

Reaktionen von Carbonylmetall-Anionen mit kationischen Olefinkomplexen: Ethylen-verbrückte Komplexe von Molybdän, Wolfram und Rhenium

Bernhard Olgemöller und Wolfgang Beck *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

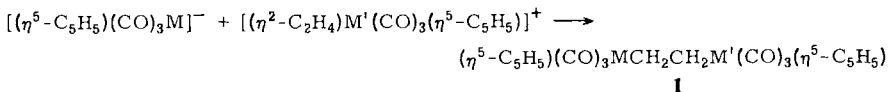
Eingegangen am 12. Juni 1980

Durch nucleophile Addition der Carbonylmetallate $[M(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]^-$ ($M = Mo, W$), $[W(CO)_2(PPh_3)(\eta^5-C_5H_5)]^-$ und $[Re(CO)_5]^-$ an das koordinierte Ethylen in kationischen Komplexen $[M(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)(\eta^2-C_2H_4)]^+$ und $[W(CO)_2(PPh_3)(\eta^5-C_5H_5)(\eta^2-C_2H_4)]^+$ entstehen die μ -1,2-Ethandiyil-bis(metall)-Komplexe $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3MCH_2CH_2M(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)$ (**1a–c**), $(\eta^5-C_5H_5)(Ph_3P)(CO)_2WCH_2CH_2W(CO)_2(PPh_3)(\eta^5-C_5H_5)$ (**3**) und $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3MCH_2CH_2Re(CO)_5$ (**4a, b**) bzw. $(CO)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ (**5**). Die Struktur von **5** wurde röntgenographisch bestimmt. Die Tropyliumkomplexe $[M(CO)_3(\eta^7-C_7H_7)]^+$ ($M = Cr, Mo, W$) werden durch Carbonylmetallate unter C–C-Kupplung zu Bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl-Verbindungen $(CO)_3MC_{14}H_{14}M(CO)_3$ reduziert.

Reactions of Carbonyl Metal Anions with Cationic Olefin Complexes: Ethylen Bridged Complexes of Molybdenum, Tungsten, and Rhenium

μ -1,2-Ethanediyil-bis(metal) complexes $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3MCH_2CH_2M(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)$ (**1a–c**) ($M = Mo, W$), $(\eta^5-C_5H_5)(Ph_3P)(CO)_2WCH_2CH_2W(CO)_2(PPh_3)(\eta^5-C_5H_5)$ (**3**), $(\eta^5-C_5H_5)(CO)_3MCH_2CH_2Re(CO)_5$ (**4a, b**), and $(CO)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ (**5**) are obtained by nucleophile addition of the carbonylmetallates $[M(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)]^-$ ($M = Mo, W$), $[W(CO)_2(PPh_3)(\eta^5-C_5H_5)]^-$, and $[Re(CO)_5]^-$ to the coordinated ethylene in the cationic complexes $[M(CO)_3(\eta^5-C_5H_5)(\eta^2-C_2H_4)]^+$ and $[W(CO)_2(PPh_3)(\eta^5-C_5H_5)(\eta^2-C_2H_4)]^+$. The structure of **5** was determined by x-ray analysis. The tropylium complexes $[M(CO)_3(\eta^7-C_7H_7)]^+$ react with carbonylmetallates to give carbon-carbon coupling with formation of the bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl compounds $(CO)_3MC_{14}H_{14}M(CO)_3$ ($M = Cr, Mo, W$).

Wie bereits kurz berichtet¹⁾, lassen sich durch Addition von Carbonylmetall-Anionen an kationische Ethylenkomplexe ethylenverbrückte Carbonylverbindungen **1** darstellen.

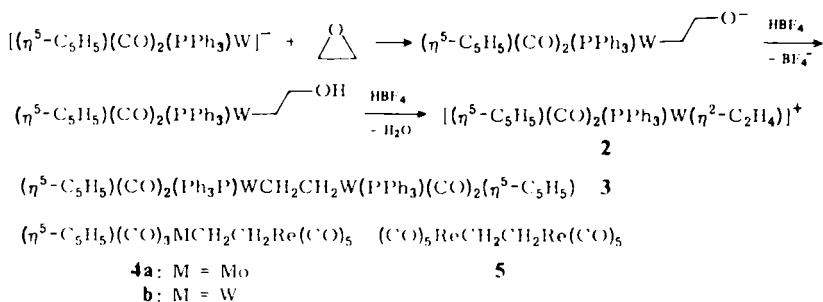


1a: $M, M' = W$; **1b:** $M, M' = Mo$; **1c:** $M = W, M' = Mo$

Solche ethylenverbrückten Verbindungen wurden als Zwischenstufen bei der Fischer-Tropsch-Synthese diskutiert²⁾.

Chem. Ber. 114 (1981)

Die Konstitution dieser Komplexe läßt sich eindeutig IR- und massenspektroskopisch aufklären¹⁾. Die Verbindungen entziehen sich jedoch aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit der Untersuchung durch Kernresonanz-Spektroskopie. Durch Einführung einer Phosphangruppe anstelle eines CO-Liganden in **1a** läßt sich die Löslichkeit erhöhen. Von Interesse ist auch die Auswirkung einer solchen Substitution auf die Stabilität des Komplexes. Da sich Triphenylphosphan mit **1a** zu einer breiten, nicht identifizierten Palette von Produkten umsetzt, synthetisierten wir **3** direkt aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{W}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^-$ (**2**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{W}]^+$. **2** erhielten wir nach der Methode von Rosenblum et al.³⁾ durch Ringöffnung von Oxiran mit dem phosphansubstituierten Wolfram und nachfolgende saure Hydrolyse.



Für **2** und **3** ist eine *cis*- oder *trans*-Anordnung der CO-Gruppen in der tetragonalen Pyramide (mit $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ an der Spitze) denkbar. Die symmetrische CO-Schwingung in den IR-Spektren der Dicarbonyle **2** und **3** (vgl. Tab. 1) ist deutlich intensiver als die höhergelegene $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ -Bande. Aus den relativen Intensitäten läßt sich der $(\text{OC})-\text{W}-(\text{CO})$ -Winkel berechnen^{4,5)}. Die hier beobachteten Intensitätsverhältnisse deuten auf eine *trans*-Stellung der CO-Gruppen hin.

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ -Banden (cm^{-1}) der dargestellten Verbindungen^{a)}

2	1986 s	1907 $\nu_{\text{s}}^{\text{b)}$				
3	1906 s	1832 $\nu_{\text{s}}^{\text{b)}$				
6a	1973 vs	1960 sh	1929 m	1900 sh	1880 vs	1863 s ^{c)}
6b	1985 s	1970 vs	1911 s	1875 sh	1860 $\nu_{\text{s}}^{\text{c)}$	
6c	1981 s	1964 vs	1902 s	1868 s	1849 $\nu_{\text{s}}^{\text{c)}$	
7	1897	1775 ^{b)}				

a) Siehe auch Lit.¹⁾. – b) In CH_3CN . – c) In KBr.

Die ^{31}P -W- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Kopplung sowie die ^{31}P -W- $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ -Kopplung im ^1H -NMR-Spektrum von **2** (vgl. Tab. 2) unterstützen diesen Strukturvorschlag. Sie sind für *cis*-Isomere dieses Verbindungstyps normalerweise unauflösbar klein⁶⁾. Die relativ große Breite der ^1H -NMR-Signale von **3** läßt auf Konformationsisomere schließen. **3** ist extrem lichtempfindlich und gibt bei Raumtemperatur in Lösung innerhalb weniger Minuten Ethylen ab.

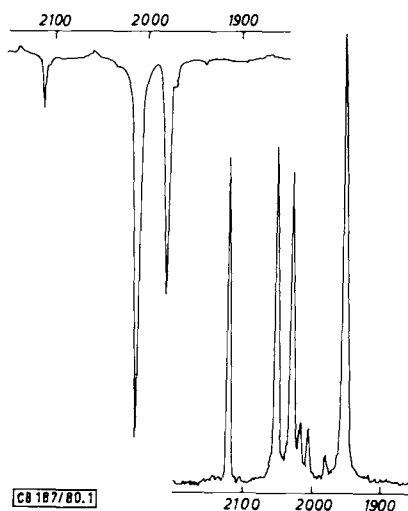
Aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{M}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und Pentacarbonylrhenat bilden sich die Komplexe **4a, b**. Der daraus mit einem weiteren Äquivalent $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ zugängliche Komplex **5** erweist sich als besonders stabil¹⁾.

Alkyl-Rheniumverbindungen sind als besonders stabil bekannt⁷⁾. Die gegenüber den Molybdänkomplexen erhöhte Stabilität der Wolfram-Ethylen-Derivate entspricht ebenfalls der Erwartung. Innerhalb der VI. Nebengruppe bildet Wolfram die stärksten Metall-Kohlenstoff-Bindungen aus⁸⁾.

Tab. 2. NMR-Daten (in ppm rel. zu TMS)

	δ_{H} ^{a)}	Lösungsmittel	δ_{C} ^{b)}
2	3.35 d (C_2H_4) $J_{\text{H}^1\text{P}^1\text{W}^1\text{C}^1\text{H}} = 2.5 \text{ Hz}$ 5.48 d (C_5H_5) $J_{\text{H}^1\text{P}^1\text{W}^1\text{C}^1\text{H}} = 2 \text{ Hz}$	CD_3CN	
3	2.56 s br (C_2H_4) 4.83 s br (C_5H_5)	CD_2Cl_2	
5	2.02 s	CD_2Cl_2 , CDCl_3	187.3 (CO_{eq}) 182.4 (CO_{ax}) 6.4 (C_2H_4) $J_{\text{H}^{13}\text{C}} = 133.3 \text{ Hz}$ $J_{\text{H}^{13}\text{C}} = 6.4 \text{ Hz}$
7	6.85 s (C_7H_7) 5.13 s (C_5H_5) 4.73 s (C_5H_4) 1.93 s (CH_3)	CD_3CN	

a) Interner Standard TMS. – b) $^{13}\text{CHCl}_3 = 77.1$ als interner Standard.

Abb. 1. IR- (in Cyclohexan) und Ra-Spektrum (fest) von **5** im Carbonylbereich

Das IR-Spektrum von **5** zeigt in Übereinstimmung mit lokaler C_{4v} -Symmetrie der $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Gruppe drei scharfe $\nu(\text{CO})$ -Banden ($2A_1 + E$). Das Raman-Spektrum zeigt zusätzlich die B_1 -Bande (Abb. 1).

Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von **5** (vgl. Tab. 2 und Abb. 2) gleichen denen von Pentacarbonylmethylrhenium⁹⁾.

Abb. 3 gibt die durch Röntgenbeugung ermittelte Struktur von **5** wieder.

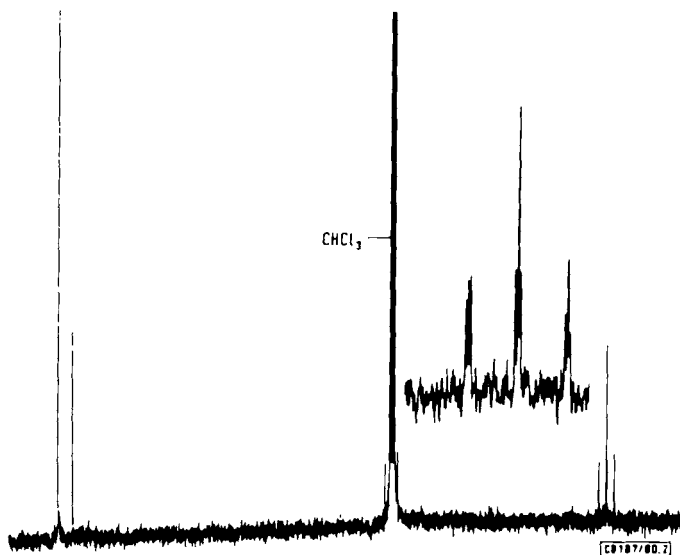


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum (^1H -teilkoppelt) von **5** in CHCl_3

5 besitzt ein Symmetriezentrum, das einem kristallographischen Symmetriezentrum entspricht. Bei einer Aufsicht auf die $\text{C6}-\text{C6}$ -Achse des Brückenliganden befinden sich die $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Gruppen zueinander in *trans*-Stellung; das bimetallierte Ethan liegt in der gestaffelten Konformation vor. Legt man eine Achse durch die beiden Rhenium-Atome, so stehen die Carbonylliganden auf Deckung.

Die von den vier äquatorialen CO -Liganden gebildete Ebene ist in Richtung zur Ethylen-Brücke verschoben. Die $\text{Re}-\text{C}-\text{O}$ -Abstände entsprechen der Erwartung¹⁰⁾; die $\text{Re}-\text{C2}$ -Bindung *trans* zur $\text{Re}-\text{C6}$ -Einfachbindung ist kürzer als die übrigen $\text{Re}-\text{C}(=\text{O})$ -Abstände. Die $\text{Re}-\text{C6}$ -Einfachbindung ist erwartungsgemäß wesentlich länger als die Bindung zu den CO -Gruppen mit π -Rückbindung. Der $\text{Re}-\text{C6}-\text{C6}$ -Winkel wurde zu $121(1)^\circ$, der $\text{C6}-\text{C6}$ -Abstand zu $143(2)$ pm bestimmt. Der $\text{Re}-\text{C6}-\text{C6}$ -Winkel weicht erheblich vom Tetraederwinkel ab; der $\text{C6}-\text{C6}$ -Abstand ist beträchtlich kürzer als im Ethan (153 pm). Die anisotropen thermischen Parameter der Brückenatome weisen auf eine leichte Drehschwingung hin, die zu einer Aufweitung des $\text{Re}-\text{C6}-\text{C6}$ -Winkels und zu einer Verkürzung des $\text{C6}-\text{C6}$ -Abstands führt. Die Daten sind daher mit Vorsicht zu interpretieren.

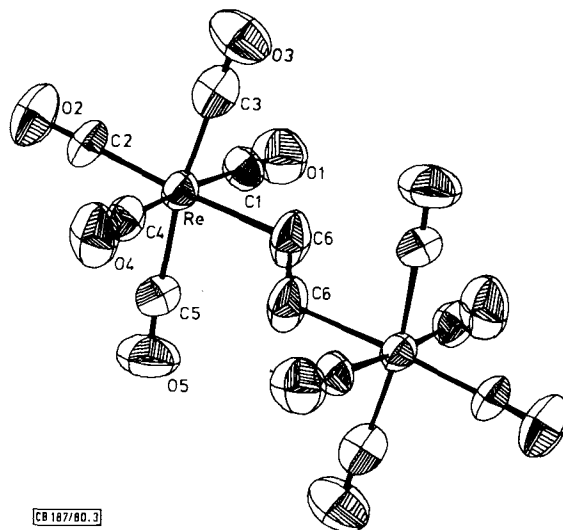


Abb. 3. Struktur von 5 (die Ellipsoide geben 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome wieder)

Tab. 3. Kristallographische und experimentelle Daten zur Struktur von $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ (5)

Formel	$Re_2C_{12}H_4O_{10}$, Molmasse 680.6
Raumgruppe	$P 2_1/c$ (Nummer 14)
Zellkonstanten	$a = 992.2$ (6) pm, $b = 667.9$ (3) pm, $c = 1295.1$ (4) pm
Zellvolumen	$\beta = 96.25$ (4) $^\circ$ 0.8531 nm ³ , $Z = 2$
Dichte (röntgenographisch)	2.64 g/cm ³
Strahlung	Mo- K_α 71.073 pm (mit Graphitmonochromator)
Absorptionskoeffizient	150.5 cm ⁻¹ (die Daten wurden korrigiert)
Datensammelmethode	ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	1743
Zahl der beobachteten Reflexe	1334
$R_1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.036
$R_2 = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma wF_o^2]^{1/2}$	0.040
Zahl der Parameter	109

Die Reflexintensitäten wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex P 2₁ gemessen und mit dem XTL-Programmsystem ausgewertet.

Tab. 4. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von 5

Re-C1	199 (1)	C1-O1	109 (2)	Re-C1-O1	179 (1)
Re-C2	195 (1)	C2-O2	113 (2)	Re-C2-O2	178 (1)
Re-C3	199 (1)	C3-O3	115 (2)	Re-C6-C6	121 (1)
Re-C4	199 (1)	C4-O4	112 (2)	C2-Re-C6	177.0 (5)
Re-C5	197 (1)	C5-O5	112 (2)	C1-Re-C4	174.1 (5)
Re-C6	230 (1)	C6-C6	143 (2)	C3-Re-C5	170.8 (5)

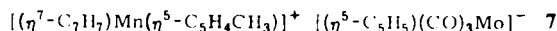
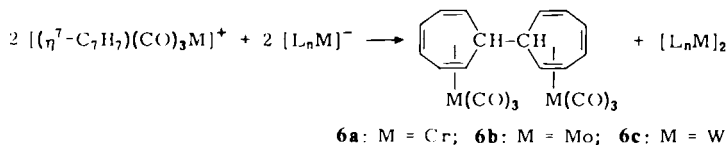
Tab. 5. Atomkoordinaten in Bruchteilen der Zellkanten und thermische Parameter von 5

	X	Y	Z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃ ^{a)}
R	β. 24239(4)	β. β5924(7)	-β. β9617(5)	3.6β(2)	3.65(2)	3.97(2)	-β. ββ(2)	-β. 34(1)	β. 25(2)
C1	β. 174 (1)	-β. 225 (2)	-β. β514 (9)	5.1 (6)	2.9 (6)	5.2 (5)	-β. 4 (5)	β. 4 (5)	β. 1 (4)
C2	β. β07 (1)	β. 123 (2)	-β. 1639 (8)	3.8 (6)	5.8 (7)	4.8 (5)	β. 4 (5)	-1.08(4)	1.β (5)
C3	β. 299 (1)	-β. β86 (2)	-β. 224 (1)	4.5 (6)	6.4 (8)	5.7 (6)	-β. 5 (6)	β. 8 (5)	1.5 (6)
C4	β. 329 (1)	β. 29 (2)	-β. 1324 (9)	3.β (5)	5.3 (7)	5.4 (5)	β. 4 (5)	β. 1 (4)	β. β (5)
C5	β. 215 (1)	β. 151 (2)	β. β4β8 (9)	5.5 (6)	5.5 (7)	4.1 (5)	β. 1 (6)	-β. 3 (5)	-β. 1 (5)
O1	β. 139 (1)	-β. 37β (2)	-β. β27β (7)	9.7 (7)	5.5 (5)	7.7 (5)	-1.1 (6)	1.3 (5)	β. 8 (5)
O2	-β. β36 (1)	β. 167 (2)	-β. 2β38 (8)	4.7 (5)	1β. 2 (8)	8.6 (5)	1.2 (5)	-1.β (4)	2.4 (6)
O3	β. 334 (1)	-β. 164 (2)	-β. 296β (8)	9.2 (7)	8.4 (7)	7.9 (6)	β. 4 (6)	3.9 (5)	-2.β (5)
O4	β. 376 (1)	β. 439 (2)	-β. 1521 (9)	8.β (6)	4.3 (5)	1β. 4 (7)	-β. 9 (5)	β. 3 (5)	2.β (5)
O5	-β. 2β4 (1)	β. 213 (2)	β. 1197 (7)	11.β (7)	8.5 (7)	5.β (4)	-β. 4 (6)	1.5 (5)	-1.8 (4)
C6	β. 452 (1)	-β. β69 (2)	-β. β25 (1)	4.6 (6)	4.5 (8)	9.7 (9)	-β. 3 (5)	-2.6 (6)	β. 8 (6)

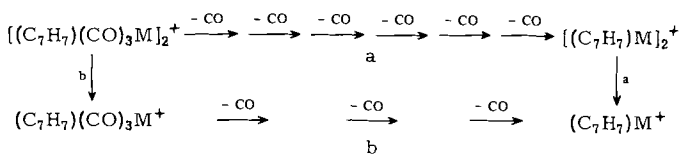
^{a)} Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2B_{23}k/b^*c^*)]$.

Durch Addition von Carbonylmetall-Anionen an andere π -gebundene Kohlenwasserstoffe wäre in Analogie zur Synthese der Ethanderivate der gezielte Aufbau von Mehrkernverbindungen mit verbrückenden Kohlenwasserstoffliganden denkbar.

Tricarbonyltropylium-Kationen addieren Nucleophile unter Bildung von substituierten Cycloheptatrienverbindungen¹¹⁾. Carbonylmetall-Anionen zeigen gegenüber den Tropyliumkomplexen jedoch die „anomale“¹²⁾ Reaktion, sie wirken als Reduktionsmittel. Bei der Umsetzung von a) $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{Cr}]^+$ mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]^-$, b) $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{Mo}]^+$ mit $[(\text{CO})_3\text{Mn}]^-$, c) $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{W}]^+$ mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]^-$ entstehen die μ - γ (Bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)-bis(tricarbonylmetall)-Verbindungen **6a** – **c**. Die Carbonylmetall-Anionen werden bei der Reaktion zu den Dimeren $[\text{L}_n\text{M}]_2$ oxidiert.



Wilkinson et al.¹³⁾ synthetisierten eine Verbindung der Summenformel von **6b** aus Dicycloheptatrien und $\text{Mo}(\text{CO})_6$; Munro und Pauson¹²⁾ erhielten $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_7\text{H}_7-)]_2$ durch Reduktion des Tropyliumkomplexes $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)^+$ mit Zink und anderen Reduktionsmitteln; Panter und Ziegler¹⁴⁾ isolierten $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{C}_7\text{H}_7-)]_2$ auf elektrochemischem Weg in geringer Ausbeute. Substituierte Cycloheptatrienmetall-Verbindungen können *exo*- oder *endo*-konfiguriert vorliegen. Sie sind durch ihre Massenspektren unterscheidbar¹⁵⁾. Die Massenspektren *exo*-substituierter weisen im Gegensatz zu denen *endo*-substituierter Verbindungen das $[(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{M}]^+$ -Fragment auf. Dem Wolframkomplex wurde aufgrund des Fehlens dieses Fragments *endo*-Konfiguration zugeordnet¹⁴⁾. Im Gegensatz dazu zerfallen **6a** – **c** im wesentlichen nach dem angegebenen Muster.



Die Bruchstücke des Zerfallsweges b weisen die höchste relative Intensität auf. **6a–c** sind also mindestens einseitig *exo*-konfiguriert. Dementsprechend unterscheiden sich ihre IR-Daten von den in der Literatur beschriebenen Verbindungen (vgl. Tab. 1). Das Auftreten von mehr als drei $\nu(\text{CO})$ -Banden weist auf die unsymmetrische *endo,exo*-Konfiguration hin. Die Schwerlöslichkeit läßt eine sichere Unterscheidung von den *exo,exo*-Isomeren durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren jedoch nicht zu.

$\text{[(}\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{)Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{)]}^+\text{PF}_6^-$ tritt mit Carbonylmetall-Anionen nicht in direkte Wechselwirkung. Mit $\text{[(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}(\text{CO})_3\text{Mo}]^-$ bildet sich lediglich das komplexe Salz **7**. Die spektroskopischen Daten von **7** in Lösung entsprechen der Summe der Einzelkomponenten. Diese Salzbildungsreaktion ist von der Art des verwendeten Carbonylmetall-Anions unabhängig. Ebenso setzen sich die kationischen π -Benzol-Komplexe $\text{[(}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{)}(\text{CO})_3\text{Mn}]^+\text{BF}_4^-$ und $\text{[(}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{)}(\text{CO})_2\text{[P(C}_4\text{H}_9\text{)}_3\text{]Mn}]^+\text{BF}_4^-$ mit verschiedenen Carbonylmetallaten zu den entsprechenden Salzen um.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Herrn *H. Rippstein*, Fa. Scintag, Wetzikon, danken wir für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse, Herrn Prof. Dr. *G. Thiele*, Universität Freiburg, und Herrn Dr. *U. Nagel*, Universität München, für wertvolle Diskussionen.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden gesättigte Lösungen verwendet. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A-60. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum: Bruker WP 200. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer 325. – Raman-Spektren: Coderg PH 1 mit Krypton Laser, Modell 52 der Fa. Coherent-Radiation. – Massenspektren: AEI MS 902.

Sämtliche Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt.

Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften erhalten: $\text{[(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}(\text{CO})_3\text{M}]^-$ (M = Mo, W)¹⁶, $\text{[(CO)}_5\text{M}]^-$ (M = Mn, Re)¹⁷, $\text{[(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}(\text{CO})_3\text{M}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4\text{)]}^+$ (M = Mo¹⁸, W¹⁹), $\text{[(}\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{)M}(\text{CO})_3]^+$ (M = Cr²⁰, Mo²¹, W²²).

μ -1,2-Ethandiyl-bis[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram] (**1a**): Zu einer Lösung von 450 mg $\text{[(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}(\text{CO})_3\text{W}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4\text{)]}^+\text{BF}_4^-$ (1.0 mmol) in 10 ml Acetonitril wird bei Raumtemp. eine Lösung von a) 370 mg $\text{[(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}(\text{CO})_3\text{W}]^- \text{K}^+$ in 5 ml DMF oder b) 285 mg $\text{[(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}(\text{CO})_3\text{Mo}]^- \text{K}^+$ in 10 ml THF gegeben. Es scheidet sich augenblicklich ein zitronengelber, feinkristalliner Niederschlag ab, der mit CH_2Cl_2 und Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausbeuten, bezogen auf den eingesetzten Olefinkomplex, quantitativ.

c) Zu einer Lösung von 300 mg $\text{[(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}(\text{CO})_3\text{Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4\text{)]}^+\text{BF}_4^-$ (0.83 mmol) in 20 ml Acetonitril wird bei -50°C eine Lösung von 310 mg $\text{[(}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)}(\text{CO})_3\text{W}]^- \text{K}^+$ (0.83 mmol) in 10 ml THF gegeben. Nach einigen min fällt ein gelber, kristalliner Niederschlag aus. Man läßt auf Raumtemp. kommen, wobei sich unter Rotfärbung der Lösung C_2H_4 entwickelt. Die beim Auftauen neu entstandenen zitronengelben Kristalle werden mit CH_2Cl_2 und Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 450 mg (78%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{W}_2$ (694.0) Ber. C 31.15 H 2.03 W 52.98 Gef. C 31.07 H 2.00 W 53.08

Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -1,2-ethandiyl-[*tricarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän]-*wolfram* (**1c**)

a) Eine Lösung von 680 mg [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+ \text{BF}_4^-$ (1.52 mmol) in 15 ml Acetonitril wird zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von 430 mg [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]^- \text{K}^+$ (1.52 mmol) in 20 ml THF getropft. Es bildet sich ein gelber, kristalliner Niederschlag, der zweimal mit 10 ml Diethylether von -50°C gewaschen und bei -30°C i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 750 mg (81.5%).

b) Eine Lösung von 450 mg [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]^- \text{K}^+$ (1.21 mmol) in 20 ml THF wird zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von 435 mg [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+ \text{BF}_4^-$ (1.21 mmol) in 20 ml Acetonitril getropft. Die sich abscheidenden gelben Kristalle werden zweimal mit 10 ml kaltem Diethylether gewaschen und bei -30°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 610 mg (83%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{MoO}_6\text{W}$ (606.1) Ber. C 35.67 H 2.33 Gef. C 34.36 H 2.51

μ -1,2-Ethandiyl-bis[*tricarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän] (**1b**): Zu einer Lösung von 420 mg [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+ \text{PF}_6^-$ (1.0 mmol) in 10 ml Acetonitril wird bei -50°C eine Lösung von 280 mg [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]^- \text{K}^+$ in 10 ml THF gegeben. Man fügt 20 ml vorgekühltes *n*-Pentan zu und trocknet den ausfallenden gelben, kristallinen Niederschlag, der KPF_6 als Verunreinigung enthält, im Hochvakuum. Der Komplex zersetzt sich oberhalb -20°C .

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -ethylen)(*triphenylphosphan*)*wolfram-tetrafluoroborat* (**2**): 3.61 g [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{WCl}$] (6.0 mmol) werden in 150 ml THF mit überschüssigem Natriumamalgam reduziert. 130 ml dieser Lösung (5.2 mmol) werden abpipettiert, auf -55°C gekühlt und mit 0.40 ml Ethylenoxid (8.0 mmol) versetzt. Man taut auf und rührt 24 h bei Raumtemperatur. Die Lösung wird auf -40°C gekühlt und mit 845 mg (0.73 ml; 5.2 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt, wobei die Farbe der Lösung von rot nach gelb umschlägt. Bei nochmaliger Zugabe von 845 mg $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ fällt ein gelber, kristalliner Niederschlag aus, der mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen wird. Das Rohprodukt wird in 350 ml Aceton gelöst, die Lösung filtriert und mit 200 ml *n*-Pentan versetzt. Der ausfallende blaßgelbe Olefinkomplex wird mit *n*-Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.94 g (55%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BF}_4\text{O}_2\text{PW}$ (682.1) Ber. C 47.54 H 3.55 Gef. C 47.47 H 3.79

μ -1,2-Ethandiyl-bis[*dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(*triphenylphosphan*)*wolfram*] (**3**): Zu einer Lösung von 520 mg [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{W}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+ \text{BF}_4^-$ (0.76 mmol) in 50 ml Acetonitril werden unter Lichtausschluß 23 ml einer wie in der Vorschrift für **2** dargestellten THF-Lösung von [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{W}]^- \text{Na}^+$ gegeben. Man kühlt 1 h auf -40°C , wäscht den ausgefallenen gelben Niederschlag mit *n*-Pentan und trocknet im Hochvakuum. Der Komplex zersetzt sich bei Lichteinwirkung unter Rotfärbung.

$\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{P}_2\text{W}_2$ (1162.6) Ber. C 53.70 H 3.82 Gef. C 52.30 H 4.81

Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -1,2-ethandiyl-(*pentacarbonylrhenium*)*molybdän* (**4a**): Zu einer Lösung von 350 mg [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+ \text{BF}_4^-$ (0.97 mmol) in 20 ml Acetonitril werden bei -50°C 3.2 ml einer 0.31 M [$(\text{CO})_5\text{Re}]^- \text{Na}^+$ -Lösung in THF getropft. Es bildet sich ein gelber, kristalliner Niederschlag, der mit *n*-Pentan gewaschen und i. Hochvak. bei -30°C getrocknet wird. Der Komplex zersetzt sich oberhalb -15°C unter Rotfärbung.

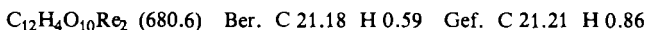
Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -1,2-ethandiyl-(*pentacarbonylrhenium*)*wolfram* (**4b**): Zu einer Lösung von 690 mg [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+ \text{BF}_4^-$ (1.54 mmol) in 10 ml Acetonitril werden bei -50°C langsam 5 ml einer 0.31 M [$(\text{CO})_5\text{Re}]^- \text{Na}^+$ -Lösung in THF getropft. Der anfallende gelbe Niederschlag wird mit Diethylether von -50°C gewaschen und bei -30°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 820 mg (77.5%).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_8\text{ReW}$ (687.3) Ber. C 26.21 H 1.32 O 18.62 Re 27.09 W 26.75
Gef. C 25.96 H 1.38 O 19.46 Re 26.77 W 25.46

μ -1,2-Ethandiyl-bis(pentacarbonylrhenium) (5)

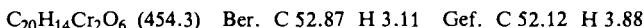
a) Zu einer Lösung von 350 mg $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+ \text{BF}_4^-$ (0.97 mmol) in 20 ml Acetonitril werden bei -50°C 6.4 ml einer 0.31 M $[(\text{CO})_5\text{Re}]^- \text{Na}^+$ -Lösung in THF getropft. Man rührt 2 h und wäscht den entstandenen gelben Niederschlag mit 5 ml Acetonitril und 10 ml Diethylether. Nach Trocknen bei -20°C i. Hochvak. Ausb. 470 mg (71%).

b) 360 mg **4b** (0.52 mmol) werden bei -50°C mit 1.7 ml einer 0.31 M Lösung von $[(\text{CO})_5\text{Re}]^- \text{Na}^+$ in THF versetzt. Man verdünnt mit weiteren 10 ml THF und rührt 5 h bei dieser Temperatur. Der entstandene gelbe Niederschlag wird mit Diethylether gewaschen und bei -30°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 300 mg (84%), Schmp. 138°C .



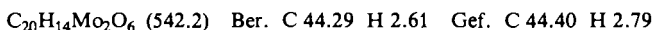
Durch Überschichten einer verdünnten CH_2Cl_2 -Lösung von **5** mit n-Pentan lassen sich stäbchenförmige Kristalle züchten, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen.

μ -(Bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)-bis(tricarbonylchrom) (6a): 320 mg $[(\text{CO})_3(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}]^+ \text{BF}_4^-$ (1.02 mmol) in 10 ml Acetonitril werden mit 380 mg $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]^- \text{K}^+$ (1.02 mmol) in 20 ml THF versetzt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Der ausfallende ziegelrote, feinkristalline Niederschlag von **6a** wird zweimal mit 10 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 170 mg (37%).



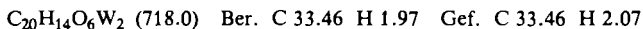
Die Mutterlauge wird i. Vak. eingedampft und der verbleibende gelbbraune Rückstand mit 10 ml Benzol extrahiert. Das Benzol wird abgezogen, das rote Produkt mit Diethylether gewaschen und als $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]_2$ identifiziert.

μ -(Bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)-bis(tricarbonylmolybdän) (6b): 360 mg $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{Mo}]^+ \text{BF}_4^-$ (1.0 mmol) in 20 ml THF werden mit 220 mg $[(\text{CO})_3\text{Mn}]^- \text{Na}^+$ in 3.3 ml THF versetzt. Der ausfallende hellrote Niederschlag wird mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 290 mg (53%).

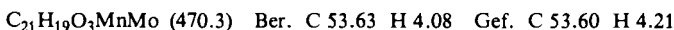


Die Mutterlauge wird i. Vak. eingedampft und der verbleibende Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wird einige Stunden auf -78°C gekühlt, wobei dottergelbes Carbonylmangan ausfällt.

μ -(Bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)-bis(tricarbonylwolfram) (6c): Zu einer Lösung von 350 mg $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{W}]^+ \text{BF}_4^-$ (0.78 mmol) in 20 ml Acetonitril werden 290 mg $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}]^- \text{K}^+$ (0.78 mmol) in 20 ml THF gegeben. Die Lösung färbt sich augenblicklich dunkelrot. Die ausgefallenen leuchtendroten Kristalle werden mit Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 220 mg (39%).



$(\eta^7\text{-Cycloheptatrienyl})(\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl})\text{mangan-tricarbonyl-}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-molybdat}$ (7): Eine Lösung von 560 mg $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}]^- \text{K}^+$ (1.97 mmol) in 20 ml THF wird bei -78°C mit 730 mg $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}]^+ \text{PF}_6^-$ (1.97 mmol) versetzt. Das ausfallende Rohprodukt wird dreimal mit 10 ml Aceton extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingeeengt und dunkelrote Kristalle von **7** mit Wasser gefällt. Nach Trocknen i. Hochvak. Ausb. 600 mg (65%).



- 1) *W. Beck* und *B. Olgemöller*, *J. Organomet. Chem.* **127**, C 45 (1977).
- 2) *C. Masters*, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, 61 (1979).
- 3) *W. P. Giering*, *M. Rosenblum* und *J. Tancrede*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7170 (1972).
- 4) *W. Beck*, *A. Melnikoff* und *R. Stahl*, *Chem. Ber.* **99**, 3721 (1966).
- 5) *A. R. Manning*, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1984.
- 6) *F. A. Cotton* und *C. M. Lukehart*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2672 (1971).
- 7) *H. C. Lewis jr.* und *B. N. Storhoff*, *J. Organomet. Chem.* **43**, 1 (1972); *D. L. S. Brown*, *J. A. Connor* und *H. A. Skinner*, ebenda **81**, 403 (1974).
- 8) *F. A. Adedeji*, *J. A. Connor*, *H. A. Skinner*, *L. Galyer* und *G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 159; *J. A. Connor*, *Topics Curr. Chem.* **71**, 71 (1977).
- 9) *M. J. Webb* und *W. A. G. Graham*, *J. Organomet. Chem.* **93**, 119 (1975).
- 10) *M. R. Churchill* und *R. Bau*, *Inorg. Chem.* **6**, 2086 (1967); **7**, 2606 (1968).
- 11) *J. D. Munro* und *P. L. Pauson*, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3475.
- 12) *J. D. Munro* und *P. L. Pauson*, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3484.
- 13) *E. W. Abel*, *M. A. Bennett*, *R. Burton* und *G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4559.
- 14) *R. Panter* und *M. L. Ziegler*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453**, 14 (1979).
- 15) *J. Müller* und *K. Fenderl*, *Chem. Ber.* **103**, 3128 (1970).
- 16) *E. O. Fischer*, *W. Hafner* und *H. O. Stahl*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **282**, 47 (1955); *A. P. Hagen* und *P. I. Russo*, *Inorg. Synth.* **17**, 104 (1977); *W. Jolly*, ebenda **11**, 116 (1968).
- 17) *R. B. King* und *F. G. A. Stone*, *Inorg. Synth.* **7**, 196 (1964).
- 18) *M. Cousins* und *M. L. H. Green*, *J. Chem. Soc.* **1963**, 889.
- 19) *W. H. Knoth*, *Inorg. Chem.* **14**, 1566 (1975).
- 20) *J. D. Munro* und *P. L. Pauson*, *Proc. Chem. Soc., London* **1959**, 267.
- 21) *H. J. Dauben jr.* und *L. R. Homsen*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5570 (1958).
- 22) *K. M. Al-Kathumi* und *L. A. P. Kane-Maguire*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1683.

[187/80]