

Journal of Organometallic Chemistry, 217 (1981) 183–194
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

μ -YLIDKOMPLEXE VON CHROM, WOLFRAM UND RHENIUM

WOLFGANG UEDELHOVEN, DIETMAR NEUGEBAUER und FRITZ R. KREISSL *

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen den 26. Februar 1981)

Summary

trans-Pentacarbonylrhenio-tetracarbonylcarbyne complexes of chromium and tungsten react with trimethylphosphane to give binuclear transition metal-ylid complexes (I, II) carrying one bridging ylid as well as a bridging carbonyl ligand in addition to a metal to metal σ -bond. Excess of trimethylphosphane leads to substitution of one (III), at higher temperatures of two metal-bonded carbonyl ligands, respectively (IV, V). The reaction conditions, the results of spectroscopic measurements and the X-ray structure of III are reported.

Zusammenfassung

trans-Pentacarbonylrhenio-tetracarbonylcarbin-Komplexe von Chrom und Wolfram reagieren mit Trimethylphosphan zu zweikernigen Übergangsmetall-ylidkomplexen (I, II), welche sowohl eine Ylidfunktion als auch einen Carbonylliganden als Brücke zwischen den mit einer σ -Bindung verknüpften Metallatomen enthalten. Überschüssiges Trimethylphosphan führt darüberhinaus zur Substitution eines (III), bei höheren Temperaturen zweier Carbonylliganden an Rhenium und Wolfram (IV, V).

Neben Darstellungsbedingungen und Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchungen wird die Röntgenstrukturanalyse von III mitgeteilt.

Einleitung

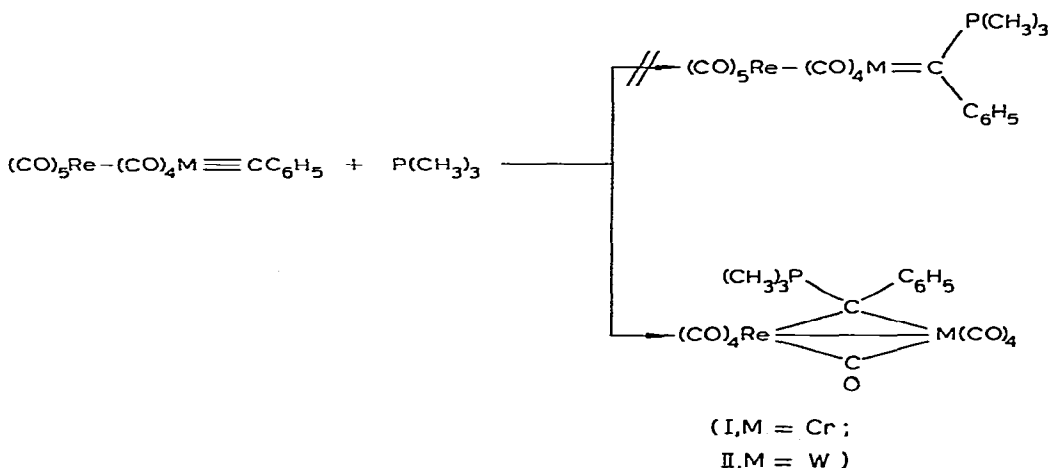
Die Reaktion von Übergangsmetallcarbin-Komplexen mit Trimethylphosphan führt je nach Art der zum Carbinliganden *trans*-ständigen Gruppe zu gänzlich verschiedenen Produkten. So ergeben Dicarboxylcyclopentadienylcarbin-Komplexe von Molybdän und Wolfram je nach Reaktionsbedingungen metall-substituierte Ketene bzw. Ketenidkomplexe [1,2]. Bei *trans*-Tetracarbonylhalogenocarbin-Komplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram beobachtet man hinge-

gen eine Anlagerung des Phosphanmoleküls an das elektrophile Carbinkohlenstoffatom und damit die Bildung metallsubstituierter Ylide [3,4]. Ähnlich reagieren kationische π -Aryldicarbonylcarbin-Komplexe von Chrom, Mangan und Rhenium zu kationischen, metallsubstituierten Yliden [5,6].

Aus Gründen der äusserst geringen thermischen Beständigkeit der Ylidverbindungen [3,4] sollte versucht werden, diese durch Einführung des Pentacarbonylrhenio-Restes zu stabilisieren, um sie weiteren spektroskopischen sowie Strukturuntersuchungen zugänglich zu machen. Aus früheren Arbeiten [7,8] ist bekannt, dass die Substitution eines Halogen- gegen einen Pentacarbonylmetallliganden bei Übergangsmetallcarbin-Komplexen zu einer beträchtlichen Erhöhung der thermischen Stabilität führt. Dieser Einfluss sollte sich eventuell auch auf ein darzustellendes metallsubstituiertes Ylid übertragen.

Präparative Ergebnisse

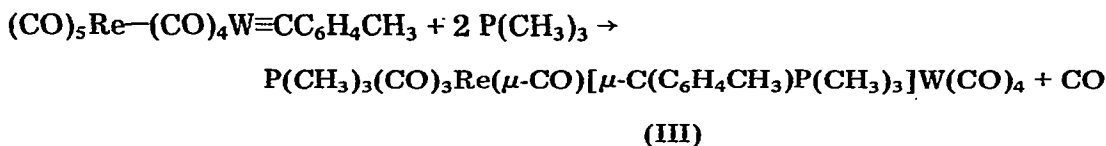
Bei der Umsetzung von *trans*-Pentacarbonylrhenio(phenylcarbin)(tetracarbonyl)chrom- bzw. wolfram [7,8] mit einer äquimolaren Menge an Trimethylphosphan in Diethylether beobachtet man nicht die bei der Darstellung der Chromylide übliche rasche Farbvertiefung. Die Reaktionslösung trübt sich hingegen anfangs nur wenig, und erst nach Stunden scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus. Dieses von den bisherigen Beobachtungen abweichende Verhalten



lässt einen andersartigen Reaktionsablauf vermuten, zumal die Produkte I und II eine unerwartet hohe thermische Stabilität aufweisen. Nach der Reinigung lassen sich gelbe, diamagnetische Kristalle isolieren, welche sich in Dichlormethan oder Aceton gut, nicht jedoch in Ether oder Pentan lösen. Anhand der nachfolgend zu diskutierenden spektroskopischen Daten stellen die Reaktionsprodukte keine metallsubstituierten Ylide dar, sie müssen vielmehr als zweikerne Metallkomplexe mit einem brückenbildenden Phenyl(trimethylphosphoni)methanidyl-Liganden beschrieben werden.

Unter leicht geänderten Reaktionsbedingungen führt die Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{Re}-(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ mit überschüssigem Trimethylphosphan bei 0°C unter Kohlenmonoxidentwicklung zu einer allmählichen Farbvertiefung der

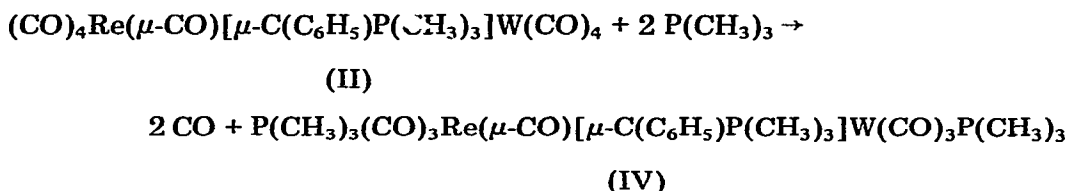
Lösung von Hellgelb nach Orange.



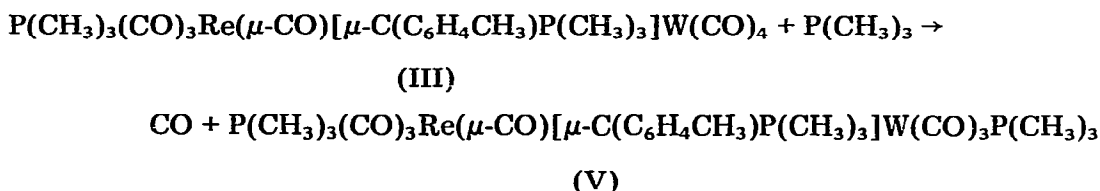
Die Substitution eines Carbonylliganden in III durch Trimethylphosphan bewirkt eine beachtliche Zunahme der Löslichkeit und der thermischen Stabilität des zweikernigen Ylidkomplexes.

Kernresonanzuntersuchungen und das Ergebnis der Massenspektrometrie sprechen bei III für den Angriff des Phosphans am Rhenium.

Die Umsetzung der Phenylverbindung $(\text{CO})_4\text{Re}(\mu\text{-CO})[\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}(\text{CO})_4$ mit weiterem Trimethylphosphan führt bei Raumtemperatur zur zusätzlichen Substitution eines Carbonylliganden am Wolfram:



Unter gleichen Bedingungen kann die homologe Tolyilverbindung V aus III erhalten werden:



Der Komplex V wurde nur in geringer Menge dargestellt und ausschliesslich massenspektrometrisch charakterisiert.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren. Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zeigen die neuen Komplexe I bis IV ein komplexes Muster (s. Tab. 1), aus welchem das Vorliegen zweier Metallcarbonylfragmente zu folgern ist. Die langwelligste Bande liegt bei allen Verbindungen im Bereich von Brücken-Carbonylliganden [9].

¹H-NMR-Spektren. Im Protonenresonanzspektrum von II (Tab. 2) finden

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN DER μ -YLIDKOMPLEXE I-IV IN CH_2Cl_2 (cm^{-1})

I	2081w	2025m	1989s	1958vs	1947(sh)	1921(sh)	1845w		
II	2092w	2042s	2003s	1960vs	1945(sh)	1930s	1920(sh)		
III	2070w	1996w	1980s	1950s	1220s	1823m			
IV	2074w	1998w	1981s	1950m	1919s	1904vs	1884s	1877s	1854s

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN DER μ -YLIDKOMPLEXE I–IV IN CD₂Cl₂ (Chemische Verschiebungen relativ CD₂HCl₂ = 5.40 ppm. Intensitäten, Multiplizitäten und Kopplungskonstanten in Hz in Klammern)

	H _{aromat.}	CH ₃	C-PCH ₃	M-PCH ₃
I	7.49(5m)		1.69(9d, 11.7)	
II	7.60(2m)		1.64(9d, 11.3)	
III	7.60(2m) 7.03(2m)	2.36(3s)	1.67(9d, 11.6)	1.85(9d, 9.0)
IV	7.73(2m) 7.17(3m)		1.69(9d, 10.4)	1.84(9d, 7.8) 0.95(9d, 7.8)

sich zwei Multipletts bei 7.60 und 7.25 ppm für die Phenylgruppe und ein Dublett bei 1.64 ppm, welches den P–Methylprotonen zuzuordnen ist. Aus seiner chemischen Verschiebung und der ²J(³¹P–¹H)-Kopplungskonstante von 11.3 Hz ist das Vorliegen eines vierbindigen Phosphors mit positiver Aufladung zu fordern [10,11]. Vergleichbare Werte finden sich bei Methylphosphoniumionen [11], neutralen und kationischen Yliden [3,6] sowie bei einkernigen Ylidkomplexen [12,13].

¹³C-NMR-Spektren. Den entscheidenden Hinweis auf die Struktur der neuen Verbindungen liefern schliesslich die ¹³C-Kernresonanzspektren (Tab. 3), in welchen vier Verschiebungsbereiche zu unterscheiden sind.

(a) Carbonylbereich: Für die neun Carbonylliganden finden sich bei I sieben, bei II hingegen nur fünf Signale. Die am Chrom, bzw. am Wolfram gebundenen CO-Gruppen ergeben über einen grossen Temperaturbereich scharfe Resonanzen, während für die Rheniumcarbonyl-Kohlenstoffatome ein von der Messtemperatur abhängiges Erscheinungsbild beobachtet wird. Beide Rheniumisotope ¹⁸⁵Re und ¹⁸⁷Re besitzen einen Kernspin von $I = 5/2$ und weisen somit ein Kernquadrupolmoment auf, welches für die Relaxationsmechanismen von grosser Bedeutung ist.

(b) Aromatenbereich: Die Kohlenstoffatome des Phenylringes führen im ¹³C-NMR-Spektrum zu drei bis vier Signalen, welche teilweise durch Phosphor–Kohlenstoff-Kopplung in Dubletts aufgespalten werden. Die Grösse der Wechselwirkung gleicht Werten, wie sie auch bei Pentacarbonyl(ylid)-Komplexen mit Metallen der VI. und VII. Nebengruppe gefunden werden [13–15].

(c) Im Bereich von 70 bis 95 ppm weisen alle μ -Ylidkomplexe ein Dublett mit einer geringen relativen Intensität auf. Aufgrund seiner chemischen Verschiebung und der Grösse seiner ³¹P–¹³C-Kopplung ist dieses Signal in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten von Carbonyl(ylid)komplexen [13,14] einem sp³-hybridisierten Kohlenstoffatom zuzuordnen. Im Fall der Komplexe I bis IV liegt dieses C-Atom verbrückt zwischen zwei Schwermetallen vor.

(d) Aus der Entschirmung des Trimethylphosphansignals und der Grösse seiner Aufspaltung mit ¹J(³¹P–¹³C) 56.2 Hz muss ein vierfach koordinierter Phosphor mit positiver Ladung angenommen werden [16].

Eine Entscheidung, ob die Erstsitution eines Carbonylliganden durch Trimethylphosphan bei III am Wolfram oder am Rhenium erfolgt, lässt sich anhand der ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten nicht treffen; hierzu werden vielmehr die Ergebnisse der Phosphorkernresonanz benötigt.

TABELLE 3

^{13}C -NMR-SPEKTREN DER μ -YLIDKOMPLEXE I–III IN CD_2Cl_2 (Chemische Verschiebungen relativ $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$ ppm, Kopplungskonstanten in Hz in Klammern)

	M–CO		$\text{C}_{\text{aromat.}}$			M–C	C–PCH ₃	M–PCH ₃	CH ₃	
I	221.92	218.90	137.77	128.66	126.98	92.19	18.39			
	213.42	192.03			(4.9)	(7.3) ^a	(56.2) ^a			
	191.28	189.34								
	185.99									
II	199.48	197.86	158.37	139.66	128.06	126.98	80.37	18.83		
	193.00	191.49		(7.3)	(4.9)	(4.9)	(9.8) ^a	(56.2) ^a		
	187.39									
III	208.97	195.38	156.00	139.33	135.50	127.95	73.15	18.61	9.15	20.82
	194.30	188.80		(7.3)	(4.9)	(4.9)	(8.9) ^a	(56.3) ^a	(31.7) ^a	

^a $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$.

^{31}P -NMR-Spektren. Die ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der μ -Ylidkomplexe I und II mit den Übergangsmetallkombinationen Chrom–Rhenium und Wolfram–Rhenium zeigen in Dichlormethan jeweils ein scharfes Singulett im Bereich vierfach koordinierter, positiv geladener bzw. ylidischer Phosphoratome [17] (Tab. 4). Hierdurch werden die vorangehenden spektroskopischen Befunde weiter unterstrichen.

Für den Komplex III erscheint neben der Resonanz bei 41.13 ppm ein zweites Phosphorsignal bei –34.26 ppm, welches keine Satelliten aufweist und der am Rhenium gebundenen $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe zuzuordnen ist. Die Erstsstitution erfolgt somit eindeutig am Rhenium, wogegen der zweite Angriff eines Phosphanmoleküls dann aber am Wolfram stattfindet.

Massenspektren. Die Massenspektren von II, IV und V zeigen ein übersichtliches Zerfallsbild.

Beim einfachsten Vertreter dieser Reihe, dem μ -Carbonyl- μ -phenyl(trimethylphosphonio)methanidyl-tetracarbonylrhenium-tetracarbonylwolfram beobachtet man die sukzessive Abspaltung aller neun Carbonylliganden vom Molekülion aus (Tab. 5). Gleichzeitig ist eine asymmetrische Spaltung des Moleküls zu beobachten, wobei ein Tetracarbonylwolfram-Fragment freigesetzt wird. Das verbleibende Bruchstück $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5|^+$ ($m/z = 492$) verliert schrittweise alle fünf Carbonylliganden. Ein weiterer Zerfall des Ions $\text{ReCp}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5|^+$ ($m/z = 352$) kann im Spektrum nicht verfolgt werden.

Das Massenspektrum von $(\text{CO})_4\text{Re}(\mu\text{-CO})[\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}(\text{CO})_4$ wird überlagert durch Wolframhexacarbonyl und durch die hieraus durch stufen-

TABELLE 4

^{31}P -NMR-SPEKTREN DER μ -YLIDKOMPLEXE IN CD_2Cl_2 (Chemische Verschiebungen relativ H_3PO_4 ext.)

	C–P	Re–P	T (°C)
I	41.63		–60
II	41.30		–60
III	41.13	–34.26	–60

TABELLE 5

MASSENSPEKTRUM VON $(\text{CO})_4\text{Re}(\mu\text{-CO})[\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}(\text{CO})_4$

Ion	<i>m/z</i>	rel. Int. (%)
$(\text{CO})_9\text{ReWCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	788	29.5
$(\text{CO})_8\text{ReWCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	760	12.2
$(\text{CO})_7\text{ReWCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	732	18.6
$(\text{CO})_6\text{ReWCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	704	29.8
$(\text{CO})_5\text{ReWCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	676	39.0
$(\text{CO})_4\text{ReWCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	648	12.3
$(\text{CO})_3\text{ReWCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	620	38.5
$(\text{CO})_2\text{ReWCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	592	30.5
$(\text{CO})\text{ReWCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	564	17.3
$\text{ReWCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	536	14.7
$(\text{CO})_5\text{ReCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	492	12.3
$(\text{CO})_4\text{ReCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	464	15.8
$(\text{CO})_3\text{ReCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	436	35.0
$(\text{CO})_2\text{ReCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	408	25.9
$(\text{CO})\text{ReCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	380	32.3
$\text{ReCP}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5 ^+$	352	1.1

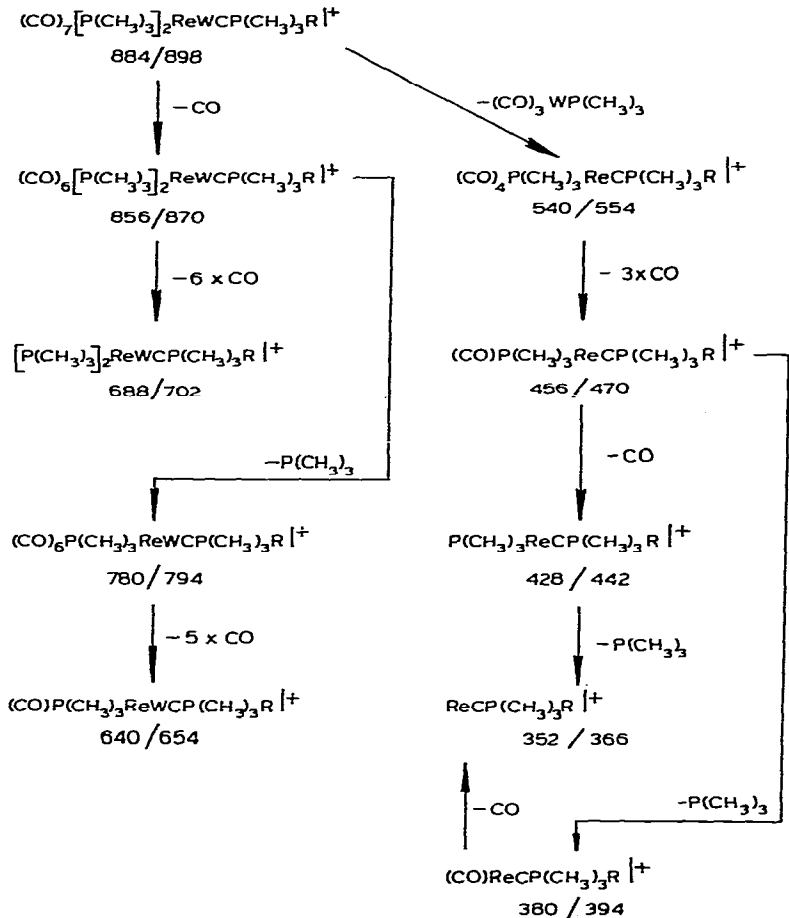
Fig. 1. Fragmentierungsschema von $(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Re}(\mu\text{-CO})[\mu\text{-C}(\text{R})\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}[\text{P}(\text{CH}_3)_3](\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4}$).

TABELLE 6

MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE $(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Re}(\mu\text{-CO})[\mu\text{-C}(\text{R})\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}[\text{P}(\text{CH}_3)_3](\text{CO})_3$

Ion	R = C ₆ H ₅		R = C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	
	<i>m/z</i>	rel. Int. (%)	<i>m/z</i>	rel. Int. (%)
(CO) ₇ [P(CH ₃) ₃] ₂ ReWCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	884	4.0	898	2.5
(CO) ₆ [P(CH ₃) ₃] ₂ ReWCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	856	4.6	870	1.5
(CO) ₅ [P(CH ₃) ₃] ₂ ReWCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	828	1.8	842	1.5
(CO) ₄ [P(CH ₃) ₃] ₂ ReWCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	800	7.6	814	2.5
(CO) ₆ P(CH ₃) ₃ ReWCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	780	0.5	794	1.4
(CO) ₃ [P(CH ₃) ₃] ₂ ReWCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	772	1.8	786	2.4
(CO) ₅ P(CH ₃) ₃ ReWCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	752	4.8	766	3.1
(CO) ₂ [P(CH ₃) ₃] ₂ ReWCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	744	4.5	758	3.1
(CO) ₄ P(CH ₃) ₃ ReWCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	724	1.7	738	1.0
(CO)[P(CH ₃) ₃] ₂ ReWCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	716	1.8	730	1.9
(CO) ₃ P(CH ₃) ₃ ReWCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	696	6.2	710	3.2
[P(CH ₃) ₃] ₂ ReWCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	688	1.4	702	3.4
(CO) ₂ P(CH ₃) ₃ ReWCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	668	5.7	682	3.0
(CO)P(CH ₃) ₃ ReWCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	640	5.8	654	3.3
(CO) ₄ P(CH ₃) ₃ ReCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	540	21.5	554	7.3
(CO) ₃ P(CH ₃) ₃ ReCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	512	63.3	526	17.7
(CO) ₂ P(CH ₃) ₃ ReCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	484	76.0	498	35.4
(CO)P(CH ₃) ₃ ReCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	456	72.2	470	54.4
P(CH ₃) ₃ ReCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	428	100.0	442	100.0
(CO)ReCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	380	74.7	394	20.3
ReCP(CH ₃) ₃ Rl ⁺	352	23.8	366	3.2

weise Abspaltung von Kohlenmonoxid entstehenden Ionen. Den Basispeak bildet das Fragment $\text{W}(\text{CO})_3\text{l}^+$ mit $m/z = 268$.

Der zweifach trimethylphosphan-substituierte Phenyl- und der homologe Toly- μ -ylidkomplex zeigen ein mehrfach verzweigtes Zerfallsmuster (Tab. 6 und Fig. 1).

Neben der schon beim einfacheren Vertreter vorkommenden asymmetrischen Spaltung des Moleküls, wobei diesmal ein Tricarbonyl(trimethylphosphan)wolfram-Bruchstück und das nunmehr am Metall ebenfalls phosphan-substituierte Rheniumylidion $\text{P}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_4\text{ReCP}(\text{CH}_3)_3\text{Rl}^+$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) ($m/z = 540/554$) entstehen, beobachtet man gleichzeitig mit der Eliminierung eines CO-Liganden die Freisetzung von Trimethylphosphan aus den Ionen mit der relativen Masse $m/z = 856$ und 456 beim Phenyl- bzw. 870 und 470 beim Tolykomplex. Es vermögen also weder der als sehr starker Donor wirkende Ylid noch der Brückenylidligand die Metall-Phosphor-Bindung zu stabilisieren.

Ein für das Studium der Bindungsverhältnisse in der Ylideinheit $\text{ReC}(\text{R})\text{P}(\text{CH}_3)_3$ wünschenswerter Zerfall des Ions $\text{ReCP}(\text{CH}_3)_3\text{Rl}^+$ ($m/z = 352/366$) kann wiederum nicht beobachtet werden.

Röntgenstrukturanalyse

Der für die μ -Ylidkomplexe anhand spektroskopischer und analytischer Daten aufgestellte Strukturvorschlag wird durch eine Röntgenstrukturanalyse von III bestätigt. Auf einem Syntex P₂₁-Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α , λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator) wurden dazu die Zelldaten bestimmt und insgesamt 2339 unabhängige Reflexe ($2^\circ < 2\theta < 45^\circ$) gesammelt. Die

wichtigsten Kristalldaten: Summenformel: $C_{22}H_{25}O_8P_2ReW$, Molekulargewicht 849.4, Raumgruppe: $P2_1/c$ (Z 4), Zellkonstanten: a 941(2), b 1886(2), c 1760(2) pm, β 116.37(8)°, V 2798 $\times 10^6$ pm³, Dichte (berechnet) 1.90 g cm⁻³, linearer Abs. Koeff. 90.6 cm⁻¹ (Mo- K_α).

Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode. Die Lagen des Wolfram- und des Rheniumatoms konnten den Patterson-Maxima entnommen werden, die Leichtatome wurden durch anschließende Differenzfouriersynthese erhalten. Die Verfeinerung der Lage- und Temperaturparameter aller Atome führte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit 2339 Strukturparametern zu den endgültigen R -Werten von $R_1 = 0.081$ und $R_2 = 0.083$ ($F_o \geq 5.0\sigma_{F_o}$)

Tabelle 7 enthält die Lage- und Temperaturparameter, Tabelle 8 die wichtigsten Abstände und Winkel von III. Die Geometrie des Komplexes ist Fig. 2 zu entnehmen.

Die beiden Metallatome Wolfram und Rhenium können wegen ihrer geringen Streustärkedifferenz röntgenographisch nicht voneinander unterschieden werden. Unterstützt durch die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung

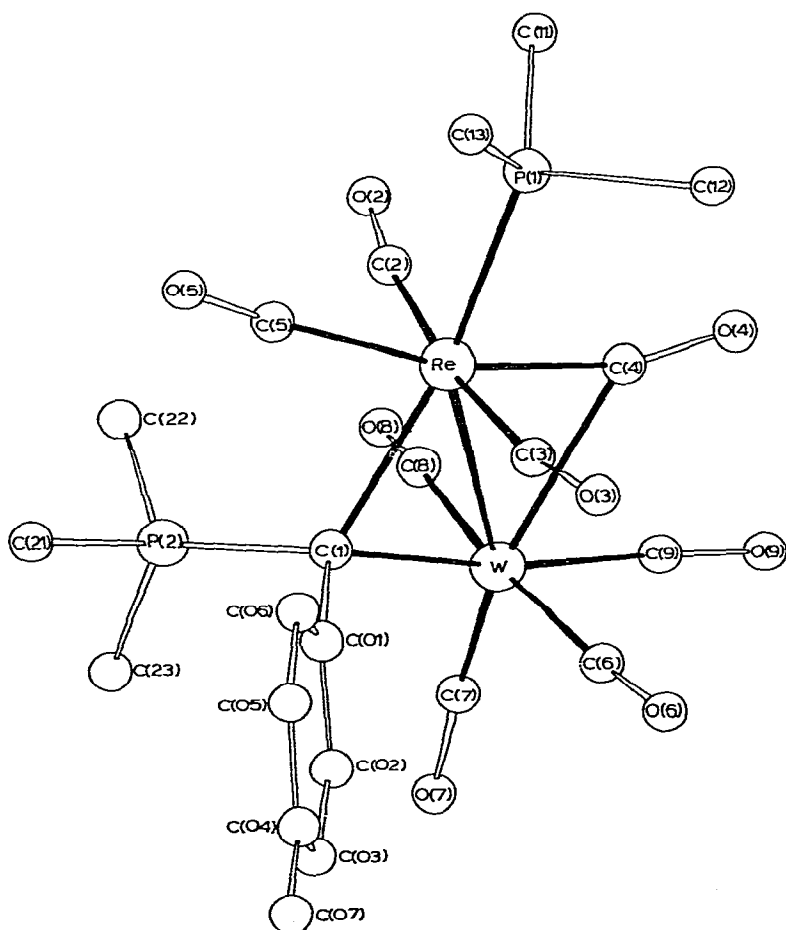


Fig. 2. Geometrie des Komplexes $P(CH_3)_3(CO)_3Re(\mu-CO)[\mu-C(C_6H_4CH_3)P(CH_3)_3]W(CO)_4$.

und der ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurde das Atom, welches den kürzeren Abstand zum Ylidkohlenstoffatom besitzt, als Wolfram bezeichnet. Nach der Edelgasregel sollte der Komplex eine Metall–Metall-Bindung besitzen. Der Rhenium–

TABELLE 7
DIE LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON III

Atom	x/a	y/b	z/c	B
W	0.1571(2)	0.1983(1)	0.0345(1)	
Re	0.2025(2)	0.3153(1)	0.1560(1)	
P(1)	0.339(1)	0.427(1)	0.222(1)	
C(11)	0.297(12)	0.508(5)	0.162(6)	7.1(27)
C(12)	0.567(11)	0.418(5)	0.263(6)	7.7(28)
C(13)	0.368(11)	0.448(5)	0.330(5)	6.0(22)
C(111)	0.277(10)	0.479(4)	0.291(5)	4.7(19)
C(112)	0.551(9)	0.427(4)	0.307(5)	5.1(19)
C(113)	0.362(9)	0.483(4)	0.147(5)	5.4(20)
P(2)	−0.153(1)	0.213(1)	0.088(1)	
C(21)	−0.225(4)	0.215(2)	0.166(2)	
C(22)	−0.254(4)	0.285(2)	0.020(3)	
C(23)	−0.258(5)	0.139(2)	0.026(2)	
C(1)	0.062(3)	0.209(2)	0.134(2)	
C(01)	0.110(3)	0.155(1)	0.200(2)	1.7(6)
C(02)	0.100(4)	0.081(2)	0.176(2)	3.1(7)
C(03)	0.140(4)	0.029(2)	0.243(2)	3.3(7)
C(04)	0.193(4)	0.047(2)	0.327(2)	3.8(8)
C(07)	0.244(5)	−0.005(2)	0.398(3)	5.3(10)
C(05)	0.196(5)	0.119(2)	0.344(3)	4.9(6)
C(06)	0.149(3)	0.172(2)	0.277(2)	4.0(9)
C(2)	0.055(4)	0.374(2)	0.054(2)	2.7(7)
O(2)	−0.013(3)	0.413(1)	−0.000(2)	4.9(6)
C(3)	0.374(5)	0.261(2)	0.252(2)	0.4(9)
O(3)	0.489(4)	0.235(2)	0.310(2)	7.2(8)
C(4)	0.342(4)	0.315(2)	0.100(3)	
C(5)	0.074(4)	0.341(2)	0.226(2)	3.9(9)
O(5)	0.013(3)	0.359(1)	0.264(2)	5.8(7)
O(4)	0.439(3)	0.334(2)	0.076(2)	
C(6)	0.339(5)	0.142(2)	0.121(3)	5.4(11)
O(6)	0.447(3)	0.113(1)	0.171(2)	6.2(7)
C(7)	0.075(4)	0.124(2)	−0.015(2)	2.9(7)
O(7)	0.014(4)	0.066(2)	−0.060(2)	8.4(9)
C(8)	−0.008(4)	0.257(2)	−0.062(2)	3.8(8)
O(8)	−0.099(3)	0.279(1)	−0.123(2)	5.7(7)
C(9)	0.278(5)	0.205(2)	−0.023(2)	4.3(9)
O(9)	0.359(3)	0.206(1)	−0.060(2)	5.0(6)
H(02)	0.056	0.064	0.109	5.0
H(03)	0.134	−0.028	0.227	5.0
H(05)	0.241	0.132	0.414	5.0
H(06)	0.142	0.227	0.295	5.0
H(222)	−0.293	0.330	0.055	5.0
H(223)	−0.365	0.275	−0.037	5.0
H(232)	−0.349	0.145	−0.036	5.0
H(233)	−0.284	0.095	0.059	5.0
H(221)	−0.170	0.307	0.007	5.0
H(231)	−0.153	0.116	0.016	5.0
H(212)	−0.170	0.177	0.212	5.0
H(213)	−0.347	0.210	0.140	5.0
H(211)	−0.192	0.267	0.193	5.0
H(72)	0.370	−0.001	0.450	5.0
H(73)	0.226	−0.062	0.381	5.0
H(71)	0.171	0.006	0.431	5.0

(Fortgesetzt)

TABELLE 7 (Fortsetzung)

Atom	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
W	2.5(1)	3.1(1)	2.3(1)	-0.0(1)	0.5(1)	-0.2(1)
Re	1.8(1)	3.1(1)	2.4(1)	-0.0(1)	-0.1(1)	-0.2(1)
P(1)	3.4(5)	4.9(6)	3.9(6)	-1.3(5)	0.4(5)	-0.6(5)
P(2)	1.6(4)	4.5(5)	2.5(5)	-0.7(4)	-0.3(4)	-0.5(4)
C(21)	3.3(19)	8.5(27)	2.5(20)	-1.7(18)	1.7(16)	-0.0(18)
C(22)	1.2(16)	4.7(20)	8.3(28)	-0.9(14)	1.3(17)	-2.4(18)
C(23)	7.2(28)	2.4(17)	6.3(25)	-1.7(18)	-0.9(22)	2.2(17)
C(1)	0.7(15)	6.0(22)	7.1(25)	-0.8(14)	2.3(16)	-4.7(19)
C(4)	1.8(18)	3.1(18)	5.1(24)	1.1(17)	-3.1(17)	1.3(17)
O(4)	4.4(16)	7.0(18)	5.3(18)	-1.7(14)	1.0(14)	-0.2(14)

Wolfram-Abstand von 296.8(2) pm entspricht diesen Erwartungen. Er ist sogar um 11 pm kleiner als die Summe der kovalenten Radien beider Metallatome (W = 158 pm [18], Re = 151 pm [19]).

Im Gegensatz zu $(\text{CO})_4\text{Re}(\mu\text{-CO})[\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}(\text{CO})_4$ [20] findet sich für die Ylidbrücke eine fast ideale Symmetrie; die Abstände W—C(1) und Re—C(1) unterscheiden sich nur um 4 pm. Das $\mu\text{-C}_{\text{CO}}$ -Atom hingegen weist zum Rhenium mit 196(5) pm eine viel kürzere Entfernung als zum Wolfram auf, mit welchem eine wesentlich geringere Wechselwirkung beobachtet wird (W—C(4) 273(4) pm). Es liegt nahe, die fehlende Symmetrie der Brücke auf eine Tendenz zum Ladungsausgleich zwischen den Metallen zurückzuführen [21].

Der metallkoordinierte Trimethylphosphanligand zeigt eine Fehlordnung der Methylgruppen, die eine exakte Bestimmung der Lageparameter der Kohlenstoffatome verhindert. Der Rhenium—P(1)-Abstand ist mit 246.5 pm um 14.5 pm kürzer als die Summe der Kovalenzradien beider Atome (110 pm [22]). Die beiden Brückenatome liegen ungefähr in der Ebene der äquatorialen Carbonyl-

TABELLE 8

DIE WICHTIGSTEN ABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in Grad) VON III

Abstand			
W—Re	296.8(2)	W—C(1)—Re	79.6(12)
W—C(1)	230(4)	P(2)—C(1)—Re	117.8(18)
W—C(4)	273(4)	P(2)—C(1)—W	113.5(18)
W—C(6)	202(5)	P(2)—C(1)—C(01)	105.9(25)
Re—C(1)	234(4)	Re—C(4)—W	76.5(13)
Re—C(2)	203(3)	Re—C(4)—O(4)	167.7(16)
Re—C(4)	196(5)	C(3)—Re—C(4)	88.9(17)
Re—P(1)	246.9(11)	C(1)—W—Re	50.9(9)
C(1)—P(2)	182(4)	C(1)—W—C(6)	87.7(16)
C(1)—C(01)	145(5)	C(1)—W—C(7)	103.3(15)
P(2)—C(21)	179(4)	C(1)—W—C(8)	100.3(14)
P(2)—C(22)	178(4)	C(1)—W—C(9)	163.9(16)
P(2)—C(23)	178(4)	P(1)—Re—C(2)	87.8(10)
P(1)—C(11)	185(9)	P(1)—Re—C(3)	89.1(12)
P(1)—C(12)1	194(12)	P(1)—Re—C(4)	111.7(15)
P(1)—C(13)	185(9)	P(1)—Re—C(5)	82.4(14)
		P(1)—Re—C(1)	161.4(10)
		P(1)—Re—W	148.1(3)

gruppen an Wolfram und Rhenium. Für das ylidische Kohlenstoffatom C(1) sollte man eine tetraedrische Umgebung erwarten. Der W—C(1)—Re-Winkel wird jedoch durch die Wechselwirkung zwischen Wolfram- und Rheniumatom auf 79.8° , der P—C(1)—C(O1) Winkel auf 105.8° verkleinert, was dem sterischen Einfluss der Trimethylphosphangruppe zuzuschreiben sein dürfte. Aus den Winkeln der Carbonyl- und des Phosphanliganden untereinander folgt für die Metallzentren eine pseudooktaedrische Konfiguration.

Experimenteller Teil

IR-Spektren. Aufnahmen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich, Perkin—Elmer, Modell 21, LiF-Optik. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol C 60 HL und Varian EM 360. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker HFX-90. Massenspektren: Varian MAT 311 A.

Alle Arbeiten wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet und stickstoffgesättigt.

1. μ -Carbonyl- μ -phenyl(trimethylphosphonio)methanidyl-tetracarbonylchrom-tetracarbonylrhenium (I). Bei -60°C werden zu 0.58 g (1 mmol) *trans*-Pentacarbonylrhenio(phenylcarbin)tetracarbonylchrom in 50 ml Diethylether 0.10 g (1.3 mmol) Trimethylphosphan gegeben. Anschliessend rührt man 5 h, dekantiert und wäscht den Rückstand 5 mal mit je 10 ml Pentan. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei -30°C erhält man I analysenrein als gelbe Kristalle. Ausbeute: 0.52 g (79% bez. auf $(\text{CO})_5\text{Re}-(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$). Gef.: C, 34.51; H, 2.22; Cr, 7.80; Re, 28.60. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{CrO}_9\text{PRe}$ (655.5) ber.: C, 34.81; H, 2.15; Cr, 7.93; Re, 28.41%.

2. μ -Carbonyl- μ -phenyl(trimethylphosphonio)methanidyl-tetracarbonylwolfram-tetracarbonylrhenium (II). Wie bei 1 versetzt man 0.71 g (1 mmol) *trans*-Pentacarbonylrhenio(phenylcarbin)tetracarbonylwolfram mit 0.10 g (1.3 mmol) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$. Die Aufarbeitung ergibt II in gelben Kristallen. Ausbeute: 0.67 g (85% bez. auf $(\text{CO})_5\text{Re}-(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$) Gef.: C, 29.04; H, 1.85; P, 4.21; Re, 23.59. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_9\text{PReW}$ (787.3) ber.: C, 28.99; H, 1.79; P, 3.93; Re, 23.65%. Mol.-Masse 788 (massenspektrometrisch bez. auf ^{184}W und ^{187}Re).

3. μ -Carbonyl- μ -methylphenyl(trimethylphosphonio)methanidyltricarbonyl(trimethylphosphan)rhenium-tetracarbonylwolfram (III). In 20 ml Dichlormethan werden bei -60°C 1.60 g (2 mmol) *trans*-Pentacarbonylrhenio(4-methylphenylcarbin)tetracarbonylwolfram mit 0.50 g (6.6 mmol) Trimethylphosphan versetzt und langsam auf 0°C erwärmt. Neben einer geringen Gasentwicklung beobachtet man eine langsame Farbänderung nach Orange. Nach 8 h Rühren entfernt man das Lösungsmittel zusammen mit dem nicht umgesetzten Phosphan im Hochvakuum, nimmt den Rückstand in möglichst wenig Dichlormethan auf und chromatographiert bei -20°C über eine kühlbare Säule (l 40 cm, θ 2 cm) auf Kieselgel mit Dichlormethan/Pentan 1/1. Die orangefarbene Zone wird aufgefangen, die Lösung im Hochvakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Orangerote Kristalle. Ausbeute: 1.21 g (71% bez. auf $(\text{CO})_5\text{Re}-(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_4\text{CH}_3-4$). Gef.: C, 31.10; H, 2.94; O, 15.50. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{P}_2\text{ReW}$ (849.4) ber.: C, 31.11; H, 2.97; O, 15.07%. Mol.-Masse 850 (massenspektrometrisch bez. auf ^{184}W und ^{187}Re).

4. μ -Carbonyl- μ -phenyl(trimethylphosphonio)methanidyl-tricarbonyl(trimethylphosphan)rhenium-tricarbonyl(trimethylphosphan)wolfram (IV). Eine

Lösung von 1.57 g (2 mmol) μ -Carbonyl- μ -phenyl(trimethylphosphonio)methanidyl-tetracarbonylrhenium-tetracarbonylwolfram in 20 ml Dichlormethan wird bei -60°C mit 0.50 g (6.7 mmol) Trimethylphosphan versetzt. Anschliessend erwärmt man langsam auf 25°C und rührt bei dieser Temperatur 7 h. Nach der Aufarbeitung wie bei 3 fällt der Komplex in orangefarbenen Kristallen an. Ausbeute: 1.13 g (64% bez. auf $(\text{CO})_4\text{Re}(\text{CO})[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{W}(\text{CO})_4$). Gef.: C, 31.58; H, 3.63; O, 12.89. $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{P}_3\text{ReW}$ (883.5) ber.: C, 31.27; H, 3.65; O, 12.68%. Mol. Masse 884 (massenspektrometrisch bez. auf ^{184}W und ^{187}Re).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. E.O. Fischer für die grosszügige Bereitstellung wichtiger Institutsmittel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 F.R. Kreissl, K. Eberl und W. Uedelhoven, Chem., Ber., 110 (1977) 3782.
- 2 W. Uedelhoven, K. Eberl und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 112 (1979) 3376.
- 3 F.R. Kreissl, J. Organometal. Chem., 99 (1975) 305.
- 4 F.R. Kreissl, W. Uedelhoven und G. Kreis, Chem. Ber., 111 (1978) 3283.
- 5 F.R. Kreissl und P. Stückler, J. Organometal. Chem., 110 (1976) C9.
- 6 F.R. Kreissl, P. Stückler, und E.W. Meinecke, Chem. Ber., 110 (1977) 3040.
- 7 E.O. Fischer, G. Huttner, T.L. Lindner, A. Frank und F.R. Kreissl, Angew. Chem., 88 (1976) 163; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 157.
- 8 E.O. Fischer, T.L. Lindner, F.R. Kreissl und P. Braunstein, Chem. Ber., 110 (1977) 3139.
- 9 D.M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold Publishers Ltd., London, 1976.
- 10 C.E. Griffin und M. Gordon, J. Organometal. Chem., 3 (1965) 414.
- 11 H. Dreeskamp, H. Elser und C. Schumann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 70 (1966) 751.
- 12 H.G. Alt, J.A. Schwärzle und F.R. Kreissl, J. Organometal. Chem., 152 (1978) C57.
- 13 F.R. Kreissl und W. Held, J. Organometal. Chem., 86 (1975) C10.
- 14 F.R. Kreissl und T. Selmayr, unveröffentl. Ergebnisse.
- 15 F.R. Kreissl, Habilitationsschrift, Technische Universität München, 1980.
- 16 F.J. Weigert und J.D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 4940.
- 17 H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheuzow, Chem. Ber., 106 (1973) 1251.
- 18 V.A. Semion, Yu.A. Chapowski, Yu.T. Struchkov und A.N. Nesmeyanov, Chem. Commun., (1968) 666.
- 19 N.I. Gapotchenko, N.V. Alekseef, N.E. Kolobova, K.N. Anisimov, I.A. Ronova und A.A. Johannson, J. Organometal. Chem., 35 (1972) 319.
- 20 F.R. Kreissl und P. Friedrich, Angew. Chem., 89 (1977) 553; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 543.
- 21 F.A. Cotton, Progr. Inorg. Chem., 21 (1976) 1.
- 22 L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.