

Walter Hieber und Werner Opavsky

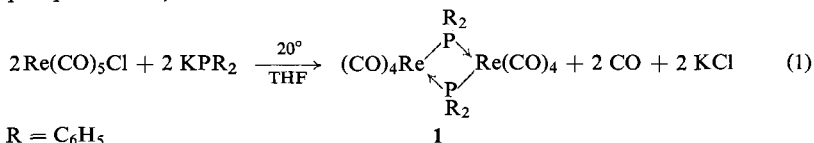
## Notiz zur Umsetzung von Rheniumpentacarbonylhalogeniden mit Tetraphenyldiphosphin, -diarsin und Kaliumdiphenylphosphid

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München (Eingegangen am 13. März 1968)

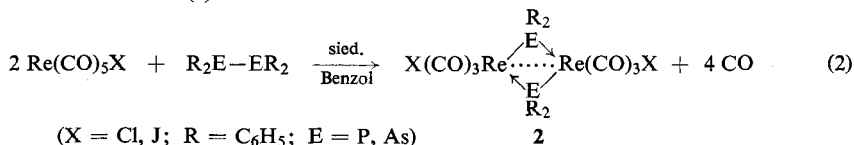
Zweikernige Carbonylkomplexe des Rheniums mit dem Thiophenolrest  $-S-R$  ( $R = C_6H_5$ ,  $C_6F_5$ ) oder Halogenen (Cl, Br, J) als Brückenliganden wurden mehrfach beschrieben<sup>1</sup>. Es gelang nun, derartige  $\mu$ -Komplexe von Rheniumcarbonylen auch mit Organophosphor- bzw. Organoarsenverbindungen als Brückenliganden darzustellen<sup>2</sup>.

Reine Metallcarbonyle mit  $\mu$ -Phosphido- ( $R_2P \curvearrowright$ ) bzw.  $\mu$ -Arsenido-brücken ( $R_2As \curvearrowright$ ) konnten durch Reaktion des Vanadincarbonyls mit Diphenylphosphin  $HP(C_6H_5)_2$ <sup>3</sup> sowie durch Umsetzung zahlreicher weiterer Carbonyle mit Tetraorganyldiphosphinen oder -diarsinen erhalten werden<sup>4</sup>. Ebenso wurde über derartige verbrückte Verbindungen von Nitrosylcarbonylen des Kobalts und Vanadins berichtet<sup>5</sup>. Ferner konnten verbrückte Halogenocarbonyle von Rhodium, Iridium und Mangan durch Umsetzung der entsprechenden Carbonylhalogenide mit Tetraphenyldiphosphin oder -diarsin dargestellt werden<sup>5</sup>. Die Eisenverbindung  $[Br(CO)_3FeP(CH_3)_2]_2$  entsteht durch Umsetzung mit Brom<sup>6</sup> aus dem bereits verbrückten Komplex  $[(CO)_3FeP(CH_3)_2]_2$ .

Während das relativ stabile *Dirheniumdecacarbonyl* mit Tetraphenyldiphosphin bzw. -diarsin nicht reagiert, bildet sich  $\mu$ -Diphenylphosphido-rheniumtetracarbonyl **1** durch Umsetzung von Rheniumpentacarbonylchlorid oder Bis(rheniumtetracarbonylchlorid) mit Diphenylphosphinkalium, z. B.



$\mu$ -Phosphido- und  $\mu$ -arsenidoverbrückte *Rheniumcarbonylhalogenide 2* entstehen in glatter Reaktion aus den Carbonylhalogeniden durch Umsetzung mit Tetraphenyldiphosphin oder -diarsin entsprechend der analogen Reaktion beim Mangan<sup>5</sup>, wobei allerdings oberhalb 50° gearbeitet werden muß (2).



<sup>1</sup> W. Hieber und L. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 205 (1956); A. G. Osborne und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1143; W. E. Abel und G. Wilkinson, ebenda **1959**, 1501.

<sup>2</sup> W. Opavsky, Dissertat., Techn. Hochschule München 1967.

<sup>3</sup> W. Hieber und E. Winter, Chem. Ber. **97**, 1037 (1964).

<sup>4</sup> R. G. Hayter, J. Amer. chem. Soc. **86**, 823 (1964); J. Chatt und D. A. Thornton, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1005; K. Issleib und M. Keil, Z. anorg. allg. Chem. **333**, 10 (1964).

<sup>5</sup> W. Hieber und R. Kummer, Z. Naturforsch. **20b**, 271 (1965); Chem. Ber. **100**, 148 (1967); s. ferner E. W. Abel und J. H. Sabherwal, J. Organometal. Chem. **10**, 491 (1967).

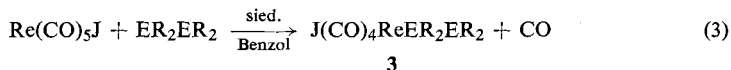
<sup>6</sup> R. G. Hayter und W. R. Cullen, J. Amer. chem. Soc. **86**, 823, 1030 (1964).

Nach dem gleichen Verfahren wurden auch die *Technetiumverbindungen*



dargestellt<sup>2)</sup>.

*Einkernige* Verbindungen des Typs  $\text{J}(\text{CO})_4\text{ReER}_2\text{ER}_2$  (3), in denen der Ligand  $\text{ER}_2\text{ER}_2$  (Tetraphenylidiphosphin bzw. -diarsin) nur koordinativ einzählig fungiert, bilden sich durch Umsetzung von Rheniumcarbonyljodid mit den genannten Liganden im Verhältnis 1 : 1 (3):



Jedoch konnten diese Verbindungen bisher nur spektroskopisch identifiziert werden.

### IR-Spektren und Strukturfragen (gemeinsam mit *W. Beck*)

Die Summen- und Strukturformel der Verbindung 1,  $[(\text{CO})_4\text{RePR}_2]_2$ , wird durch das Molgewicht sowie analytisch und spektroskopisch<sup>2)</sup> bestätigt. Die vier für diesen Komplex (Punktgruppe  $D_{2h}$ ) zu erwartenden CO-Banden liegen bei 2081s, 2005ss, 1994s sh, 1953 s/cm. In den Verbindungen vom Typ 2,  $[\text{X}(\text{CO})_3\text{ReER}_2]_2$ , liegt Rhenium formal mit der Oxydationsstufe +2 vor. Das Metallatom betätigt eine  $\sigma$ -Bindung zum Halogen, durch eine weitere  $\sigma$ -Bindung und eine  $\pi$ -Bindung ist es mit je einem Phosphor- bzw. Arsenbrückenatom verbunden. Der gefundene Diamagnetismus ist durch eine zusätzliche Metall-Metallbindung zu erklären. Diese dimere Struktur wurde durch Molgewichtsbestimmung am Komplex  $[\text{Cl}(\text{CO})_3\text{ReAsR}_2]_2$  gesichert. Im IR-Spektrum treten im  $\nu\text{CO}$ -Bereich vier Banden ungefähr gleicher Intensität auf. Es ist daher *cis*-Stellung der Halogenatome anzunehmen, da ein Strukturmodell der Verbindung mit *trans*-Stellung der Halogenatome nur drei CO-Banden erlauben würde.

In Übereinstimmung mit den entsprechenden Mangan-Komplexen<sup>7)</sup> zeigen die IR-Spektren (Tab. 1) der einkernigen Rheniumcarbonylverbindungen vom Typ 3,  $\text{J}(\text{CO})_4\text{ReER}_2\text{ER}_2$ , im CO-Bereich sechs Banden. Hier muß auf das Vorliegen eines Isomeren-Gemisches geschlossen werden: Für *cis*-Stellung von Halogen und Ligand sind vier, für *trans*-Stellung zwei  $\nu\text{CO}$ -Banden zu erwarten.

Tab. 1. CO-Absorptionen der Verbindungen

Typ 2:						
$[\text{Cl}(\text{CO})_3\text{RePR}_2]_2$	2051 s,	2038 s,	1949 s,	1919 s		
$[\text{Cl}(\text{CO})_3\text{ReAsR}_2]_2$	2050 s,	2037 ss,	1950 s,	1921 ss		
$[\text{J}(\text{CO})_3\text{RePR}_2]_2$	2051 s,	2039 ss,	1961 ss,	1925 ss		
$[\text{J}(\text{CO})_3\text{ReAsR}_2]_2$	2049 s,	2038 ss,	1960 s,	1926 s		
$[\text{Cl}(\text{CO})_3\text{TcPR}_2]_2$	2048 s,	2037 s,	1919 ss,			
$[\text{Cl}(\text{CO})_3\text{TcAsR}_2]_2$	2063 s,	2050 s,	1977 s,	1967 s,	1935 ss	
Typ 3:						
$\text{J}(\text{CO})_4\text{RePR}_2 - \text{PR}_2$	2102 s,	2048 m sh,	2033 ss,	2001 s sh,	1940 s,	1908 w
$\text{J}(\text{CO})_4\text{ReAsR}_2 - \text{AsR}_2$	2106 m,	2044 m,	2020 ss,	2011 s sh,	1956 s,	1893 w

<sup>7)</sup> Dissertat. *R. Kummer*, Techn. Hochschule München 1966.

## Beschreibung der Versuche

Die *Metallbestimmungen* erfolgten wie früher<sup>2,8)</sup> durch Röntgenfluoreszenzanalyse: Die Verbindungen wurden mit rauchender Salpetersäure in Lösung gebracht (a) in Tab. 2, Spalte 5). Komplexe, die hierbei nicht vollständig aufgeschlossen wurden, ließen sich zwar direkt in Dioxan analysieren (b) in Tab. 2), jedoch waren infolge ihrer geringen Löslichkeit die Lösungen sehr verdünnt und die Genauigkeit daher weniger befriedigend.

*Bis(μ-diphenylphosphido-tetracarbonyl-rhenium)* (1): Die eingefrorene Lösung von 400 mg (1.1 mMol)  $[Re(CO)_4Cl]_2$  in 10 ccm THF wird nach Zugabe von 630 mg (1.5 mMol) festem  $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$  Dioxan langsam aufgetaut, wobei die orangerote Färbung weitgehend verblaßt. Nach 1 Stde. entfernt man das Lösungsmittel i. Vak.; Reste des Kaliumdiphenylphosphids werden mit Methanol/Wasser zersetzt, wobei die blaßgelbe Rheniumverbindung feinkristallin ausfällt. Nach mehrmaligem Waschen mit Methanol und Äther wird aus Dioxan umkristallisiert. Die luftstabile Substanz zersetzt sich erst bei 280–282° und ist in Benzol und THF löslich, in Hexan oder Alkoholen unlöslich.

Dieselbe Verbindung entsteht auch aus einkernigem *Rheniumcarbonylchlorid*,  $Re(CO)_5Cl$ , und *Kaliumdiphenylphosphid*. Beim Zusammengeben der Reaktionspartner tritt kurzzeitig eine ockerbraune Färbung auf. Die Ausb. beträgt in beiden Fällen nur etwa 15%.

$[(CO)_4ReP(C_6H_5)_2]_2$  (966.6) Ber. Re 38.5 C 39.8 H 2.1 Gef. Re 39.3<sup>b)</sup> C 39.7 H 2.2

*Bis(μ-diphenylphosphido-chloro-tricarbonyl-rhenium)* (X = Cl, E = P, 2): 360 mg (1 mMol)  $Re(CO)_5Cl$  und 190 mg (0.52 mMol) *Tetraphenyldiphosphin* werden in 30 ccm Benzol 5 Stdn. gekocht, wobei das Carbonylhalogenid unter CO-Entwicklung langsam in Lösung geht. Nach Filtrieren und Einengen auf 10 ccm fällt ein farbloses, feines Kristallpulver aus, das aus THF/Petroläther umkristallisiert wird. Die in THF und  $CH_2Cl_2$  wenig, in Methanol, Aceton und Petroläther nicht lösliche Substanz zersetzt sich bei 240°.

In ähnlicher Weise werden die entsprechende *Jodo-Verbindung* sowie *Bis(μ-diphenylarsenido-chloro- und -jodo-tricarbonyl-rhenium)* dargestellt. Ebenso erhält man reines *Bis(μ-diphenylarsenido-chloro-tricarbonyl-technetium)*, während die analoge *μ-Diphenylphosphido-technetium-Verbindung* wegen Beimengung öligler Zersetzungsprodukte nicht analysenrein anfällt. Die chlorhaltigen Verbindungen sind farblos, die Jodo-Derivate blaß gelbgrün.

Tab. 2. Analysen und Zers.-Punkte der zweikernigen Rhenium(Technetium)-Verbindungen 2

Verbindung	Zers.-P.	Mol.- gew.	Re(Tc)		C		H	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$[Cl(CO)_3ReP(C_6H_5)_2]_2$	240°	981.4	38.0	37.8 <sup>a)</sup>	36.9	37.1	2.1	2.2
$[Cl(CO)_3ReAs(C_6H_5)_2]_2$	259°	1069.8	34.8	35.0 <sup>a)</sup>	33.7	33.9	1.9	2.1
$[J(CO)_3ReP(C_6H_5)_2]_2$	263°	1164.4	32.0	31.0 <sup>b)</sup>	31.0	31.4	1.7	1.7
$[J(CO)_3ReAs(C_6H_5)_2]_2$	276°	1252.6	29.8	29.4 <sup>a)</sup>	28.8	29.0	1.6	1.7
$[Cl(CO)_3TcAs(C_6H_5)_2]_2$	248°	895	22.1	22.0 <sup>a)</sup>	40.3	40.4	2.2	2.3

a), b) siehe Text.

*Tetraphenyldiphosphin-jodo-tetracarbonyl-rhenium* und *Tetraphenyldiarsin-jodo-tetracarbonyl-rhenium* (3, R =  $C_6H_5$ , E = P bzw. As) entstehen als farblose, zähe Öle bei mehrstdg. Umsetzung von äquimolaren Mengen *Rheniumcarbonyljodid* und *Tetraphenyldiphosphin(arsin)* in siedendem Benzol.

<sup>8)</sup> F. Lux, F. Ammentorp-Schmidt und W. Opavsky, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 171 (1966)