

Preliminary communication

**[(Me₃P)₂(CO)₃Re]₂Se, EIN STABILES BIS(CARBONYLMETALL)-
 CHALKOGENID**

E. RÖTTINGER, V. KÜLLMER und H. VAHRENKAMP*

*Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg
 (Deutschland)*

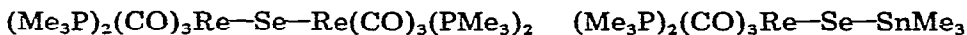
(Eingegangen den 16. Februar 1978)

Summary

The reaction of [(CO)₄ReSeSnMe₃]₂ with PMe₃ results in the formation of [(Me₃P)₂(CO)₃Re]₂Se, which has been characterized by crystal structure analysis. Several factors contribute to stabilizing the monomeric Re—Se—Re unit.

Übergangsmetallkomplexe mit Chalkogenatomen als Liganden neigen zur Aggregation, wobei die Chalkogenatome unter Benutzung ihrer freien Elektronenpaare drei- oder vier-bindig werden [1]. Dementsprechend waren bis vor wenigen Jahren praktisch keine Komplexe des Typs L_nM—S—ML_n bekannt [1], erst kürzlich wurden einige Vertreter mit starken Donorliganden gewonnen [2–4]. Eindeutig charakterisierte, unverbrückte Bis(carbonylmetall)-Sulfide gibt es jedoch bis jetzt nicht [5, 6].

Wir haben jetzt eine entsprechende stabile Selenverbindung dargestellt. Beim Versuch, den Komplex [(CO)₄ReSeSnMe₃]₂ [7] durch Reaktion mit Trimethylphosphin in die monomere ReSeSn-Verbindung II umzuwandeln, wie das vorher für den Mangan—Schwefel-Komplex gelungen war [8], erhielten wir mit 7% Ausbeute den Titel-Komplex I, der offensichtlich durch Disproportionierung von II entstanden ist.



(I)

(II)

I gab sich durch sein IR-Spektrum im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (in Cyclohexan: 2021st, 1948m, 1879sst cm^{-1}) und durch das 2/1/2-Pseudotriplett im NMR-Spektrum (in Benzol: 1.37 ppm gegen int. TMS) als *fac*-L₂(CO)₃ReX-Derivat zu erkennen [8]. Aus Elementaranalysen und einem FD-Massenspektrum liess sich auf die molekulare Zusammensetzung schliessen. Die Neuartigkeit der Verbindung rechtfertigte eine Kristallstrukturanalyse, die die gezogenen Schlüsse bestätigte.

Kristalldaten: C₁₈H₃₆O₆P₄Re₂Se, $M = 923.5$, monoklin, a 973.5(3), b 1911.5(2),

c 1881.5(2) pm, β 119.91(2)°, V 3.035(4) nm³, $d_{\text{ber.}}$ 2.02 für $Z = 4$, $d_{\text{gef.}}$ 2.02(1) g/cm³, Raumgruppe $P2_1/c$, Mo- K_{α} -Strahlung, μ 99.46 cm⁻¹, 2315 unabhängige Reflexe mit $I > 4 \sigma(I)$, Lösung mit Patterson und Fourier-Synthesen, R (Einheitswichtung) = 0.068.

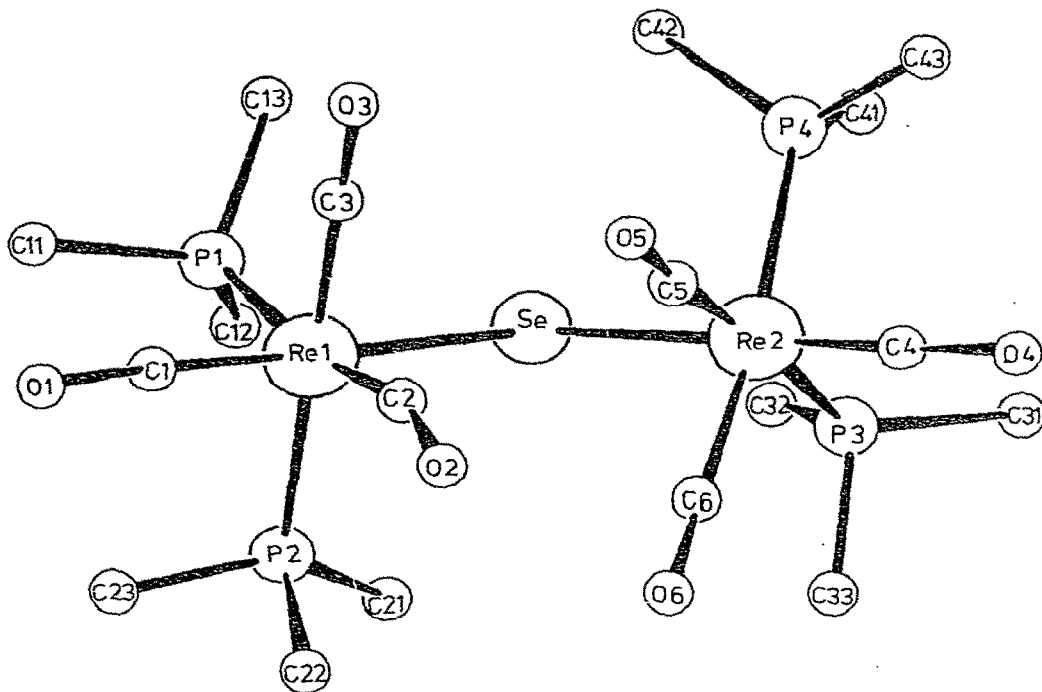


Fig. 1. Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{P})_2(\text{CO})_3\text{Re}]_2\text{Se}$ (I).

Die Struktur der Moleküle von I lässt angenähert eine nicht-kristallographische zweizählige Achse durch das Selenatom erkennen, die die beiden oktaedrisch koordinierten Rheniumcarbonyl-Einheiten ineinander überführt (Blickrichtung in der Figur). In den facial konfigurierten $\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_3$ -Gruppen sind die $\text{Re}-\text{P}$ -Bindungslängen (246–247 pm) normal [9, 10], die $\text{Re}-\text{Se}$ -Bindungen (265 pm) sind dagegen ziemlich lang. Extrapolation von $\text{Re}-\text{Ge}$ - [11] und $\text{Re}-\text{As}$ -Bindungen [12] oder von den $\text{Re}-\text{P}$ -Bindungen würde einen $\text{Re}-\text{Se}$ -Abstand von etwa 254 pm erwarten lassen. Der Grund für die Aufweitung scheint sterische Hinderung zwischen den beiden Metall-Carbonyl-Einheiten zu sein, die sich auch an der Abwinkelung der CO-Gruppen $\text{C}(2)-\text{O}(2)$ und $\text{C}(5)-\text{O}(5)$ zeigt. Aus demselben Grund scheint der $\text{Re}-\text{Se}-\text{Re}$ -Winkel mit 116° deutlich grösser als normal [13] zu sein.

Die "normale" Reaktion von Carbonylmetall-Chalkogeniden, die Oligomerisierung unter Abspaltung von CO und Knüpfung weiterer Metall-Chalkogenbindungen [1], ist in I aus mehreren Gründen erschwert. Einmal ist das Rhenium als Element der dritten Übergangsreihe deutlich inerte in Bezug auf CO-Substitutionen als z.B. das Mangan. Dazu ist auch das Selen weniger basisch als

der Schwefel. Und schliesslich ist die Elektronendichte an den Metallatomen durch die elektronenreichen Trimethylphosphin-Liganden erhöht, was eine Herabsetzung ihrer Lewis-Acidität bedeutet.

Elektronenreiche Komplexe wie I sollten als metallorganische Lewis-Basen und als Systeme zur Delokalisierung positiver Ladungen geeignet sein. Wir versuchen, diese Eigenschaften und die Übertragung der stabilisierenden Prinzipien von I auf andere Metall-Chalkogen-Komplexe zu nutzen.

Darstellung von I

1.65 g (1.5 mmol) $[(\text{CO})_4\text{ReSeSnMe}_3]_2$ und 0.61 g (8.0 mmol) PMe_3 wurden in 30 ml Benzol bei 25°C 14 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde dreimal mit je 30 ml Hexan extrahiert. Der nach Abfiltrieren des Hexans verbleibende Rückstand wurde bei 70°C in 15 ml Benzol gelöst. Die heiss filtrierte Lösung wurde auf 4 ml eingeeengt, wobei 90 mg (7%) orangefarbenes, luftempfindliches I anfielen, das sich oberhalb von 130°C zersetzt. (Gef.: C, 23.46; H, 3.80; O, 10.24; Molgew. 926 (MS)*. $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{P}_4\text{Re}_2\text{Se}$ ber.: C, 23.41; H, 3.90; O, 10.40%. Molgew. 923.5)

Dank

Wir danken Dr. K. Steinbach, Universität Marburg, für das Massenspektrum, dem Rechenzentrum der Universität Freiburg für Rechenzeit und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 322.
- 2 H. Schmidbaur, R. Franke und J. Eberlein, *Chem.-Ztg.*, 99 (1975) 91.
- 3 C. Mealli, S. Midollini und L. Sacconi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 765.
- 4 M.G.B. Drew, P.C.H. Mitchell und C.F. Pygall, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 784.
- 5 vgl. M. Höfler und A. Baitz, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3147.
- 6 vgl. C.P. Kubiak und R. Eisenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6129.
- 7 V. Küllmer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 228.
- 8 V. Küllmer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3799.
- 9 V.G. Albano, P.L. Bellon und G. Ciani, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 75.
- 10 M. Mercer, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1637.
- 11 M.J. Webb, M.J. Bennett, L.Y.Y. Chan und W.A.G. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5931.
- 12 C.J. Commons und B.F. Hoskins, *Aust. J. Chem.*, 28 (1975) 1201.
- 13 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Clarendon Press, Oxford, 1975, S. 575.

* Bezogen auf die Isotope ^{187}Re und ^{80}Se .