

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBIN-KOMPLEXE

**LXI*. DARSTELLUNG EINES ZWEIKERNIGEN, VIERFACH-
VERBRÜCKTEN METHYLIDINKOMPLEXES DES WOLFRAMS**

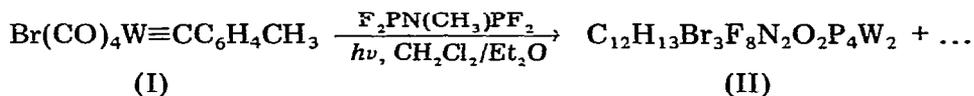
ERNST OTTO FISCHER*, WOLFGANG KELLERER, BEATE ZIMMER-GASSER und
ULRICH SCHUBERT

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

(Eingegangen den 31. Juli 1980)

trans-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)komplexe des Chroms und des Wolframs [2] reagieren mit Donormolekülen wie Triphenylarsan unter Substitution eines oder zweier Carbonylliganden [3]. Die Umsetzung von *trans*-Halogenotetracarbonyl(methylcarbin)wolfram mit Methylenbis(diphenylarsan) führt dagegen zu einem zweikernigen Dimethylacetylenkomplex [4].

Als sehr guter Ligand zur Verdrängung von Carbonylliganden hat sich in jüngerer Zeit Methylaminobis(difluorophosphin) [5] erwiesen. Heute sind zahlreiche ein- und mehrkernige Komplexe der V. bis VIII. Nebengruppe mit diesem Liganden bekannt, die vor allem aus Carbonylverbindungen dargestellt wurden [6,7]. Wir fanden nun, dass die photochemische Reaktion von *trans*-Bromotetracarbonyl(tolylcarbin)wolfram (I) [8] mit Methylaminobis(difluorophosphin) überraschenderweise zu einem zweikernigen Methylidinkomplex (II) komplizierter Zusammensetzung führt.



Der neue diamagnetische violette Komplex löst sich nicht in Pentan oder Ether, mässig jedoch in Methylenchlorid, Aceton oder Tetrahydrofuran, bei Luftzutritt zersetzt er sich langsam.

Da IR- und ¹H-NMR-Spektren kaum Anhaltspunkte für die Struktur der Verbindung II ergaben, das Massenspektrum in Verbindung mit der Elementaranalyse einen mehrkernigen Komplex nahelegte, musste der Aufbau durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.

Die beiden Wolfram-Atome sind, lässt man die W—W-Bindung ausser Acht, annähernd oktaedrisch koordiniert und werden durch zwei Aminodiphosphin-

*LX. Mitteilung siehe Ref. 1.

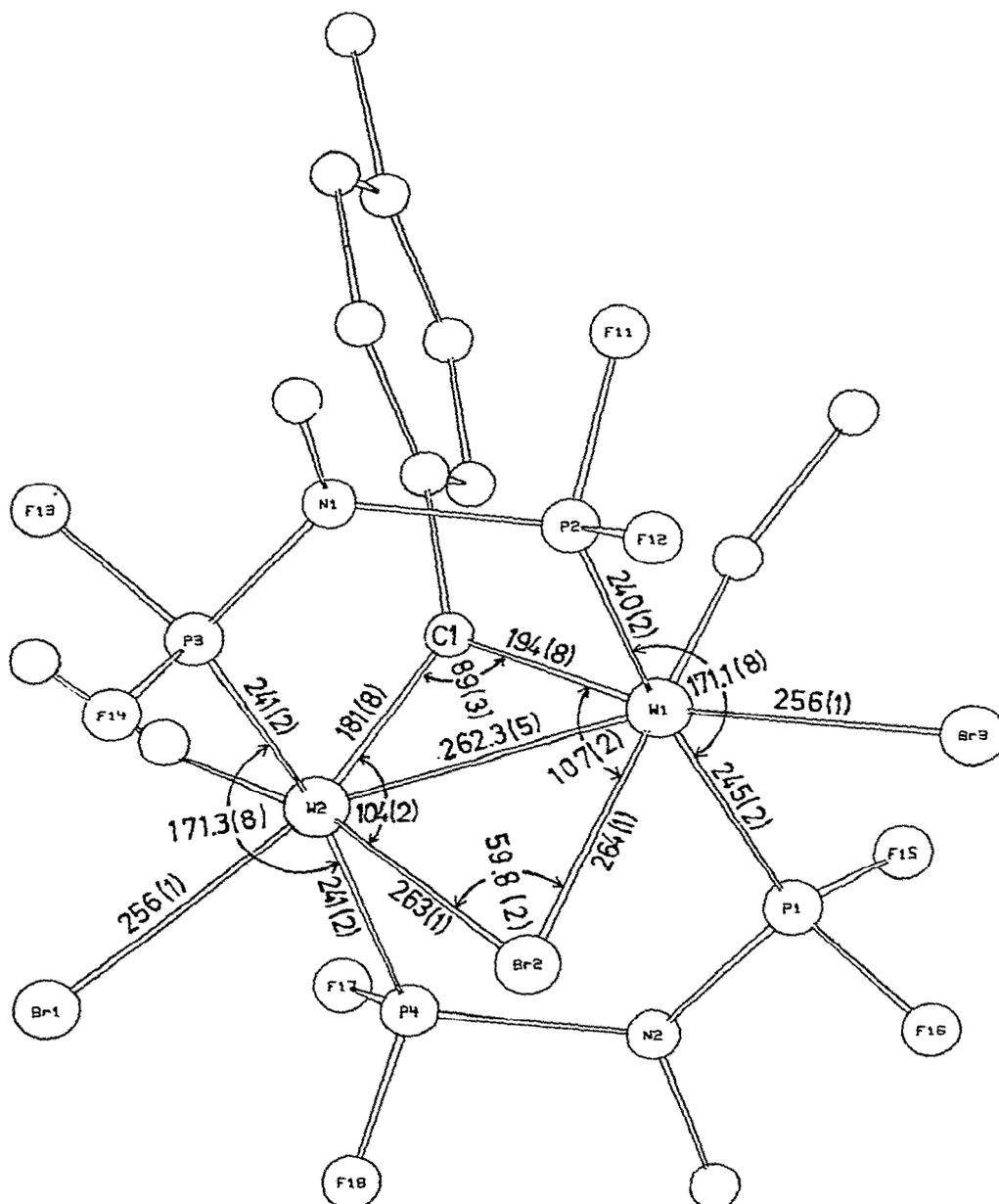


Fig. 1. Ansicht von II mit wichtigen Bindungslängen (pm) und -winkeln ($^{\circ}$).

liganden, den μ_2 -Methylidin-Rest und ein Bromatom verbrückt. Durch je einen terminal gebundenen CO- und Br-Liganden werden die dann noch verbleibenden Koordinationsstellen besetzt. Beide Metallatome haben gleiche Umgebung: zwei Phosphoratome "trans"-ständig zueinander, und "trans" zu jedem Kohlenstoff-ein Bromatom. Der durch die Methylidin- und Bromüberbrückung gebildete Vier-ring $\text{W}(1)\text{—C}(1)\text{—W}(2)\text{—Br}(2)$ ist planar, ebenso wie die beiden W—P—N—P—W -Fünfringe. Letzteres ist nur möglich, wenn sehr kurze Metall—Metall-Abstände vorliegen [9].

Der Diamagnetismus des Komplexes lässt das Vorliegen einer W—W-Doppel-

bindung vermuten, was auch im Einklang mit dem kurzen W—W-Abstand (262.3 pm) ist (vgl. W—W in Ref. 4: 293.7 pm, in $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]_2$ [10]: 322.1 pm). Ein ähnlicher Methylidinkomplex des Rheniums ist bereits vor einiger Zeit, allerdings auf anderem Wege dargestellt, bekannt geworden [11].

Das IR-Spektrum (KBr-Pressling) zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zwei gleich starke Banden bei 1973 und 1995 cm^{-1} .

Im $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , Raumtemperatur, rel. Aceton 2.1 ppm) findet man die Signale für die aromatischen Protonen bei 7.8 und 7.2 ppm (J 8 Hz), für die Methylprotonen der Phosphine bei 2.9 ppm (eine Kopplung durch die F- und P-Atome wird nicht beobachtet, jedoch tritt dieses Signal breit auf) und für die Methylprotonen der Tolygruppe bei 2.4 ppm.

Im Massenspektrum (MAT 311 A, 70 eV, EI-Quelle mit Beschleunigungsspannung $U = 2000$ V) findet man, bez. auf ^{79}Br und ^{184}W , M^+ bei 1098, $M - \text{CO}^+$ bei 1070 und $M - 2\text{CO}^+$ bei 1042.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N_2 -Schutz und mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchzuführen. 2,4 g (5 mmol) I [8] werden bei -78°C in 300 ml $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/2) gelöst und mit 2.5 g (15 mmol) Methylaminobis(difluorophosphin) [5] versetzt. Unter UV-Bestrahlung erwärmt man langsam bis zum Sieden und bestrahlt noch drei Stunden. Die Lösung verfärbt sich braun und ein violettes Pulver fällt aus. Die Suspension wird bei Raumtemperatur über 20 cm Florisil (Fa. Merck) filtriert und das am Gel zurückgehaltene Produkt mehrmals mit Ether gewaschen. Anschliessend wird der Komplex mit Methylendichlorid eluiert und dreimal aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert. Man erhält II in violetten Kristallen. Zersetzung im offenen Röhrchen bei 200°C ; Ausbeute 0.37 g (14% bez. auf I). (Gef.: C, 13.66; H, 1.33; Br, 21.3; F, 13.6; N, 2.81; W, 33.3. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{W}_2$ ber.: C, 13.09; H, 1.19; Br, 21.78; F, 13.81; N, 2.55; W, 33.41%. Mol.-Gew. 1100.6).

Röntgenstrukturanalyse

Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, a 987.4(5), b 1146.6(2), c 2533(2) pm, β 115.09(4), V 2597×10^6 pm 3 , $d(\text{ber.})$ 2.67 g/cm 3 ($Z = 4$). 3409 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, Mo- K_α , λ 71.069 pm, Graphitmonochromator, Syntex $P2_1$) Lösung durch Multan (Syntex XTL). $R_1 = 0.131$, $R_2 = 0.129$ für 1923 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 4.5\sigma$). Eine Liste der Atomkoordinaten kann bei den Autoren angefordert werden.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, P. Rustemeyer und D. Neugebauer, Z. Naturforschg., im Druck.
- 2 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, Angew. Chem., 85 (1973) 618; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12 (1973) 564.
- 3 E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 110 (1977) 805.
- 4 E.O. Fischer, A. Ruhs, P. Friedrich und G. Huttner, Angew. Chem., 89 (1977) 481; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 465.
- 5 J.F. Nixon, J. Chem. Soc. A, (1968) 2689.
- 6 R.B. King und J. Gimeno, Inorg. Chem., 17 (1978) 2401 und dort zitierte Literatur.
- 7 E.O. Fischer und G. Besl, J. Organometal. Chem., 157 (1978) C33.
- 8 E.O. Fischer, A. Schwanzer, H. Fischer, D. Neugebauer und G. Huttner, Chem. Ber., 110 (1977) 53.
- 9 U. Schubert, D. Neugebauer und A.A.M. Aly, Z. Anorg. Allg. Chem., 464 (1980) 217.
- 10 R.P. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, Inorg. Chem., 13 (1974) 1086.
- 11 T.L. Lindner, Dissertation TU München 1976.