aufbewahrt. Der entstandene violette Niederschlag, der in seiner Farbe nicht von der von **1g** unterscheidbar ist, wird durch Zentrifugieren isoliert und zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen und 6 h bei -20°C im Hochvakuum getrocknet. (Gef.: C, 26.39; H, 1.99; $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{O}_4\text{PW}$ ber.: C, 26.11; H, 2.74%. Molmasse 552.06).

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(diethylether)wolfram-hexafluoroarsenat (5b)

0.20 g $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{FAsF}_5$ (0.38 mmol) werden in 20 ml CHCl_3 bei -50°C suspendiert und mit 1.0 ml Et_2O (9.6 mmol) versetzt, wobei sofort ein roter Niederschlag entsteht. Es wird noch 90 min weitergerührt, wobei die Temperatur auf maximal -33°C ansteigt. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren isoliert, kurz bei Raumtemperatur und dann 6 h bei -30 bis -10°C im Hochvakuum getrocknet. (Gef.: C, 24.05; H, 2.50; $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{AsF}_6\text{O}_4\text{W}$ ber.: C, 24.18; H, 2.54%. Molmasse 596.00).

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)(diethylether)wolfram-hexafluoroantimonat (5c)

0.575 g Ph_3CSbF_6 (1.20 mmol) werden bei -55°C in 20 ml CHCl_3 suspendiert und mit 0.40 g $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$ (1.20 mmol) versetzt. Nach 30 min Rühren wird anhand des IR-Spektrums die Vollständigkeit der Reaktion überprüft. Bei -49°C gibt man 1.0 ml Et_2O (9.6 mmol) zu und bewahrt die Lösung über Nacht bei -25°C auf. Nach 5 h Rühren bei -50 bis -25°C wird das Lösungsmittel am Hochvakuum bei -20°C abgezogen. Der dunkelrote Rückstand wird zweimal bei -50°C mit je 20 ml Hexan gewaschen und 6 h bei -30 bis -15°C im Hochvakuum getrocknet. (Gef.: C, 21.2; H, 2.12, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{O}_4\text{SbW}$ ber.: C, 22.4; H, 2.35%. Molmasse 642.84)

*Reaktion von $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{FPF}_5$ (**1g**) mit feuchtem CH_2Cl_2*

Etwa 0.2 g **1g** werden mit 10 ml handelsüblichem, feuchtem CH_2Cl_2 versetzt und über Nacht bei -25°C aufbewahrt. Es wird zentrifugiert und das dunkelrote Pulver 5 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. IR: $\nu(\text{CO})$ 2048s, 1950vs, br, $\nu(\text{PO}_2\text{F}_2)$ 1268w, 1218vw, 1148m, 1060m, 843vs,br, 557vs cm^{-1} .

Dank

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

Literatur

- 1 H. Bauer, U. Nagel und W. Beck, J. Organomet. Chem., 290 (1985) 219.
- 2 W. Beck und K. Schloter, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1214.
- 3 K. Schloter und W. Beck, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 985.
- 4 K. Sünkel, H. Ernst und W. Beck, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 474.
- 5 K. Schloter, U. Nagel und W. Beck, Chem. Ber., 113 (1980) 3775.
- 6 P. Legzdins und C.R. Nurse, Inorg. Chem., 21 (1982) 3110.

- 7 P. Legzdins, D.T. Martin, C.R. Nurse und B. Wassink, *Organometallics*, 2 (1983) 1238.
- 8 K. Raab, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1466; K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 81; K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 9 Vgl. L. Kolditz und B. Nussbücker *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 337 (1965) 191.
- 10 Vgl. z.B. (a) P. Legzdins und J.C. Oxley, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1053; (b) M.A. Bennett, T.W. Matheson, G.B. Robertson, W.L. Steffen und T.W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 32; (c) S.J. Thompson, P.M. Bailey, C. White and P.M. Maitlis, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 506; (d) F.L. Wimmer und M.R. Snow, *Aust. J. Chem.*, 31 (1978) 267.
- 11 K. Schloter, Dissertation, Universität München 1979.
- 12 J.A. Davies und F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 79.
- 13 I.W. Stolz, G.R. Dobson und R.K. Sheline, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 323.
- 14 (a) W. Strohmeier und D. v. Hobe, *Z. Phys. Chem.*, 34 (1962) 393; (b) W. Strohmeier und J.F. Guttenberger, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1256; (c) H. Berke, *J. Organomet. Chem.*, 185 (1980) 75.
- 15 (a) M.R. Snow und F.L. Wimmer, *Inorg. Chim. Acta*, 44 (1980) L189; (b) M. Oltmanns und R. Mews, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1324.
- 16 (a) W.E. Williams und F.J. Lalor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1329; (b) D.L. Reger, C.J. Coleman und P.J. McElligott, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 73; (c) E.K.G. Schmidt und C.H. Thiel, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 373; (d) P.F. Boyle und K.M. Nicholas, *J. Organomet. Chem.*, 114 (1976) 307.
- 17 (a) D.J. Cole-Hamilton und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 797; (b) J.A. Davies, F.R. Hartley und S.G. Murray, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2246; (c) J. Dehand, M. Pfeffer und M. Zinsius, *J. Organomet. Chem.*, 118 (1976) C62; (d) R.H. Crabtree, P.C. Demou, D. Eden, J.M. Mihelcic, C.A. Parnell, J.M. Quirk und G.E. Morris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6994.
- 18 U. Thewalt und G. Schleussner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 559.
- 19 Vgl. z.B. W. Schulze, K. Weidenhammer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 432.
- 20 (a) D.H. Gibson, K. Owens und T.-S. Ong, *J. Amer. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1125; (b) J.R. Sweet und W.A.G. Graham, *Organometallics*, 1 (1982) 982; (c) N. Grice, S.C. Kao und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1627.
- 21 (a) L. Malatesta, M. Angoletta und G. Caglio, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1836; (b) T. Kruck und M. Noack, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1693; (c) W. Hieber und V. Frey, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2614; (d) H.C. Clark und W.J. Jacobs, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1229.
- 22 (a) H.D. Kaesz und R.B. Saillant, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 231; (b) B.N. Chaudret, D.J. Cole-Hamilton, R.S. Nohr und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 1546.
- 23 (a) R.D. Gillard, B.T. Heaton und M.F. Pilbrow, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 353; (b) C. White, S.J. Thompson und P.M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 319.
- 24 R. Kane, *J. Prakt. Chem.*, 15 (1838) 129.
- 25 M. Di Vaira, P. Stoppioni und F. Mani, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 95.
- 26 Die Zuordnung der Signale erfolgt nach dem Kriterium, dass im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Kopplungskonstanten $J(\text{P}, \text{C}_5\text{H}_5)$ in Verbindungen dieses Typs für *trans*- grösser als für *cis*-Isomere sind: J.W. Fallner und A.S. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1550.
- 27 K. Sünkel, G. Urban und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 187.
- 28 (a) D.L. Reger und C. Coleman, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 153; (b) J.K. Hoyano, C.J. May und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3095; (c) D. Sellmann und E. Kleinschmidt, *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 211.
- 29 (a) E. Lindner, S. Trad, S. Hoehne und H.-H. Oetjen, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1203; (b) H. Behrens, E. Lindner und G. Lehnert, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) 439; (c) E. Klei und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 188 (1980) 97; (d) J.M. Manriquez, P.I. Fagan, T.J. Marks, S.H. Vollmer, C. Secaur-Day und V.W. Day, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5075.
- 30 K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 31 A. Cutler, persönliche Mitteilung.
- 32 F.J. Regina und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3803.
- 33 E. Horn und M.R. Snow, *Aust. J. Chem.*, 37 (1984) 1375.
- 34 (a) R.L. Richards und A. Thompson, *J. Chem. Soc., A* (1967) 1244; (b) R.A. Craig und R.E. Richards, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 1962.
- 35 P.N. Gates und E.F. Mooney, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 839.
- 36 R.B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, Academic Press, New York 1965, S. 156.
- 37 P. Kalck, R. Pince, R. Poilblanc und J. Roussel, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 445.