

Preliminary communication

**Gezielte Synthese von Kohlenwasserstoff-verbrückten
 Komplexen. Nucleophile Addition von Pentacarbonylrhenat
 und -manganat an π -gebundene Dien-, Cyclodien-,
 Trimethylenmethan-, Cycloheptatrienyl- und Alkin-Liganden**

Hans-Joachim Müller und Wolfgang Beck *

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

(Eingegangen den 5. Juni 1987)

Abstract

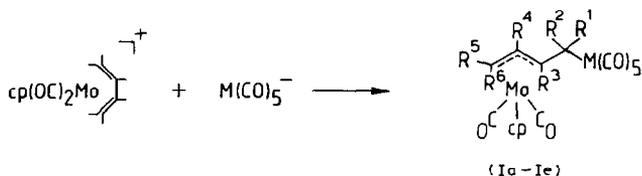
Pentacarbonyl-rhenate and -manganate react with the cationic complexes $[\text{cpMo}(\text{CO})_2(\text{diene})]^+$, $[\text{cpMo}(\text{CO})_2(\text{cyclopentadiene})]^+$, $[\text{cpMo}(\text{CO})_2(\text{cyclohexadiene})]^+$, $[\text{cpMo}(\text{CO})_2(\text{trimethylenemethane})]^+$, $[(\text{OC})_3\text{Mo}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]^+$, $[\text{cp}(\text{OC})\text{-}(\text{Ph}_3\text{P})\text{Mo}(\text{alkyne})]^+$ to give the corresponding heteronuclear hydrocarbon-bridged complexes.

Durch Addition von metallorganischen Nucleophilen (z.B. $\text{Re}(\text{CO})_5^-$) an koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe in kationischen Komplexen sind verschiedenartige Kohlenwasserstoff-verbrückte Komplexe zugänglich [1–4]. Auf diese Weise konnten wir Ethylen- [1], 2-Buten- [2], $\eta^1 : \eta^2$ -Allyl- [3] sowie Acetylen-verbrückte [4] Komplexe (letztere in Form von Dimetalltetrahedranen) erhalten. Angelici et al. berichteten kürzlich über die Addition von $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ an den Cycloheptatrien-Liganden in $[(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Mn}(\text{CO})_3]^+\text{BF}_4^-$, die ebenfalls zu einem σ, π -verbrückten Heterodimetall-Komplex führte [5].

In Fortführung unserer Arbeiten beschreiben wir nun weitere Beispiele zur Addition von Carbonylmetallaten an offene und cyclische π -gebundene Kohlenwasserstoff-Liganden, die in den meisten Fällen zu Produkten führt, wie sie aufgrund der bekannten [6 *] und zusammenfassend diskutierten [7] Reaktionen mit organischen Nucleophilen zu erwarten waren. So bilden sich bei der Umsetzung von kationischen $[\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}(\text{dien})]^+$ Komplexen mit Pentacarbonylmetallat(–I) ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) (THF, 20 °C, 2 h, Ausbeuten zwischen 20 und 62%) durch terminalen Angriff am Dien-Liganden die gelben $\mu\text{-}(\eta^1 : \eta^3\text{-C}_4\text{H}_4\text{R}_2)$ Komplexe I [8 *]. Homo-

* Literaturnummern mit einem Sternchen deuten eine Bemerkung in der Literaturliste an.

metallische $(OC)_4M-\mu(\eta^1:\eta^3-C_4H_6)M(CO)_5$ Komplexe wurden photochemisch aus $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Re$) und Butadien synthetisiert [9].



(Ia: $R^1-R^6 = H, M = Re$;

Ib: $R^1-R^6 = H, M = Mn$;

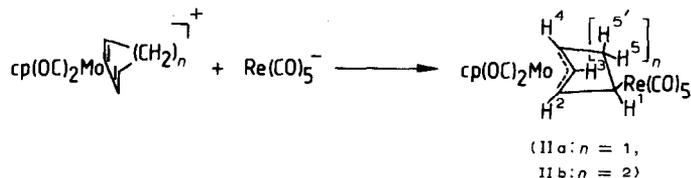
Ic: $R^1-R^5 = H, R^6 = Me, M = Re$;

Id: $R^1, R^2, R^4, R^5, R^6 = H, R^3 = Me; M = Re$;

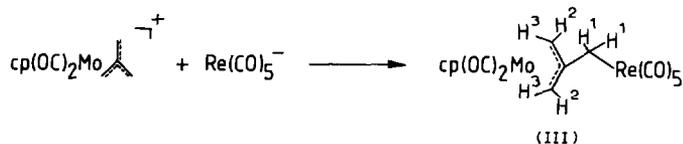
Ie: $R^1, R^2, R^5, R^6 = H; R^3, R^4 = Me; M = Re$)

Während bei den entsprechenden Molybdän-Komplexen mit organisch substituierten Allylfragmenten in den meisten Fällen ein Gleichgewicht zwischen Komplexen mit *endo*- und *exo*-Stellung des Allyl-Liganden gefunden wird [10], entsteht hier, wohl aus sterischen Gründen, jeweils nur das *exo*-Isomer I. Dies konnte für Ic durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden [11 *]. Für Ia konnte 1H -NMR spektroskopisch zwischen -50 und $+50$ °C keine Isomerisierung beobachtet werden.

Ganz analog addiert sich $Re(CO)_5^-$ an die cyclischen Diensysteme in $[(\eta^4\text{-Cyclohexadien})Mo(CO)_2cp]^+$ und $[(\eta^4\text{-Cyclopentadien})Mo(CO)_2cp]^+$ unter Bildung der in Lösung gegenüber I wesentlich instabileren Komplexe II [12 *].



Ein weiteres Beispiel für diesen Reaktionstyp fanden wir bei der Umsetzung des kationischen Trimethylenmethan-Komplexes $[cpMo(CO)_2(\eta^4-C_4H_6)]^+$ mit $Re(CO)_5^-$, die zu III [13 *] führte.

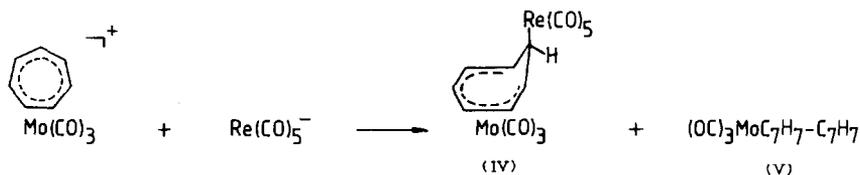


Das 1H -NMR-Spektrum von III zeigt die Äquivalenz der beiden CH_2 -Gruppen des Allylsystems entsprechend C_s -Symmetrie des Moleküls. Ein Diplatin-Komplex mit analoger $\eta^1:\eta^3$ -Trimethylenmethan-Brücke wurde kürzlich auf anderem Weg erhalten [14].

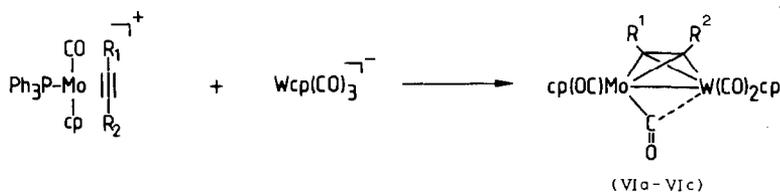
Bereits früher [1] untersuchten wir die Reaktion von $[\eta^7-C_7H_7M(CO_3)]^+$ ($M = Cr, Mo, W$) mit $Mn(CO)_5^-$ und $cpW(CO)_3^-$. Dabei wurden als Hauptprodukt die zweikernigen Komplexe $(OC)_3M(C_7H_7-C_7H_7)M(CO)_3$ gefunden.

Bei der entsprechenden Umsetzung mit $Re(CO)_5^-$ wird IV [15 *] als Produkt der nucleophilen Addition isoliert. Dies lässt sich auf die Stabilität der sich bildenden

Re-C- σ -Bindung [16] und auf die vergleichsweise hohe Nucleophilie des Carbonylrhenats [17] zurückführen. Daneben entstehen $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und V [18 *] als Produkte einer Elektronenübertragung vom Rhenium zum Molybdän Komplex. V wurde auf anderem Weg schon früher erhalten [19].



Wie bereits berichtet [4] lassen sich Dimetalltetrahedrane gezielt durch nucleophile Addition an kationische Alkinkomplexe synthetisieren. Ein weiteres Beispiel ist die Reaktion von $[\text{cp}(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Mo}(\text{R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2)]^+$ mit $[\text{Wcp}(\text{CO})_3]^-$, die unter Phosphan-Eliminierung die Heterodimetalltetrahedrane VIa, VIb, VIc liefert.



(VIa: $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$;
 VIb: $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$;
 VIc: $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$)

Analog wie die Dimetalltetrahedrane von Molybdän [20] und Wolfram [21] enthalten die Komplexe VI [22 *] einen "semiverbrückenden" CO-Liganden ($\nu(\text{CO})$ 1827 cm^{-1}). In einer Lösung von VIc in CD_2Cl_2 lässt sich nach 24 h freies Butin nachweisen. Da die cp-Liganden im Produkt weiterhin im Verhältnis 1/1 vorliegen, erscheint die Bildung des analytisch allerdings noch nicht bestätigten Komplexes $\text{cp}(\text{OC})_2\text{Mo}\equiv\text{W}(\text{CO})_2\text{cp}$ wahrscheinlich.

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für grosszügige Förderung.

Literatur

- 1 W. Beck und B. Olgemöller, J. Organomet. Chem., 127 (1977) C45; B. Olgemöller und W. Beck, Chem. Ber., 114 (1981) 867; K. Raab, U. Nagel und W. Beck, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1466.
- 2 W. Beck, K. Raab, U. Nagel und W. Sacher, Angew. Chem., 97 (1985) 498; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 24 (1985) 505.
- 3 H.-J. Müller, U. Nagel und W. Beck, Organometallics, 6 (1987) 193.
- 4 W. Beck, H.-J. Müller und U. Nagel, Angew. Chem., 98 (1986) 739; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 25 (1986) 734.
- 5 R.C. Bush, R.A. Jacobson und R.J. Angelici, J. Organomet. Chem., 323 (1987) C25.
- 6 Nucleophile Addition an (a) Dien-Liganden: A.J. Pearson und Md.N.I. Khan, J. Org. Chem., 50 (1985) 5276; (b) Trimethylenmethan-Liganden: St.R. Allen, St.G. Barnes, M. Green, G. Moran, L. Trollope, N.W. Murrall, A.J. Welch und D.M. Sharaiha, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1984) 1157; (c) Tropylium-Liganden: J.D. Munro und P.L. Pauson, J. Chem. Soc., (1961) 3475, 3479.

- 7 S.G. Davies, M.L.H. Green und D.M.P. Mingos, *Tetrahedron*, 34 (1978) 3047; S.G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1982; L.A.P. Kane-Maguire, E.D. Honig und D.A. Sweigart, *Chem. Rev.*, 84 (1984) 525.
- 8 Spektroskopische Daten von Id; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 0.69 (d(br), H(1)), 1.43 (dd, H(5)), 1.75 (d, H(2)), 2.03 (s, Me(R3), 3H), 2.63 (dd, H(6)), 3.98 (dd(br), H(4)), 5.22 (s, cp, 5H); Kopplungskonstanten: $J_{1-2} = 11.10$ Hz, $J_{1-4} = 0.70$ Hz, $J_{4-5} = 10.37$ Hz, $J_{4-6} = 7.08$ Hz, $J_{5-6} = 3.18$ Hz; IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2126(m), 2085(vw), 2045(vw,sh), 2012(vs), 1982(s), 1922(s), 1838(s) cm^{-1} . Für alle beschriebenen Komplexe wurden befriedigende Elementaranalysen erhalten.
- 9 E. Guggolz, F. Oberdorfer und M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1060; C.G. Kreiter und W. Lipps, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 191; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 201; C.G. Kreiter in *Advances in Organometallics Chemistry*, Vol. 26, Academic Press, Orlando, 1986.
- 10 J.W. Faller, C.-C. Chen, M.J. Mattina und A. Jakubowski, *J. Organomet. Chem.*, 52 (1973) 361; R.G. Hayter, *ibid.*, 13 (1968) P1.
- 11 Röntgenstrukturanalyse von Ic: M. Steimann, W. Beck und H.-J. Müller, unveröffentlicht.
- 12 Spektroskopische Daten von Iib, $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ (ppm) 2.33(m, H(5')_{exo}), 2.54(dd, H(5)_{endo}), 2.59(dd, H(1)), 3.42 (td, H(4)), 3.62(tbr, H(3)), 4.64(s, cp, 5H), 4.72(dd, H(2)); Kopplungs-Konstanten: $J_{1-2} \approx 1.9$ Hz, $J_{2-3} \approx 3.7$ Hz, $J_{3-4} \approx 3.4$ Hz, $J_{4-5\text{exo}} \approx 3.9$ Hz, $J_{4-5\text{endo}} \approx 3.2$ Hz, $J_{5\text{endo}-5\text{exo}} \approx 4$ Hz. IR(CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2132(vw), 2128(m), 2101(vw), 2083(vw), 2071 (vw), 2044(w,sh), 2012(vs), 1952(s), 1917(s), 1857(s) cm^{-1} .
- 13 Spektroskopische Daten von III; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ (ppm) 1.64 (s, H(1), 2H), 1.92(s, H(3), 2H), 2.83(s, H(2), 2H), 5.21 (s, cp, 5H); IR(CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2128(m), 2071(w), 2045(vw), 2013 (vs), 1983(s), 1941(s), 1858(s) cm^{-1} .
- 14 R.D.W. Kemmitt und A.W.G. Platt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1603.
- 15 Spektroskopische Daten von IV: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ (ppm) 1.03(m), 1.56(m,br), 3.67(m), 4.05(m,br), 4.30(m), 4.98(m,br), 6.02(m). Die gefundenen 8 Signalgruppen deuten auf ein Durchschwingen des CHM-Ringgliedes in Lösung hin. IR(CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2126(m), 2102(vw), 2080(vw,sh), 2071(w), 2045(m), 2015(s), 1972(s), 1903(s), 1829(m) cm^{-1} .
- 16 D. Lalage, S. Brown, J.M. Connor und H.A. Skinner, *J. Organomet. Chem.*, 81 (1974) 403; P.I. Hendra und M.M. Qurashi, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2963.
- 17 R.E. Dessy, R.L. Pohl und R.B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5121.
- 18 Röntgenstrukturanalyse von V: M. Steimann, W. Beck und H.-J. Müller, unveröffentlicht.
- 19 E.W. Abel, M.A. Bennett, R. Burton und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 4559.
- 20 W.I. Bailey, Jr., D.M. Collins und F.A. Cotton, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) C53.
- 21 D.S. Ginley, C.R. Bock und M.S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 41.
- 22 Spektroskopische Daten von VIa; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ (ppm) 2.78 (s, Me, 3H), 5.26(s, cp, 5H), 5.37(s, cp, 5H), 7.19(m, Ph, 5H); IR(CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 1982(m), 1913(s), 1827(m) cm^{-1} .