

Preliminary communication

STABILE ÄTHYLEN-VERBRÜCKTE CARBONYLKOMPLEXE VON
 WOLFRAM, MOLYBDÄN UND RHENIUM

WOLFGANG BECK* und BERNHARD OLGEMÖLLER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D 8 München 2
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. Dezember 1976)

Summary

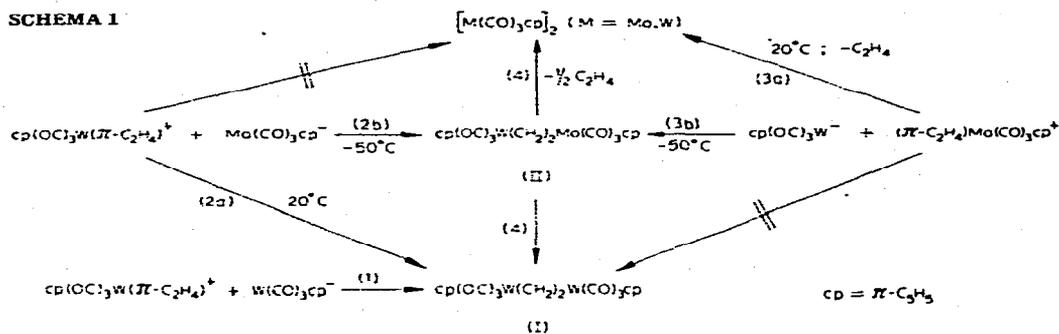
The bridged carbonyl complexes $(\text{CO})_5\text{Re}(\text{CH}_2)_2\text{Re}(\text{CO})_5$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{-M}(\text{CH}_2)_2\text{M}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) and $(\text{OC})_5\text{Re}(\text{CH}_2)_2\text{W}(\text{CO})_3(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ are formed by nucleophilic attack of metal carbonyl anions on coordinated ethylene in cationic carbonyl complexes.

Die Addition organischer Nucleophile an koordinierte Olefine in kationischen Komplexen war in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Arbeiten [1,2]. Wir untersuchten die Addition der nucleophilen Carbonylmetall-Anionen an kationische Olefinmetallverbindungen, wobei stabile Äthylen-verbrückte Carbonylkomplexe entstehen, deren grundsätzliche Instabilität postuliert wurde [3]. So waren Versuche zur Darstellung von 1,2-Bis(carbonylmetall)-derivaten des Äthans aus 1,2-Dihalogenäthan und Carbonylmetall-Anionen erfolglos, während entsprechende Eisenderivate längerkettiger Alkane [4] sowie Verbindungen mit substituierten Äthylenbrücken [5] bekannt sind. Ein 1,2-Bis-(Zirkon)-substituiertes Äthan $\text{Et}_3\text{AlCl}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{Zr}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{-ClAlEt}_3$ wurde kürzlich von Sinn et al. beschrieben [6]. Es zeichnet sich durch ungewöhnlich kleine Zr-C-C -Bindungswinkel (75.9°) aus.

Die Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)^+\text{BF}_4^-$ [7] mit $\text{K}^+\text{W}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3^-$ liefert bei 20°C in THF/ CH_3CN oder DMF quantitativ den Äthylen-verbrückten Komplex I (Schema 1, 1). Setzt man $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{W}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)^+\text{BF}_4^-$ mit den Anionen $\text{Mo}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3^-$ oder $\text{Fe}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2^-$ um, so bildet sich ebenfalls quantitativ (bezogen auf den eingesetzten Olefinkomplex) die Wolframverbindung I (2a). Bei Raumtemperatur werden bei der Umsetzung des analogen Molybdänkations mit den vorgenannten Anionen weder eine I entsprechende Molybdänverbindung noch bei der Reaktion mit $\text{K}^+\text{W}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3^-$ der Wolframkomplex I selbst erhalten, sondern es entstehen die dimeren Neutralkomplexe $[\text{M}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und Äthylen (3a).

Arbeitet man hingegen bei -50°C , so erhält man aus den Umsetzungen (2b)

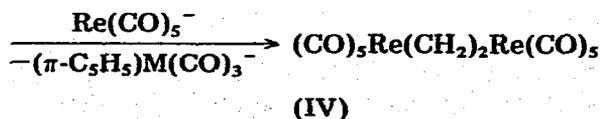
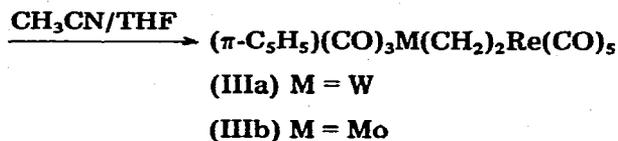
SCHEMA 1



und (3b) die gemeinsame Zwischenstufe II, die sich bei dieser Temperatur aufarbeiten lässt und für schnell ausgeführte analytische Untersuchungen im festen Zustand hinreichend stabil ist. II zersetzt sich beim Auftauen in Suspension in den symmetrischen Wolframkomplex I und $[Mo(\pi-C_5H_5)(CO)_3]_2$ unter Abspaltung eines halben Äquivalentes Äthylen (4). Das symmetrische Äthylenderivat des Molybdäns lässt sich ebenfalls bei tiefer Temperatur aus $(\pi-C_5H_5)(CO)_3Mo(\pi-C_2H_4)^+ BF_4^-$ und $K^+ Mo(\pi-C_5H_5)(CO)_3^-$ isolieren, zersetzt sich jedoch auch im festen Zustand schon ab $-20^\circ C$.

Die Reaktion 3a kann nicht über die Zwischenstufe II ablaufen, da in diesem Fall gemäss 4 auch der stabile Komplex I entstehen sollte. Die kationischen Olefinkomplexe des Molybdäns und Wolframs zeigen somit bei Raumtemperatur gegenüber Carbonylmetall-Anionen unterschiedliche Reaktivität. Der Molybdänkomplex wird unter C_2H_4 -Substitution am Metall angegriffen, während beim Wolfram-Analogen nucleophile Addition des Anions am Äthylenliganden erfolgt.

Die Komplexe I und II sind im festen Zustand stabil, zersetzen sich jedoch, soweit es die geringe Löslichkeit zulässt, in Lösung spontan. Als besonders beständige Äthylen-verbrückte Komplexe bieten sich Carbonylrhenium-Verbindungen an. $(CO)_5Re(CH_2)_2Re(CO)_5$ (IV) ist aus den Wolfram- und Molybdän-Kationen mit 2 Äquivalenten $NaRe(CO)_5$ zugänglich:



Die Zwischenstufen III lassen sich aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit bei tiefer Temperatur isolieren, jedoch ist nur IIIa bei Raumtemperatur in Substanz stabil. In Lösung zersetzen sie sich spontan, wobei sich 1H -NMR-

spektroskopisch der Komplex IV nachweisen lässt. IV ist auch in Lösung bei 20°C stabil. Im festen Zustand zersetzt es sich definiert bei 138°C*.

Bei der Zersetzung von I und II im Massenspektrometer werden Äthylen, das durch Hochauflösung der Massenzahl 28 von CO und N₂ unterschieden werden kann, und die entsprechenden dimeren Komplexe [M(π -C₅H₅)(CO)₃]₂ sowie deren Fragmente gefunden. IIIa zerfällt bei der Thermolyse in die Ionen von IV, [W(π -C₅H₅)(CO)₃]₂ und Äthylen.

Das Massenspektrum des bei der Messtemperatur thermisch beständigen IV weist als Ionen höchster Masse Re₂(CO)₅C₂H₄⁺ (*m/e* 651.894) und Re₂(CO)₁₀⁺ (*m/e* 651.858) mit ungefähr gleicher Intensität auf, sowie die durch CO-Verlust entstehenden Bruchstücke. Ausserdem wird (CO)₅ReC₂H₄⁺ beobachtet.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN (cm⁻¹) VON I-IV

	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CH}_2)$
I	1990vs, 1888vs(br) ^a	2929m, 2841w ^a
II	1990vs, 1950s, 1890vs(br) ^a	2940(sh), 2931m, 2842w ^a
IIIa	2115vs, 2045s, 2032s ^a , 1980vs(br), 1895vs(br)	2935m, 2908m, 2842vw, 2827w ^a
IV	2111m, 2012vs, 1979s ^b	2903m, 2824w ^c

^a In KBr. ^b In C₆H₁₂. ^c In CCl₄.

Die $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CH}_2)$ -Banden der Verbindungen I-IV sind in Tab. 1 aufgeführt. IV zeigt in Übereinstimmung mit lokaler C_{4v}-Symmetrie des Re(CO)₅-Rests drei scharfe CO-Absorptionen (2A₁ + E). Im ¹H-NMR-Spektrum wird für die Methylenprotonen von IV ein scharfes Singulett bei 2.02 ppm (in CD₂Cl₂ mit TMS als internem Standard) gefunden. Das Signal liegt im Bereich der Protonen von σ -Alkylkomplexen, während die H-Atome von π -gebundenem Äthylen bei tieferem Feld absorbieren**.

Literatur

- 1 P. Lennon, M. Madhavarao, A. Rosar und M. Rosenblum, *J. Organometal. Chem.*, 108(1976)93 und dort zit. Lit.
- 2 W.H. Knoth, *Inorg. Chem.*, 14(1975)1566.
- 3 J.E. Ellis, *J. Organometal. Chem.*, 86(1975)22.
- 4 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 2(1963)531.
- 5 Z.B. H.H. Hoen, L. Pratt, K.F. Waterson und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1961)2738.
- 6 W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn und H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.*, 88(1976)688.
- 7 (a) E.O. Fischer und K. Fichtel, *Chem. Ber.*, 94(1961)1200.
(b) M. Cousins and M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1963)889.

*Die Analysen der Verbindungen I, II, IIIa und IV stimmen gut mit den erwarteten Daten überein. z.B. IV: (Gef.: C, 21.21; H, 0.86; O, 23.68; Re, 55.52; Molmasse in CHCl₃, 710. C₁₂H₄O₁₀Re₂ ber.: C, 21.18; H, 0.59; O, 23.51; Re, 54.72%; Molmasse 680.6).

**Näheren Aufschluss über die Bindungsverhältnisse erwarten wir von einer in Angriff genommenen Röntgenstrukturanalyse.