

*Journal of Organometallic Chemistry*, 424 (1992) 163–172  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne

JOM 22276

## Photochemische Reaktion von Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)wolfram und Dekacarbonyldirhenium

Cornelius G. Kreiter \*, Sabine Schufft und Gert Heckmann

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße,  
W-6750 Kaiserslautern (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. August 1991)

### Abstract

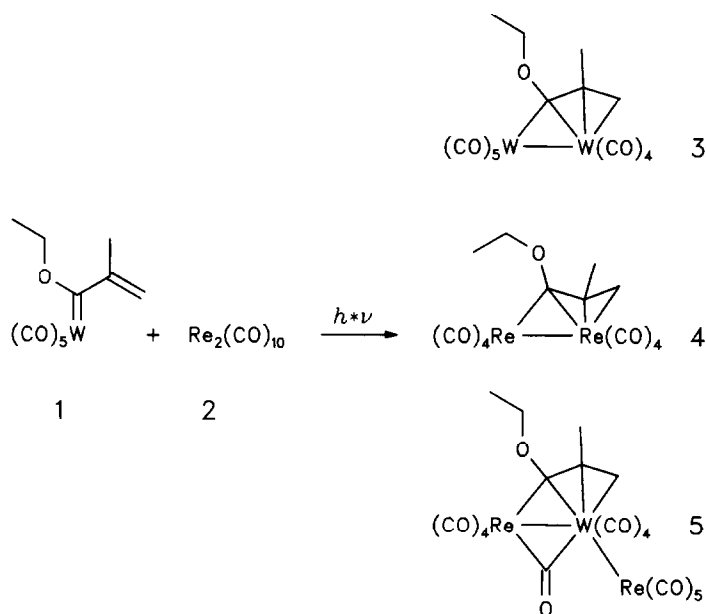
Upon UV irradiation at 223 K pentacarbonyl(1-ethoxy-2-methyl-2-propenylidene)tungsten (1) and decacarbonyl-dirhenium (2) yield enneacarbonyl( $\mu$ - $\eta^1$ <sup>3</sup>-1-ethoxy-2-methyl-2-propenylidene)ditungsten (3), octacarbonyl( $\mu$ - $\eta^1$ <sup>3</sup>-1-ethoxy-2-methyl-2-propenylidene)dirhenium (4) and tridecacarbonyl- $\mu$ - $\eta^1$ <sup>3</sup>-1-ethoxy-2-methyl-2-propenylidene)dirhenium-tungsten (5). The molecular structure of the hetero-trinuclear compound 5 was determined by X-ray structure analysis. The three metal centers form a bent Re-W-Re spine. One of the Re-W bonds is bridged by a carbonyl and the  $\eta^1$ <sup>3</sup>-1-ethoxy-2-methyl-2-propenylidene ligand.

### Zusammenfassung

Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)wolfram (1) und Dekacarbonyl-dirhenium (2) ergeben bei UV-Bestrahlung Enneacarbonyl( $\mu$ - $\eta^1$ <sup>3</sup>-1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)diwolfram (3), Octacarbonyl( $\mu$ - $\eta^1$ <sup>3</sup>-1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)dirhenium (4) und Tridecacarbonyl- $\mu$ - $\eta^1$ <sup>3</sup>-1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)dirhenium-wolfram (5). Die Molekülstruktur des heterotrinnuklearen Komplexes 5 wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestimmt. Die drei Metall-Zentren bilden ein gewinkeltes Re-W-Re-Gerüst. Eine der Re-W-Bindungen ist durch eine Carbonylgruppe und den  $\eta^1$ <sup>3</sup>-1-Ethoxy-2-methyl-2-propenyliden-Ligand verbrückt.

### Einführung

Alkenyliden-wolfram-Komplexe bilden mit photochemisch oder thermisch erzeugten koordinativ und elektronisch ungesättigten Komplexfragmenten zweikernige Verbindungen mit verbrückenden Alkenyliden-Liganden [1–4]. In diesen Verbindungen fungieren die Alkenyliden-wolfram-Komplexe formal als 4-Elektronen-Donoren gegenüber 14-Elektronen-Fragmenten wie  $\{W(CO)_4\}$  [1–4] oder  $\{Fe(CO)_3\}$  [5] und können daher mit 1,3-Butadien, das ebenfalls häufig als 4-Elektronen-Donor-Ligand an solche Fragmente koordiniert wird, verglichen werden. Beim Studium der Photoreaktion von Dekacarbonyldirhenium (2) mit



Schema 1

1,3-Butadien wurde als Hauptprodukt  $\mu\text{-}\eta^1\text{-}^2\text{-}1,3\text{-Butadien-1-yl-octacarbonyl-}\mu\text{-hydrido-dirhenium}$  gefunden. Daneben werden unter anderem  $\eta^4\text{-Butadien-octacarbonyl-dirhenium}$  und  $\text{Octacarbonyl-}\mu\text{-}\eta^3\text{-}^3\text{-}2,7\text{-octadien-1,6-diyldirhenium}$  gebildet [6]. Es erschien nun reizvoll, zu prüfen, ob  $\text{Pentacarbonyl}(1\text{-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden})\text{wolfram}$  (**1**) photochemisch mit **2** auf ähnliche Weise reagiert. Über die Ergebnisse dieser Untersuchung soll im folgenden berichtet werden.

### Präparative Ergebnisse

Die UV-Bestrahlung einer Lösung von **1** und **2** in n-Pentan liefert ein Reaktionsgemisch, aus dem durch Chromatographie an Kieselgel die beiden Ausgangsverbindungen **1** und **2**, Hexacarbonylwolfram, Enneacarbonyl( $\mu\text{-}\eta^1\text{-}^3\text{-}1\text{-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden}$ )diwolfram (**3**) und ein Gemisch aus **3**, Oktacarbonyl( $\mu\text{-}\eta^1\text{-}^3\text{-}1\text{-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden}$ )dirhenium (**4**) und Tridecacarbonyl( $\mu\text{-}\eta^1\text{-}^3\text{-}1\text{-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden}$ )dirhenium-wolfram (**5**) erhalten werden. Die weitere Auftrennung des Gemisches der Komplexe **3**, **4** und **5** gelingt durch HPL-Chromatographie. Nach Umkristallisation der Fraktionen aus n-Pentan bei 243 K werden **3–5** kristallin in geringen Ausbeuten isoliert. **3** bildet schwarze, **4** hellrote und **5** orange Kristalle.

### NMR-Spektren

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **3**, **4** und **5** enthalten je fünf Signale mit korrespondierenden Aufspaltungsmustern (Tab. 1). Es handelt sich um ein AB-System und zwei Doppelquartetts sowie ein Singulett und ein Triplett, letztere jeweils mit den relativen Intensitäten 3. Die Zuordnung zu einem i-Propenyl- und

Tabelle 1

<sup>1</sup>H-NMR-chemische Verschiebungen der Komplexe 1, 3, 4 und 5 (δ (ppm)) bez. auf Lösungsmittel, Signalformen (1. Zeile); Kopplungskonstanten (Hz) (2. und 3. Zeile)

Komplex	CH <sub>2</sub> =CCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
1 <sup>a</sup>	5.44 dq 1.0	5.40 dq 1.4	1.89 dd	4.91 q	1.62 t
		0.8			7.1
3 <sup>b</sup>	3.18 d 2.0	2.05 d	1.97 s 3.9 <sup>c</sup>	4.18 dq 9.3	3.82 dq 7.0
					7.0
4 <sup>b</sup>	2.54 d 1.5	2.02 d	1.96 s	3.90 dq 9.3	3.82 dq 7.0
					7.0
5 <sup>b</sup>	2.58 d 4.4	1.91 d	2.18 s 4.5 <sup>c</sup>	4.27 dq 8.9	4.00 dq 6.9
					6.9

<sup>a</sup> Methylenechlorid-d<sub>2</sub> <sup>b</sup> Benzol-d<sub>6</sub> <sup>c</sup> J(<sup>183</sup>W-<sup>1</sup>H)

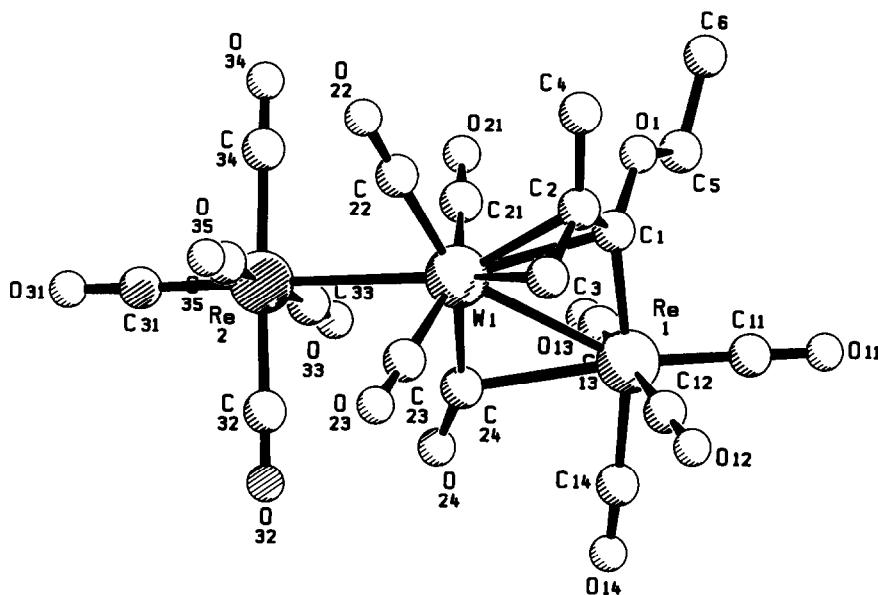


Fig. 1. SCHAKAL-Projektion von Tridecacarbonyl- $\mu$ - $\eta^{13}$ -1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)dirhenium-wolfram (5) etwa senkrecht zur Re(1)-W(1)-C(1)-Ebene

einem Ethylrest liegt auf der Hand. Die starke Hochfeldverschiebung des olefinischen AB-Systems im Vergleich zur Ausgangsverbindung 1 beweist die  $\pi$ -Bindung der *i*-Propenyl-Gruppe. Die magnetische Inäquivalenz der Methylenprotonen der Ethoxygruppen zeigt die Chiralität der drei Komplexe an. Alle drei Komplexe enthalten somit 1-Ethoxy-2-methyl-2-propenyliden-Liganden.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 5 wurde bei 283 und bei 203 K aufgenommen. Bei 283 K werden sieben Carbonyl-Signale erhalten. Zwei dieser Signale entsprechen je vier CO-Liganden. Eines davon weist <sup>183</sup>W-Satelliten auf und ist somit den

CO-Liganden am Wolfram zuzuordnen. Beim Abkühlen auf 203 K erfährt nur dieses Signal eine starke Verbreiterung. Wegen der schlechten Löslichkeit bei tiefen Temperaturen konnte das Tieftemperatur-Grenzspektrum nicht erreicht werden. Bei  $\delta$  199.70 und 97.45 ppm werden Singulets quartärer C-Atome beobachtet. Die übrigen vier Signale sind aufgrund ihrer Multiplizität und der Größe der Kopplungskonstanten den protonen tragenden C-Atomen der *i*-Propenyl- und Ethoxy-Gruppe zuzuordnen.

### Röntgenstrukturanalyse von 5

Tridecacarbonyl- $\mu$ - $\eta^1$ - $\eta^3$ -1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)dirhenium-wolfram (5) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Ortskoordinaten sind in Tab. 2, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 3, die Molekülstruktur in

Tabelle 2

Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren der Atome von Tridecacarbonyl- $\mu$ - $\eta^1$ - $\eta^3$ -1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)dirhenium-wolfram (5)

Atom	x	y	z	$B_{eq}$
Re(1)	0.1396(1)	0.8818(1)	0.1088(1)	34(1)
Re(2)	0.6410(1)	0.9701(1)	0.3588(1)	43(1)
W(1)	0.4183(1)	0.8506(1)	0.2471(1)	29(1)
O(1)	0.4226(8)	0.7768(5)	0.0690(4)	39(4)
C(1)	0.3249(12)	0.7903(7)	0.1180(6)	37(6)
C(2)	0.3635(13)	0.7299(7)	0.1759(6)	37(6)
C(3)	0.2780(14)	0.7285(7)	0.2366(7)	43(7)
C(4)	0.4869(14)	0.6615(8)	0.1728(8)	53(7)
C(5)	0.4127(14)	0.8245(8)	0.0009(6)	43(7)
C(6)	0.5277(15)	0.7839(9)	-0.0403(7)	54(8)
O(11)	-0.0413(11)	0.8367(7)	-0.0498(6)	70(6)
O(12)	-0.1128(11)	0.7671(7)	0.1560(7)	95(8)
O(13)	0.3187(11)	1.0223(6)	0.0455(6)	67(6)
O(14)	-0.0906(11)	1.0224(6)	0.1289(6)	72(6)
C(11)	0.0280(13)	0.8539(8)	0.0101(7)	47(7)
C(12)	-0.0125(15)	0.8049(8)	0.1428(8)	55(8)
C(13)	0.2630(13)	0.9677(7)	0.0689(7)	37(6)
C(14)	-0.0109(13)	0.9705(8)	0.1206(8)	48(7)
O(21)	0.6490(10)	0.9201(7)	0.1468(5)	73(6)
O(22)	0.7133(11)	0.7426(6)	0.3268(5)	69(6)
O(23)	0.2701(12)	0.8313(6)	0.3911(5)	75(7)
O(24)	0.2367(11)	1.0202(5)	0.2411(5)	65(6)
C(21)	0.5617(14)	0.8986(9)	0.1813(7)	49(7)
C(22)	0.6063(13)	0.7825(8)	0.2978(7)	46(7)
C(23)	0.3219(14)	0.8392(7)	0.3396(7)	45(7)
C(24)	0.2807(14)	0.9544(8)	0.2305(7)	45(7)
O(31)	0.8560(16)	1.0820(8)	0.4740(6)	111(9)
O(32)	0.3341(14)	1.0280(7)	0.4105(6)	88(8)
O(33)	0.5755(15)	1.1002(8)	0.2313(6)	97(8)
O(34)	0.9394(12)	0.9057(9)	0.3037(7)	95(8)
O(35)	0.6653(15)	0.8312(7)	0.4815(6)	39(6)
C(31)	0.7747(21)	1.0423(10)	0.4302(7)	75(10)
C(32)	0.4435(19)	1.0094(10)	0.3902(8)	68(9)
C(33)	0.6021(18)	1.0523(9)	0.2762(8)	58(8)
C(34)	0.8370(17)	0.9244(10)	0.3249(7)	63(9)
C(35)	0.6612(15)	0.8759(9)	0.4396(8)	58(8)

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von Tridecacarbonyl- $\mu$ - $\eta^3$ -1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)dirhenium-wolfram (5)

Re(1)–W(1)	310.5(1)	C(1)–C(2)	142.1(16)
Re(1)–C(1)	214.7(11)	C(2)–C(3)	145.4(15)
Re(1)–C(11)	189.4(13)	C(2)–C(4)	153.8(15)
Re(1)–C(12)	199.4(12)	C(5)–C(6)	151.1(15)
Re(1)–C(13)	197.7(12)	C(1)–O(1)	136.8(12)
Re(1)–C(14)	197.0(13)	C(5)–O(1)	144.6(13)
Re(1)–C(24)	256.2(12)	C(11)–O(11)	115.4(14)
W(1)–Re(2)	312.9(1)	C(12)–O(12)	112.2(13)
W(1)–C(1)	250.5(11)	C(13)–O(13)	113.0(13)
W(1)–C(2)	233.2(11)	C(14)–O(14)	111.2(14)
W(1)–C(21)	204.6(12)	C(21)–O(21)	113.0(13)
W(1)–C(22)	199.9(12)	C(22)–O(22)	115.0(13)
W(1)–C(23)	203.9(12)	C(23)–O(23)	112.9(13)
W(1)–C(24)	203.4(12)	C(24)–O(24)	115.9(14)
W(1)–C(3)	229.6(11)	C(31)–O(31)	113.5(16)
Re(2)–C(31)	192.6(15)	C(32)–O(32)	111.9(16)
Re(2)–C(32)	200.4(15)	C(33)–O(33)	111.2(16)
Re(2)–C(33)	197.9(14)	C(34)–O(34)	107.6(15)
Re(2)–C(34)	204.7(15)	C(35)–O(35)	104.5(17)
Re(2)–C(35)	209.7(17)		
W(1)–Re(1)–C(1)	53.3(3)	C(21)–W(1)–C(22)	87.3(5)
W(1)–Re(1)–C(11)	150.1(4)	C(21)–W(1)–C(23)	157.0(5)
W(1)–Re(1)–C(12)	94.9(4)	C(21)–W(1)–C(24)	90.2(5)
W(1)–Re(1)–C(13)	92.0(3)	C(22)–W(1)–C(23)	90.0(5)
W(1)–Re(1)–C(14)	115.8(4)	C(22)–W(1)–C(24)	154.6(5)
W(1)–Re(1)–C(24)	40.7(3)	C(23)–W(1)–C(24)	82.5(5)
C(1)–Re(1)–C(11)	96.9(5)	W(1)–Re(2)–C(31)	178.0(4)
C(1)–Re(1)–C(12)	93.9(5)	W(1)–Re(2)–C(32)	87.1(5)
C(1)–Re(1)–C(13)	93.8(4)	W(1)–Re(2)–C(33)	86.8(4)
C(1)–Re(1)–C(14)	169.0(5)	W(1)–Re(2)–C(34)	90.3(4)
C(1)–Re(1)–C(24)	92.8(4)	W(1)–Re(2)–C(35)	87.3(3)
C(11)–Re(1)–C(12)	85.3(6)	C(31)–Re(2)–C(32)	91.6(7)
C(11)–Re(1)–C(13)	91.0(5)	C(31)–Re(2)–C(33)	94.7(6)
C(11)–Re(1)–C(14)	94.1(5)	C(31)–Re(2)–C(34)	91.0(7)
C(11)–Re(1)–C(24)	166.5(5)	C(31)–Re(2)–C(35)	91.2(6)
C(12)–Re(1)–C(13)	171.8(5)	C(32)–Re(2)–C(33)	89.5(6)
C(12)–Re(1)–C(14)	86.2(5)	C(32)–Re(2)–C(34)	177.1(6)
C(12)–Re(1)–C(24)	103.5(5)	C(32)–Re(2)–C(35)	88.6(5)
C(13)–Re(1)–C(14)	86.8(5)	C(33)–Re(2)–C(34)	91.5(6)
C(13)–Re(1)–C(24)	78.9(4)	C(33)–Re(2)–C(35)	173.9(5)
C(14)–Re(1)–C(24)	76.6(5)	C(34)–Re(2)–C(35)	90.2(5)
Re(1)–W(1)–Re(2)	132.5(1)	Re(1)–C(1)–W(1)	83.3(4)
Re(1)–W(1)–C(1)	43.4(3)	Re(1)–C(1)–C(2)	125.4(8)
Re(1)–W(1)–C(2)	70.2(3)	Re(1)–C(1)–O(1)	127.3(8)
Re(1)–W(1)–C(3)	77.1(3)	Re(1)–C(24)–W(1)	84.2(4)
Re(1)–W(1)–C(21)	85.3(3)	W(1)–C(1)–C(2)	66.3(6)
Re(1)–W(1)–C(22)	149.4(3)	C(1)–C(2)–C(3)	120.0(10)
Re(1)–W(1)–C(23)	107.8(3)	C(1)–C(2)–C(4)	121.2(10)
Re(1)–W(1)–C(24)	55.2(3)	C(1)–O(1)–C(5)	123.0(9)
Re(2)–W(1)–C(1)	150.7(2)	C(2)–C(1)–O(1)	107.2(9)
Re(2)–W(1)–C(2)	153.7(3)	C(3)–C(2)–C(4)	118.8(10)
Re(2)–W(1)–C(3)	144.8(3)	C(6)–C(5)–O(1)	105.7(10)
Re(2)–W(1)–C(21)	77.7(3)	W(1)–C(1)–O(1)	123.9(7)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Re(2)–W(1)–C(22)	74.1(4)	W(1)–C(2)–C(1)	79.7(7)
Re(2)–W(1)–C(23)	79.6(3)	W(1)–C(2)–C(3)	70.4(6)
Re(2)–W(1)–C(24)	80.6(3)	W(1)–C(2)–C(4)	124.4(8)
C(1)–W(1)–C(2)	33.9(4)	W(1)–C(3)–C(2)	73.0(6)
C(1)–W(1)–C(3)	62.3(4)	Re(1)–C(11)–O(11)	179.4(11)
C(1)–W(1)–C(21)	73.0(4)	Re(1)–C(12)–O(12)	171.2(11)
C(1)–W(1)–C(22)	106.1(4)	Re(1)–C(13)–O(13)	172.2(10)
C(1)–W(1)–C(23)	129.4(4)	Re(1)–C(14)–O(14)	177.1(12)
C(1)–W(1)–C(24)	97.3(4)	Re(1)–C(24)–O(24)	117.1(9)
C(2)–W(1)–C(3)	36.6(4)	W(1)–C(21)–O(21)	174.6(12)
C(2)–W(1)–C(21)	93.8(5)	W(1)–C(22)–O(22)	179.2(12)
C(2)–W(1)–C(22)	80.8(5)	W(1)–C(23)–O(23)	178.6(11)
C(2)–W(1)–C(23)	108.3(4)	W(1)–C(24)–O(24)	158.7(11)
C(2)–W(1)–C(24)	124.6(4)	Re(2)–C(31)–O(31)	177.2(16)
C(3)–W(1)–C(21)	130.4(5)	Re(2)–C(32)–O(32)	176.3(14)
C(3)–W(1)–C(22)	85.4(5)	Re(2)–C(33)–O(33)	177.0(14)
C(3)–W(1)–C(23)	72.0(4)	Re(2)–C(34)–O(34)	174.4(15)
C(3)–W(1)–C(24)	114.9(5)	Re(2)–C(35)–O(35)	176.0(12)

Fig. 1 wiedergegeben. Da Rhenium und Wolfram aufgrund ähnlicher Elektronendichten röntgenographisch nicht eindeutig unterscheidbar sind, wurden unter Berücksichtigung der 18-Elektronen-Regel die Metalle so zugeordnet, daß koordinative Metall–Metall-Bindungen vermieden werden. Die Metallzentren bilden ein gewinkeltes Re–W–Re-Gerüst ( $132.5^\circ$ ), dessen Abstände W(1)–Re(1) 310.5(1), W(1)–Re(2) 312.9(1) pm im Bereich von Re–W-Einfachbindungen liegen [7–9]. Die Re(1)–W(1)-Bindung wird durch den 1-Ethoxy-2-methyl-2-propenyliden-Liganden und eine unsymmetrische Carbonylgruppe überbrückt.

Die Koordinationssphäre um W(1) entspricht, wenn für das Re(1) und C(1)–C(3) umfassende Rhenadien-Fragment zwei besetzte Koordinationsstellen angenommen werden, einem trigonalen Prisma mit Re(2) als Spitze einer Vierecksfläche. Abweichend von der bevorzugten Orientierung von  $\eta^4$ -Dien-Liganden in oktaedrischen  $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-dien})]$ -Komplexen [10], bei denen in der Spiegelebene des Diens die beiden zueinander *trans*-ständigen CO-Liganden liegen, ist das Rhenadien gegen die flach quadratisch pyramidale  $\text{W}(\text{CO})_4$ -Gruppe mit C(21)–W(1)–C(23)  $157.0(5)^\circ$  und C(22)–W(1)–C(24)  $154.6(5)^\circ$  um ca.  $45^\circ$  verdreht. Die CO-Liganden sind regenschirmartig auf Re(2) gerichtet. Vier der CO-Liganden am Re(2) stehen mit den CO-Liganden am W(1) auf Lücke. Re(1) und Re(2) sind in guter Näherung oktaedrisch koordiniert. An Re(1) sind vier Koordinationsstellen durch CO-Liganden, zwei cisoide Positionen durch C(1) und C(24) besetzt. Der Winkel C(13)–Re(1)–C(12)  $171.8(5)^\circ$  ist gegenüber den theoretischen Werten deutlich verringert, C(14)–Re(1)–C(11)  $94.1(5)^\circ$  etwas aufgeweitet. W(1), Re(1), C(1) und C(24) markieren ein verzerrtes Rechteck mit den Seiten W(1)–C(1) 250.5(11), Re(1)–C(1) 214.7(11), Re(1)–C(24) 256.2(12) und W(1)–C(24) 203.4(12) pm. Die Winkel an W(1)  $97.3(4)^\circ$  und Re(1)  $92.8(4)^\circ$  sind etwas aufgeweitet, die an C(1)  $83.3(4)^\circ$  und C(24)  $84.2(4)^\circ$  verkleinert. Entlang W(1)–Re(1) ist das Rechteck mit  $16.3^\circ$  gefaltet.

Die Abstände im 1-Ethoxy-2-methyl-2-propenyliden-Liganden C(1)–C(2) 142.1(16) pm, C(2)–C(3) 145.4(15) pm, sowie die Bindungslänge von Re(1)–C(1)

liegen zwischen denen von entsprechenden Einfach- und Doppelbindungen [11,12]. Da Re(1), C(1)–C(6) und O(1) eine Ebene (gewichtete Standardabweichung (gSa) 0.8 pm) aufspannen, liegt die Betrachtung dieses Molekülteils als Rhenabutadien nahe. Auch die Abstände des 1-Ethoxy-2-methyl-2-propenyliden-Liganden zum Wolfram W(1)–C(1) 250.5(11), W(1)–C(2) 233.2(11), W(1)–C(3) 229.6(11) pm unterstreichen den  $\pi$ -Charakter der Koordination, da sie länger als Wolfram–Kohlenstoff-Einfachbindungen sind [13].

## Diskussion

Bei der photochemischen Umsetzung von **1** mit **2** entstehen neben **3**, einem Derivat des röntgenstruktur-analytisch charakterisierten zweikernigen Wolframkomplexes  $[\text{W}_2(\text{CO})_9\{\mu\text{-}\eta^1\text{-}^3\text{-C}(\text{OCH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3\}]$ , der thermisch aus  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{C}\{\text{OCH}_3\}\text{CH}=\text{CHCH}_3]$  und  $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]$  gebildet wird [1,2], in geringer Menge der Dirhenium-Carben-Komplex **4** und der dreikernige Komplex **5**. Die Reaktion verläuft nur zu einem geringen Teil in die gewünschte Richtung. Neben nicht identifizierten Zersetzungsprodukten fällt Hexacarbonylwolfram in nennenswerten Mengen an. **3–5** zeigen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale des 1-Ethoxy-2-methyl-2-propenyliden-Liganden mit nach hohen Feldern verschobenen Olefin-Signalen, wodurch die Koordination der Doppelbindung bewiesen ist. In den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **3** und **5** unterstreicht die Hochfeldverschiebung des quartären C(1)-Kohlenstoffes dessen Brückenfunktion. Einkernige Vinylcarben-Komplexe besitzen für den Carbenkohlenstoff dagegen deutlich höhere chemische Verschiebungen um 310 ppm [2,4].

Die Konstitution von **4** kann aus den spektroskopischen Befunden mit ziemlicher Sicherheit gefolgert werden. An ein Oktacarbonyldirhenium-Fragment ist der 1-Ethoxy-2-methyl-2-propenyliden-Ligand verbrückend koordiniert, wobei der Carbenkohlenstoff an beide Rheniumatome, die CC-Doppelbindung nur an ein Rheniumatom gebunden ist. Die Ähnlichkeit des IR-Spektrums von **4** mit dem des strukturell charakterisierten Oktacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^1\text{-}^3\text{-}(3\text{-methyl-2-buten-1-yliden})\text{-dirhenium}$  [14] untermauert diese Vorstellung. Im Gegensatz zu den durch 2-Propen-1-yliden-Derivate verbrückten Diwolfram- [1,2] und Eisen–Wolfram-Komplexen [4], die *Z*-Konfiguration besitzen, ist die Dirhenium-Verbindung *E*-konfiguriert. Es liegt nahe, auch für **4** entsprechende Bindungsverhältnisse anzunehmen. Als Folge der  $\eta^1\text{-}^3$ -Koordination verfügen die beiden Rheniumatome über 18 und 16 Elektronen. Daher muß der Re–Re-Bindung ein koordinativer Charakter zugeschrieben werden. Die Frage, wie der Carbenligand vom Wolfram auf Rhenium übertragen wird, kann anhand der experimentellen Ergebnisse nicht beantwortet werden. Eine Entstehung von **4** aus **5** ist wegen der sehr geringen Ausbeute durchaus denkbar.

Der dreikernige Cluster **5** mit einem verbrückenden 1-Ethoxy-2-methyl-2-propenyliden-Ligand stellt einen neuen Verbindungstyp in der Reihe von kristallographisch charakterisierten W–Re-Komplexen mit verbrückenden organischen Liganden [7,8,15,16] dar. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **5** zeigt einen Austauschprozeß der vier Carbonylliganden am Wolfram an. Bei 283 K tritt neben weiteren sechs CO-Signalen ein Signal, deutlich erkennbar an den  $^{183}\text{W}$ -Satelliten, für die vier Carbonyl-Liganden am Wolfram auf, bei 203 K ist es stark verbreitert. Das Zusammenfallen der Carbonyl-Signale bei 283 K deutet auf eine gehinderte

Rotation der  $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_3\text{H}_5\}]$ -Einheit gegen den Rest des Moleküls. Hierdurch wird im zeitlichen Mittel jeder der vier CO-Liganden halbverbrückend. Diese Molekülbewegung entspricht der von  $\eta^4$ -Dien-Komplexen des Eisens [17] oder der Elemente der 6. Gruppe [10]. Eine ähnliche Ligandbewegung wurde auch bei  $[\text{W}_2(\text{CO})_9\{\eta^1\text{-}^3\text{-C}(\text{OCH}_3)\text{C}_8\text{H}_{13}\}]$  beobachtet [3].

Auch diese Bewegung in **5** ist mit der Vorstellung eines  $\pi$ -gebundenen Rhenabutadien und damit einem Re–W–Re-Gerüst im Einklang. Wird dagegen **5** ein Re–Re–W-Gerüst mit koordinativer Re–W-Bindung zugrundegelegt, müßten entweder die vier CO-Liganden der *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4$ -Gruppe oder die zu C(1) *cis*-ständigen CO-Liganden unter Einbeziehung des verbrückenden CO-Liganden die Positionen wechseln. Gleichzeitig müßte das Wolframadien starr an das  $\text{Re}_2(\text{CO})_9$ -Fragment gebunden sein, was mit den Befunden an  $[\text{W}_2(\text{CO})_9\{\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_8\text{H}_{13}\}]$  nicht zu vereinbaren ist. Wir halten daher ein Re–Re–W-Gerüst in **5** für wenig wahrscheinlich.

Aufgrund seiner Zusammensetzung sind für **5** zwei alternative Strukturen denkbar, die den Rheniumkomplexen  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\eta^4\text{-butadien})]$  bzw.  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}\eta^2\text{-}^2\text{-butadien})]$  entsprechen. In diesen würde **1** als 4- bzw. 2 + 2-Elektronen-Donor an ein oder an beide Rheniumatome gebunden sein. Es ist bemerkenswert, daß diese Art von Koordination nicht beobachtet wird.

Die Entstehung von **5** ist durch photochemische CO-Abspaltung von **1** und oxidative Addition von **2** an das entstandenen Komplexfragment möglich. Durch Abspaltung eines weiteren CO-Liganden von einem Rheniumatom und Ausbildung der 1-Ethoxy-2-methyl-2-propenyliden- und CO-Brücke resultiert schließlich **5**. Auch ein Angriff von  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Radikalen auf **1** ist bei der Bildung von **5** nicht auszuschließen. Komplex **5** ist als Derivat des hypothetischen  $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{Re}(\text{CO})_5)_2]$  anzusehen.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Freuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die mit Natrium/Benzophenon bzw. mit Phosphorpentoxid absolutierten Lösungsmittel wurden unter Stickstoff aufbewahrt. Die Ausgangsverbindung **1** wurde wie der homologe Chromkomplexes [3,18] hergestellt.

UV-Lampe: TQ 718 (Original Hanau Heraeus, Quarzlampen GmbH). Kühlbarer Photoreaktor aus Duran. NMR-Spektren: WP 200 ( $^1\text{H}$ ), AM 400 ( $^{13}\text{C}$ ), Bruker. IR-Spektren: Modelle 297 und 881 (Perkin–Elmer). Für die Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie wurde ein modular aufgebautes Gerät, bestehend aus drei Pumpen Model 303, einem Dynamic Mixer Model 811, einem Manometric Modul 803C und einem UV Detector Model 116 der Firmen Abimed/Gilson (Düsseldorf/Langenfeld) eingesetzt. Dieses Gerät ist über ein Contact Modem mit einem IBM PC AT verbunden und wird mit der Gilson 714 HPLC System Controller Software gesteuert. Die Auftrennung der Reaktionsgemische erfolgte an einer Omnifit Glassäule mit Kühlmantel, Länge 50 cm, ID 10 mm, gefüllt mit Kieselgel Polygosil 60 (25–40  $\mu$ ) (Macherey–Nagel GmbH). Elementaranalysen: Microanalyzer 240 (Perkin–Elmer).



*Photoreaktion von Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)wolfram (1) mit Dekacarbonyldirhenium (2)*

Eine Lösung von 0.81 g (1.92 mmol) Pentacarbonyl(1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)wolfram (1) und 1.00 g (1.53 mmol) Dekacarbonyldirhenium (2) in 700 ml n-Pentan wird bei 223 K 70 min unter Durchleiten von Stickstoff bestrahlt. Die UV-Bestrahlung wird beendet, wenn IR-spektroskopisch keine Vergrößerung der Produktbanden mehr zu erkennen ist. Nach Filtration der dunklen Lösung und Entfernen des Lösungsmittels wird zunächst bei 243 K an Kieselgel mit Pentan und Methylenchlorid chromatographiert. Mit reinem Pentan werden das bei der Reaktion entstandene Hexacarbonylwolfram und die beiden Ausgangsverbindungen abgetrennt. Mit Pentan/Methylenchlorid (10/1) wird Enneacarbonyl( $\mu$ - $\eta^1$ <sup>3</sup>-1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)diwolfram (3) eluiert. Anschließend werden mit Pentan/Methylenchlorid (1/1) die restlichen Zonen von der Säule gewaschen. Die Lösung wird eingengt und durch HPL-Chromatographie mit Pentan/Methylenchlorid (9/1) bei 263 K aufgetrennt. Die erhaltenen drei Fraktionen werden bei 243 K aus n-Pentan umkristallisiert.

1. *Fraktion*: Enneacarbonyl( $\mu$ - $\eta^1$ <sup>3</sup>-1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)diwolfram (3), schwarze Kristalle.

Ausbeute 51 mg (7.0% bez. auf 1). Gef.: C, 25.7; H, 1.44. C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub>W<sub>2</sub> (717.94) ber.: C, 25.10; H, 1.40%. IR (n-Hexan): 2083m, 2045s, 2001s, 1967s, 1949s, 1937sh, w, 1928s cm<sup>-1</sup>. <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 293 K): WCO 206.2 (*J*(<sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C) 133.1 Hz), 199.9 (*J*(<sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C) unbestimmt), 195.9 (*J*(<sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C) 122.5 Hz); C<sub>q</sub> 230.0 (s), 107.0 (s); OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 73.0 (t, 143 Hz), 14.5 (q, 126 Hz); CH<sub>2</sub> 63.3 (t, 162 Hz); CH<sub>3</sub> 22.8 (q, 129 Hz) ppm.

2. *Fraktion*: Oktacarbonyl( $\mu$ - $\eta^1$ <sup>3</sup>-1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)dirhenium (4), hellrote Kristalle.

Ausbeute 2 mg (0.2% bez. auf 2). Gef.: C, 24.1; H, 1.35. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>9</sub>Re<sub>2</sub> (694.63) ber.: C, 24.21; H, 1.45%. IR (n-Hexan): 2100w, 2056m, 2020w, 2000vs, 1990s, 1959w, 1947s cm<sup>-1</sup>.

3. *Fraktion*: Tridecacarbonyl- $\mu$ - $\eta^1$ <sup>3</sup>-1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)dirhenium-wolfram (5), orange Kristalle.

Ausbeute 14 mg (0.9% bez. auf 2). Gef.: C, 22.7; H, 1.10. C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>14</sub>Re<sub>2</sub>W (1018.53) ber.: C, 22.4; H, 0.99%. IR (n-Hexan): 2118m, 2080m, 2048w, 2019vs, 1998m, 1987s, 1977s, 1962s, 1952w,sh, 1811w,b cm<sup>-1</sup>. <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 283 K): WCO 214.70 (*J*(<sup>183</sup>W-<sup>13</sup>C) 119 Hz); ReCO 193.65, 191.02, 190.51, 187.89, 187.37, 182.13; C<sub>q</sub> 199.70 (s), 97.45 (s); OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 74.55 (t, 141 Hz), 16.96 (q, 127 Hz); CH<sub>2</sub> 44.12 (t, 156 Hz); CH<sub>3</sub> 24.27 (q, 129 Hz) ppm.

*Röntgenstrukturanalyse von Tridecacarbonyl- $\mu$ - $\eta^1$ <sup>3</sup>-1-ethoxy-2-methyl-2-propenyliden)dirhenium-wolfram (5)*

Die Röntgendaten von [Re<sub>2</sub>W(CO)<sub>13</sub>( $\mu$ - $\eta^1$ <sup>3</sup>-C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)] (5) wurden auf einem CAD4-VierkreisDiffraktometer (Enraf-Nonius) gesammelt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-86) und nach der Methode der kleinsten Fehler-quadrate verfeinert (SHELX-76). Die röntgenographischen Daten sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Strukturdatenlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH,

Tabelle 4

Summenformel	$C_{19}H_{10}O_{14}Re_2W$	Wellenlänge	0 71073 Å
Raumgruppe	$P2_1/n$	Absorptionskoeffizient	139 70 $cm^{-1}$
<i>a</i>	8,559(1) Å	Absorptionskorrektur	empirisch
<i>b</i>	16,170(2) Å	Maximale Transmission	0 45%
<i>c</i>	18 191(2) Å	Minimale Transmission	0 20%
$\alpha$	90 00°	Scan-Methode	$\omega$ -2/3 $\theta$ -Scan
$\beta$	102 68°	2 $\theta$ -Meßbereich	3,00 bis 50 00°
$\gamma$	90,00°	Meßgeschwindigkeit	5° $min^{-1}$
<i>V</i>	2456 2(1) Å <sup>3</sup>	gemessene Reflexe	4441
<i>Z</i>	4	beobachtete unabhängige Reflexe	3398
$M(C_{19}H_{10}O_{14}Re_2W)$	1018 53 $g\ mol^{-1}$	Ablehnungskriterium	$I_{obs} < 2\ 00\sigma(I_{obs})$
$\rho(ber)$	2 831 $g\ cm^{-3}$	Parameterzahl	325
Kristallgröße (mm)	0 8 × 0 2 × 0 2	$R = \Sigma( F_o  -  F_c ) / \Sigma F_o $	0 0350
Meßtemperatur	25°C	$R_w = [\Sigma\omega( F_o  -  F_c )^2 / \Sigma\omega F_o ^2]^{1/2}$	0 0388
Strahlung	Mo- $K_{\alpha}$	Letzter Shift/esd	0 006
		Restelektronendichte	0 96 $e\ \text{Å}^{-3}$

W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55773, der Autoren und des Zeitschriftenzititates angefordert werden.

## Dank

Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

## Literatur

- 1 A. Parlier, F Rose, M Rudler und H. Rudler, *J. Organomet Chem.*, 235 (1982) C13
- 2 A Parlier, M. Rudler, H. Rudler und J.C Daran, *J. Organomet Chem*, 323 (1987) 353
- 3 D.W Macomber, Mong Liang und R.D. Rogers, *Organometallics*, 7 (1988) 416
- 4 D.W Macomber, Mong Liang, P Madhukar und A.G. Verma, *J. Organomet Chem*, 361 (1989) 187.
- 5 C Alvarez-Toledano, A. Parlier, F Rose-Munch, H Rudler, J.C Daran, C Knobler und Y Jeannin, *J Organomet. Chem.*, 323 (1987) 371
- 6 K H Franzreb und C.G. Kreiter, *Z Naturforsch., Teil B*, 37 (1982) 1058
- 7 G.A Carriedo, J.C Jeffery und F.G.A Stone, *J Chem Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1597
- 8 J.C Jeffery, A G Orpen, F.G.A. Stone und M J Went, *J Chem Soc., Dalton Trans*, (1986) 173
- 9 J.C. Jeffery, A G Orpen, W T Robinson, F.G.A Stone und M J Went, *J Chem Soc., Chem Commun.*, (1984) 396
- 10 C G. Kreiter, *Adv Organomet Chem*, 26 (1986) 297.
- 11 G K. Yang und R G. Bergman, *Organometallics*, 4 (1985) 129.
- 12 C P Casey, C R Cyr, R L Anderson und D F. Marten, *J Am Chem Soc.*, 97 (1975) 3053
- 13 R R Schrock, A H. Liu, M B O'Regan, W C Finch und J F Payack, *Inorg Chem.*, 27 (1988) 3574.
- 14 M Green, A.G. Orpen, C.J. Schaverien und I.D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, (1983) 1399, idem, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, (1987) 1313.
- 15 W Udelhoven, D. Neugebauer und F.R. Kreissl, *J. Organomet Chem*, 217 (1981) 183
- 16 J.C. Jeffery, M.J. Parrott, U Pyell und F.G A. Stone, *J Chem Soc., Dalton Trans*, (1988) 1121
- 17 C G Kreiter, S Stuber und L Wackerle, *J Organomet Chem*, 66 (1974) C49
- 18 K H. Dotz, W Kuhn und K Ackermann, *Z. Naturforsch., Teil B*, 38 (1983) 1351