

Journal of Organometallic Chemistry, 214 (1981) 81–86
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

LEWIS-SAURE METALLKOMPLEXE

VII *. DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT VON PENTACARBONYLTETRAFLUOROBORATORHENIUM: EIN TRIFLUOROHYDROXOBORATO-KOMPLEX, $(OC)_5ReOHBF_3$

KLAUS RAAB, BERNHARD OLGEMÖLLER, KLAUS SCHLOTTER und WOLFGANG
 BECK *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 17. Dezember 1980)

Summary

$(OC)_5ReFBF_3$ (I) is obtained by abstraction of H^- or CH_3^- from $(OC)_5ReH$ or $(OC)_5ReCH_3$, respectively, using Ph_3CBF_4 . Treatment of I with water vapour yields the trifluorohydroxoborato complex $(OC)_5ReOHBF_3$ (III). The reaction of I with σ - and π -donors L proceeds to give the salts $[(OC)_5ReL]^+ BF_4^-$ (L = $(CH_3)_2CO$, CH_3CN , CO, C_2H_4 , propene, pentene-1) under mild conditions. $[(OC)_5ReC_2H_4]^+ BF_4^-$ and $Na^+ [Re(CO)_5]^-$ form the ethylene bridged complex $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$.

Zusammenfassung

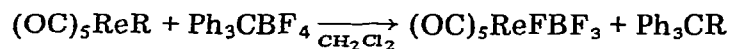
$(OC)_5ReFBF_3$ (I), das durch Abstraktion von H^- oder CH_3^- aus $(OC)_5ReH$ bzw. $(OC)_5ReCH_3$ mit Ph_3CBF_4 zugänglich ist, bildet mit gasförmigem Wasser den Trifluorhydroxo-Komplex $(OC)_5ReOHBF_3$ (III). I liefert mit σ - und π -Donoren L unter milden Bedingungen die Salze $[(OC)_5ReL]^+ BF_4^-$ (L = $(CH_3)_2CO$, CH_3CN , CO, C_2H_4 , Propen, Penten-1). $[(OC)_5ReC_2H_4]^+ BF_4^-$ und $Na^+ [Re(CO)_5]^-$ setzen sich zum Ethylenverbrückten Komplex $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ um.

Komplexe mit anionischen Liganden wie ClO_4^- , $F_3CSO_3^-$, $F_9C_4SO_3^-$, BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- sind als Ausgangsverbindungen für die präparative metallorganische

* VI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Chemie von Interesse. Diese nur schwach gebundenen Anionen lassen sich leicht und unter milden Bedingungen durch stärker koordinierende Liganden substituieren. Mews et al. sowie Snow und Wimmer beschrieben vor kurzem die Verbindungen $(OC)_5ReFAsF_5$ [2] und $(OC)_5MnOCIO_3$ [3], deren koordinierte Anionen sich durch schwache σ -Donoren ersetzen lassen. In Fortführung unserer Arbeiten über metallorganische Lewissäuren [1] berichten wir im folgenden über Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium(I), $(OC)_5ReFBF_3$, und einige Reaktionen dieser Verbindung.

Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium(I) (I) wird durch Abstraktion von H^- oder CH_3^- mit Ph_3CBF_4 aus $(OC)_5ReH$ bzw. $(OC)_5ReCH_3$ erhalten:



Dabei setzt sich das Hydrid $(OC)_5ReH$ schon bei $-40^\circ C$ rasch um, während die Reaktion mit dem bequemer zu handhabenden $(OC)_5ReCH_3$ bei Raumtemperatur innerhalb von 2 Tagen beendet ist.

Die 3 $\nu(CO)$ -Banden im IR-Spektrum von I bei hohen Wellenzahlen sind charakteristisch für einen kationischen Pentacarbonylkomplex. Die Aufspaltung und veränderte Lage der B—F-Schwingungen im Vergleich zum freien BF_4^- -Ion beweist die Koordination des BF_4^- -Liganden an das Re-Atom über Fluor (vgl. Tabelle 1). Die Verbindungen $(OC)_5ReFAsF_5$ und $(OC)_5MnOCIO_3$ liefern mit Wasser die salzartigen Komplexe $[(OC)_5ReOH_2]AsF_6$ [2] bzw. $[(OC)_5MnOH_2]ClO_4$ [3]. Auch die Tetrafluoroboratokomplexe $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3MoFBF_3$ [4] und $(OC)_3[P(CH_3)_3](H_3CC)CrFBF_3$ [5] reagieren mit Wasser zu den entsprechenden Aqua-Verbindungen mit BF_4^- als Gegenion.

Festes I dagegen bildet beim Liegenlassen an Luft oder in einer feuchten Argonatmosphäre im Laufe einiger Tage als stabiles Endprodukt einen Tri-

TABELLE 1

IR-DATEN (cm^{-1}) VON $(OC)_5ReFBF_3$

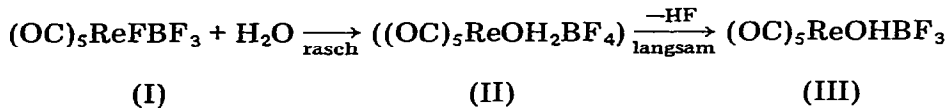
$\nu(CO)$ in CH_2Cl_2	2166vw	2066s	2008m	
$\nu(CO)$ in Nujol	2165w	2055 breit vs	2014s	
$\nu(^{10}B-F)$ in Nujol	1203m	1172(sh)	930m	757m
$\nu(^{11}B-F)$ in Nujol	1162s	1128s	902s	738s

TABELLE 2

IR-DATEN (cm^{-1}) VON $[(OC)_5ReOH_2]BF_4$ IN NUJOL

	$[(OC)_5ReOH_2]BF_4$	$[(OC)_3[P(CH_3)_3](H_3CC)Cr(OH_2)]BF_4$ [5]
$\nu(OH)$	3360vs(br)	3435vs(br)
$\delta(OH)$	1630m(br)	1640m(br)
$\nu(^{11}BF)$	1115s	1108m
	1045s	1055m
	990s	995m

fluorhydroxoboratokomplex III:



Die Formulierung der Zwischenstufe II als Aquakomplex wird durch die IR-Daten wahrscheinlich gemacht (Tabelle 2). Die dreifache Aufspaltung von $\nu_3(\text{F}_2)$ des $^{11}\text{BF}_4^-$ -Ions im IR-Spektrum von II könnte, wie Fischer et al. [5] bei dem Komplex $[(\text{OC})_3\text{P}(\text{CH}_3)_3](\text{H}_3\text{CC})\text{Cr}(\text{OH}_2)]\text{BF}_4$ vermuteten, durch die Erniedrigung der lokalen Symmetrie des BF_4^- -Ions auf C_{2v} wegen der Ausbildung zweier H-Brücken zwischen den F- und O-Atomen zustande kommen. II ist nicht stabil und wandelt sich bei Raumtemperatur in III um, was IR-spektroskopisch verfolgt werden kann. Das Anion $[\text{HOBF}_3]^-$, das hierbei entsteht, ist schon lange bekannt [6]. Es entsteht durch die langsame Hydrolyse von BF_4^- in wässriger Lösung [7], wobei das HOBF_3^- -Ion, vor allem im basischen Milieu, dann selbst rasch weiterhydrolysieren kann. So wurde auch ein Iridiumkomplex mit BF_3OH^- als Gegenion beschrieben, wobei das BF_3OH^- durch Hydrolyse aus BF_4^- entstand [7c].

III wurde analytisch und spektroskopisch charakterisiert (Tab. 3). Die scharfe $\nu(\text{OH})$ Bande bei 3560 cm^{-1} im IR-Spektrum von III verschiebt sich bei Deuterierung nach 2635 cm^{-1} . Die IR-Banden bei 1258 cm^{-1} und 1208 cm^{-1} verschwinden im $(\text{OC})_5\text{ReODBF}_3$ und sind daher wahrscheinlich den Deformationschwingungen $\delta(\text{BOH})$ bzw. $\delta(\text{ReOH})$ zuzuordnen. Das ^{19}F -NMR Spektrum zeigt, dass die Fluoratome von III in Lösung äquivalent sind, wobei durch die Kopplung mit einem ^{11}B ($I = 3/2$) und einem Proton ein Multiplett mit 8 etwa gleich intensiven Linien resultiert. ^{10}B -Satelliten sind nicht zu erkennen. Mit wesentlich geringerer Intensität tritt bei fast gleicher chemischer Verschiebung und der gleichen Kopplungskonstanten $^1J(^{19}\text{F}-^{11}\text{B})$ 7.0 Hz ein Quartett auf. Dieses Quartett könnte von dem Ion $(\text{OC})_5\text{ReOBF}_3^-$, das aus III durch Depro-

TABELLE 3

IR-DATEN VON $(\text{OC})_5\text{ReOHBF}_3$ (cm^{-1})

	$(\text{OC})_5\text{ReOHBF}_3$ in Nujol	$(\text{OC})_5\text{ReODBF}_3$ in Nujol	$\text{Na}(\text{K})\text{BF}_3\text{OH}$ [12–14]	$(\text{OC})_5\text{ReOHBF}_3$ in Aceton
$\nu(\text{OH})$	3560vs	2635	3620	$\nu(\text{CO})$ 2164w (A_1)
$\nu(\text{CO})$	2171w	2169		2094w (B_1)
	2108w	2107		2051vs (E)
	2087m	2086		1996s (A_1)
	2050vs	2049		
	1999s	1998		
$\delta(\text{BOH})$	1258s		1150–1180	
$\delta(\text{ReOH})$	1208m			
$\nu(^{11}\text{B}-\text{F})$	1082s	1084		
	968s	992	1000 sehr breit	
$\nu(^{10}\text{B}-\text{F})$	1128m	1128	(H-Brücken)	
	1000m	1027		
$\nu(\text{B}-\text{F})$	774m/w	749	767	

TABELLE 4

NMR-DATEN VON $(OC)_5ReOHBf_3$

(Lösungsmittel: Aceton- d_6 , wenn nichts anderes angegeben. Konzentration: 0.1 bis 0.3 molar. Standards: ^{19}F -NMR $CFCl_3$ extern, ^{11}B -NMR $BF_3 \cdot OEt_2$ extern, 1H -NMR TMS intern. δ in ppm, J in Hz. Signale bei tiefer Frequenz mit negativem Vorzeichen.)

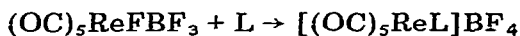
	$(OC)_5ReOHBf_3$	$(OC)_5ReOBF_3^- (?)$	$NaBF_3OH$ [15] in H_2O
^{19}F -NMR			
$\delta(^{19}F)$	-148.54	-148.64	-22.95 ^{a, b}
$J(^{19}F-^{11}B)$	7.0	7.0	14.4
$J(^{19}F-^1H)$	3.6		
^{11}B -NMR			
$\delta(^{11}B)$	4.81		
$J(^{11}B-^{19}F)$	7.1		
$J(^{11}B-^1H)$	0.9		
1H -NMR			
$\delta(^1H)$	5.28		
	3.72 in CD_3CN		
$J(^1H-^{19}F)$	3.5		
$J(^1H-^{11}B)$	1		

^a C_6F_6 als Standard, Signale bei tiefer Frequenz mit positiven Vorzeichen. ^b $\delta(C_6F_6) -163$ ppm gegen $CFCl_3$ als Standard.

tonierung entstehen kann, stammen (siehe Tabelle 4). Im ^{11}B -NMR Spektrum dagegen tritt bei Protonenkopplung nur ein 1/3/3/1 Quartett auf, welches im protonengekoppelten Spektrum nochmals in Dubletts ($^2J(^{11}B-^1H)$ 0.9 Hz) aufspaltet. BF_4^- konnte nicht entdeckt werden. III liefert im 1H -NMR Spektrum bei δ 5.28 ppm (in Aceton- d_6) ein Multiplett, welches bei Zugabe von Wasser nach höheren Frequenzen wandert (H-Brücken).

Für die Koordination des $HOBF_3^-$ -Ions an das zentrale Re-Atom in III über das Sauerstoff- und nicht über das Fluoratom spricht folgendes: 1. Die Gruppierung $M-FBF_3$ ist äusserst hydrolyseempfindlich, III dagegen reagiert nicht mit Wasserdampf. 2. $(OC)_5ReFBF_3$ reagiert in Aceton zu dem Komplex $[(OC)_5Re(O=C(CH_3)_2)]BF_4$, der durch Abziehen des überschüssigen Acetons isoliert werden kann. $(OC)_5ReOHBf_3$ wird nach Lösen in Aceton unverändert wiedergewonnen.

Analog zu der Hexafluoroarsenatverbindung $(OC)_5ReFAsF_5$ [2] setzt sich I mit verschiedenen σ - und π -Donoren L zu den Salzen $[(OC)_5ReL]BF_4$ um:



Einige dieser Verbindungen wurden bereits früher, z.T. mit anderen Anionen und auf anderem Wege erhalten ($L = (CH_3)_2CO$ [2], CH_3CN [8], C_2H_4 [9], CO [10]). Die Bildung der kationischen Olefinkomplexe aus I und dem Olefin erfolgt bei 1 bar Druck und Raumtemperatur. Die Ethen- und Propenkomplexe lassen sich besonders vorteilhaft direkt aus $(OC)_5ReCH_3$ und Ph_3CBF_4 in Gegenwart des Alkens (1 bar) in CH_2Cl_2 ohne Isolierung von I gewinnen. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu der für I. Kationische Olefinkomplexe sind wegen

ihrer Reaktivität gegenüber Nucleophilen von Interesse. $[(OC)_5ReC_2H_4]BF_4$ reagiert mit $[(OC)_5Re]Na$ bei $-50^\circ C$ zur Ethylen-verbrückten Verbindung [11].
 $[(OC)_5ReC_2H_4]BF_4 + Na[Re(CO)_5] \rightarrow (OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5 + NaBF_4$

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin—Elmer 325 Infrarot Gitterspektrophotometer. Zur Aufnahme von IR-Spektren wurden z.T. AgCl-Platten bzw. AgCl-Küvetten verwendet. NMR-Spektren: Varian FT80A. Elementaranalysen: Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München und von Dr. F. Pascher, mikroanalytisches Laboratorium Bonn, ausgeführt.

Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium(I)

(a) Aus $H_3CRe(CO)_5$. $(OC)_5ReCH_3$ und Ph_3CBF_4 (Molverhältnis 1/1) werden etwa 2 Tage unter trockenem Argon in wasserfreiem CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur gerührt. Der ausfallende gelbe Niederschlag wird viermal mit wenig CH_2Cl_2 , danach mehrmals mit wasserfreiem Pentan gewaschen, abzentrifugiert und die Flüssigkeit dekantiert. Das farblose I wird danach am Hochvakuum getrocknet. Bei allen Arbeiten muss auf Wasserausschluss geachtet werden. Ausbeute 90—95%. (Gef.: C, 14.17; H, 0.07. $C_5BF_4O_5Re$ ber.: C, 14.54%.)

(b) Aus $HRe(CO)_5$. Zu einer Lösung von 540 mg (1.65 mmol) $HRe(CO)_5$ in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei $-40^\circ C$ unter Rühren 530 mg (1.61 mmol) festes Ph_3CBF_4 . Es fällt ein feiner, gelber Niederschlag von I aus. Man versetzt mit 10 ml n-Pentan von $-30^\circ C$, zentrifugiert und dekantiert die Lösung. Der Niederschlag wird 3 mal mit je 10 ml n-Pentan von $-30^\circ C$ gewaschen und am Hochvakuum 2 Stdn. bei $-20^\circ C$ getrocknet. Ausbeute 660 mg (99%). Zers. Pkt. $135-145^\circ C$. (Gef.: C, 15.44. $C_5BF_4O_5Re$ ber.: C, 14.54%.)

Mit CH_2Cl_2 kann I wirkungsvoller ausgewaschen werden als mit Pentan. Die Ausbeute wird dabei nur geringfügig herabgesetzt.

Pentacarbonyltrifluorhydroxoboratorhenium(I)

I wird etwa eine Woche lang offen an der Luft liegen gelassen oder unter Argon mit gasförmigen H_2O (bzw. D_2O) umgesetzt. Danach wird der Komplex am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute quantitativ. (Gef.: C, 14.56; H, 0.33; F, 13.8; Re, 44.0; Molmasse, 390, osmometrisch in Aceton. $C_5HBF_3O_6Re$ ber.: C, 14.61; H, 0.25; F, 13.87; Re, 45.30%; Molmasse 411.1.)

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 B. Olgemöller, L. Olgemöller und W. Beck, Chem. Ber. im Erscheinen.
- 2 M. Oltmanns und R. Mews, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 1324.

- 3 M.R. Snow und F.L. Wimmer, *Inorg. Chim. Acta*, **44** (1980) L189.
- 4 W. Beck und K. Schloter, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 1214.
- 5 K. Richter, E.O. Fischer und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, **122** (1976) 187.
- 6 M.J.R. Clark und H. Lynton, *Can. J. Chem.*, **48** (1970) 405 und dort zit. Literatur.
- 7 a R.E. Mesmer, K.M. Palen und C.F. Baes jr., *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 89.
- 7 b C.A. Wamser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73** (1951) 409.
- 7 c M. Angoletta, P.L. Bellon, M. Manassero und M. Sansoni, *Gazz. Chim. Ital.*, **107** (1977) 441.
- 8 N.G. Connelly und L.F. Dahl, *Chem. Commun.*, (1970) 880.
- 9 E.O. Fischer und K. Öfele, zitiert in M. Herberhold (Hsrg.), *Metal π -complexes*, Vol. II, S-70, Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 1972; A.M. Brodie, G. Hulley, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, **24** (1970) 201.
- 10 W. Hieber und Th. Kruck, *Angew. Chem.*, **73** (1961) 580.
- 11 W. Beck und B. Olgemöller, *J. Organometal. Chem.*, **127** (1977) C45; B. Olgemöller und W. Beck, *Chem. Ber. im Druck*.
- 12 L. Kolditz und C.S. Lung, *Z. Chem.*, **7** (1967) 469.
- 13 M.V. Aknmanova und G.E. Kurilchikova, *Opt. Spectrosc.*, **8** (1960) 264.
- 14 J.B. Bates, J.P. Young, M.M. Murray, K.W. Kohn und G.E. Boyd, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34** (1972) 2721.
- 15 R.E. Mesmer und A.C. Rutenberg, *Inorg. Chem.*, **12** (1973) 699.