

JOM 24012PC

Preliminary Communication

Metallorganische Lewis-Säuren

LII *. Kationische Pentacarbonylcarben-Komplexe von Mangan und Rhenium, $[(OC)_5COCH_2CH_2CH_2]^+BF_4^-$ (M = Mn, Re) **

Elke Fritsch, Thomas Kerscher, Kurt Polborn
 und Wolfgang Beck

Institut für Anorganische Chemie der Ludwigs-Maximilians Universität,
 Meiserstr. 1, D-80333 München (Deutschland)

(Eingegangen den 28. Juni 1993)

Abstract

The pentacarbonyltetrafluoroborato complexes $(OC)_5MFBF_3$ react with 3-butyne-1-ol to give the cyclic oxycarbene complexes $[(OC)_5M=COCH_2CH_2CH_2]^+BF_4^-$ (1: M = Mn; 2: M = Re). The structure of 2 has been determined by X-ray diffraction.

Die Reaktion von Alkinolen mit koordinativ ungesättigten Metallkomplexen ist eine etablierte Methode zur Synthese von Oxacycloalkyliden-Komplexen [2,3]. Dötz *et al.* [4] fanden, daß derartige Komplexe mit Pentacarbonylchrom-, -wolfram und Alkinolen entstehen. Es lag nahe, auch die isoelektronischen Kationen $[M(CO)_5]^+$ (M = Mn, Re) einzusetzen.

Die hoch reaktiven Tetrafluoroborato-Komplexe $(OC)_5MFBF_3$ (M = Mn, Re) [5] setzen sich mit 3-Butin-1-ol rasch zu den gewünschten Carben-Komplexen 1 und 2 um, die den Hexacarbonylmetall-Kationen $[M(CO)_6]^+$ [6,7] an die Seite gestellt werden können.

Die IR- sowie die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von 1 und 2 (vgl. experimenteller Teil) entsprechen der Erwartung. Das charakteristische ^{13}C -NMR-Signal des Carbenkohlenstoff-Atoms von 1 und 2 ist im Vergleich zu den entsprechenden neutralen Chrom- und Wolfram-Komplexen [4] zu hohem Feld verschoben.

Die Röntgenstrukturanalyse von 2 zeigt die erwartete oktaedrische Struktur (Abb. 1). Die Re-

Carben-C-Bindung ist mit 212.5(9) pm ähnlich lang wie z.B. in $Re_2(CO)_9[=C(OMe)SiR_3]$ (209 pm) [8] und $Br(OC)_4Re=COCH_2CH_2O$ (213.5 pm) [9] und deutlich länger als die Re-CO-Abstände. Hier zeigt sich der gegenüber den CO-Liganden bekannt [2b] schwächere π -Akzeptorcharakter des Carben-Liganden. Auch der π -Charakter der C6-O6-Bindung (129.1(11) pm gegenüber O6-C9: 148.0(14) pm) wird wie z.B. bei $Cp[(Me-Bu_2)_2P](IOs=COCH_2CH_2CH_2)$ [3] gefunden.

1. Experimenteller Teil

Die Tetrafluoroborato-Komplexe $(OC)_5MFBF_3$ (M = Mn, Re) wurden aus $H_3CM(CO)_5$ und $HBF_4 \cdot Et_2O$ in sorgfältig getrocknetem CH_2Cl_2 hergestellt [5]. $(OC)_5M=COCH_2CH_2CH_2$ (M = Mn, Re): Eine Suspension von 115 mg (0.41 mmol) $(OC)_5MnFBF_3$ bzw. 170 mg (0.41 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ in 2 ml Dichlormethan wird unter Rühren mit drei Portionen von je 40 μ l (1.6 mmol) 3-Butin-1-ol im Abstand von 10 min versetzt. Man erhält eine hellgelbe (1) bzw. farblose (2) klare Lösung. Nach 3 h Rühren und Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wird das Öl mit je 3 ml Diethylether gewaschen. Durch Rühren mit 2–5 ml THF wird das Öl in einen Festkörper übergeführt, der abzentrifugiert, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvak. getrocknet wird. Durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung von 1 in CH_2Cl_2 bzw.

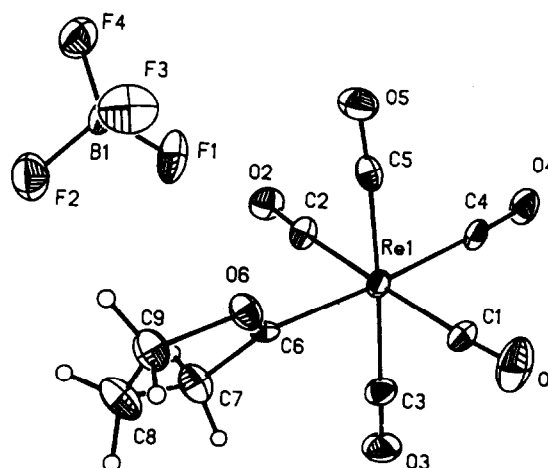


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall.

Correspondence to: Prof. W. Beck.

* LI. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Herrn Professor Dr. Jochen Ellermann zum 60. Geburtstag gewidmet.

TABELLE 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **2**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re(1)	2034(1)	1213(1)	5509	41(1)
O(1)	2344(3)	1690(7)	9357(14)	102(4)
C(1)	2234(2)	1497(5)	7969(22)	66(3)
O(2)	1707(3)	837(4)	1592(12)	72(3)
C(2)	1821(2)	953(4)	3030(19)	52(3)
O(3)	2380(2)	-142(4)	6080(13)	90(4)
C(3)	2259(3)	339(6)	5872(16)	61(4)
O(4)	2699(2)	1765(4)	3309(11)	77(3)
C(4)	2469(3)	1559(6)	4121(13)	50(3)
O(5)	1622(2)	2508(4)	5096(12)	72(3)
C(5)	1783(2)	2041(5)	5286(17)	55(3)
O(6)	1363(2)	1252(3)	7921(13)	56(2)
C(6)	1555(2)	877(4)	6874(12)	38(3)
C(7)	1389(3)	260(5)	6781(16)	66(4)
C(8)	1042(4)	296(6)	7965(24)	89(5)
C(9)	1028(3)	946(7)	8672(16)	70(4)
B(1)	734(3)	1677(7)	4071(20)	61(4)
F(1)	1084(2)	1444(5)	3757(11)	110(4)
F(2)	527(2)	1139(4)	4568(14)	104(3)
F(3)	746(3)	2070(4)	5605(13)	115(3)
F(4)	588(2)	1945(4)	2543(10)	97(3)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

von **2** in Aceton werden hellgelbe bzw. farblose Kristalle erhalten.

1: Ausbeute 120 mg (85%). Anal. Gef. C, 29.66; H, 2.07. $\text{C}_9\text{H}_6\text{BF}_4\text{O}_6\text{Mn}$ ber.: C, 30.72; H, 1.72%. Molmasse 351.9. IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2150 m, 2100 m, 2061 s (νCO). IR (Nujol, cm^{-1}): 2151, 2050m, 2011s (νCO), 1262 ($\nu\text{C-O}$), 1035 s, br (νBF_4). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 2.25$ (qui, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 4.25 (t, 2H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 5.53 (t, 2H, CH_2 ; $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 296.1$ (Carben-C), 94.1 (C-2), 64.0 (C-3), 20.90 (C-4).

2: Ausb. 163 mg (82%). Anal. Gef.: C, 21.62; H, 1.17. $\text{C}_9\text{H}_6\text{BF}_4\text{O}_6\text{Re}$ ber.: C, 22.37; H, 1.25%. Molmasse 483.2. IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2161 m, 2101 m, 2055 s (νCO). IR (Nujol, cm^{-1}): 2159 s, 2046 s, br,

TABELLE 2. Bindungsabstände (pm) von **2**

Re(1)-C(1)	198.8(15)	Re(1)-C(2)	200.4(13)
Re(1)-C(3)	202.4(11)	Re(1)-C(4)	200.7(10)
Re(1)-C(5)	197.0(10)	Re(1)-C(6)	212.5(9)
O(1)-C(1)	114.0(18)	O(2)-C(2)	113.2(16)
O(3)-C(3)	111.2(15)	O(4)-C(4)	110.7(12)
O(5)-C(5)	115.0(12)	O(6)-C(6)	129.1(11)
O(6)-C(9)	148.0(14)	C(6)-C(7)	142.8(14)
C(7)-C(8)	152.5(18)	C(8)-C(9)	145.3(20)
B(1)-F(1)	138.8(14)	B(1)-F(2)	140.1(16)
B(1)-F(3)	136.8(17)	B(1)-F(4)	133.5(16)

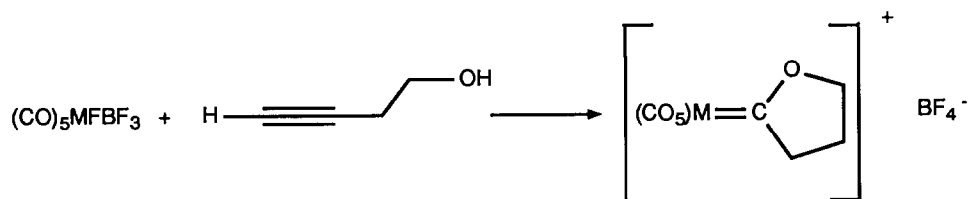
TABELLE 3. Bindungswinkel ($^\circ$) von **2**

C(1)-Re(1)-C(2)	178.0(4)	C(1)-Re(1)-C(3)	90.6(4)
C(2)-Re(1)-C(3)	91.3(4)	C(1)-Re(1)-C(4)	91.9(4)
C(2)-Re(1)-C(4)	88.5(4)	C(3)-Re(1)-C(4)	94.0(4)
C(1)-Re(1)-C(5)	88.8(5)	C(2)-Re(1)-C(5)	89.3(4)
C(3)-Re(1)-C(5)	175.3(4)	C(4)-Re(1)-C(5)	90.7(4)
C(1)-Re(1)-C(6)	90.0(4)	C(2)-Re(1)-C(6)	89.5(4)
C(3)-Re(1)-C(6)	88.6(4)	C(4)-Re(1)-C(6)	176.7(4)
C(5)-Re(1)-C(6)	86.8(4)	Re(1)-C(1)-O(1)	176.6(11)
Re(1)-C(2)-O(2)	176.2(9)	Re(1)-C(3)-O(3)	179.6(9)
Re(1)-C(4)-O(4)	176.9(10)	Re(1)-C(5)-O(5)	176.2(8)
C(6)-O(6)-C(9)	113.2(8)	Re(1)-C(6)-O(6)	120.7(6)
Re(1)-C(6)-C(7)	128.9(7)	O(6)-C(6)-C(7)	110.3(8)
C(6)-C(7)-C(8)	106.4(9)	C(7)-C(8)-C(9)	105.4(10)
O(6)-C(9)-C(8)	104.6(10)	F(1)-B(1)-F(2)	104.8(11)
F(1)-B(1)-F(3)	108.0(10)	F(2)-B(1)-F(3)	107.5(11)
F(1)-B(1)-F(4)	112.6(11)	F(2)-B(1)-F(4)	109.2(10)
F(3)-B(1)-F(4)	114.1(11)		

2002 sh (νCO), 1268 ($\nu\text{C-O}$), 1060 s, br (νBF_4). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 2.16$ (qui, 2H, 2-H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz), 3.93 (t, 2H, 3-H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz), 5.38 (t, 2H, 4-H, $^3J = 8.0$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 295.4$ (Carben-C), 181.4 (CO-*trans*), 180.0 (CO-*cis*), 92.8 (C-2), 64.9 (C-3), 21.2 (C-4).

1.1. Röntgenstrukturanalyse von **2** (Tab. 1-3)

$\text{ReC}_9\text{H}_6\text{O}_6^+\text{BF}_4^-$, $M = 483.15$, orthorhombisch, Raumgruppe $Fdd2$ (Nr. 43), $a = 3655.6(7)$, $b =$



1: M = Mn

2: M = Re

Schema 1.

2096.5(5), $c = 711.5(2)$ pm, $V = 5.4526$ nm³, $Z = 16$. $d_{\text{calc.}} = 2.354$ g cm⁻³, $\mu = 91.02$ cm⁻¹, $T = 294$ K, Datensammlung an einem $0.30 \times 0.47 \times 0.53$ mm großen Kristall; 3843 Intensitäten wurden an einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt, omega-scan $4^\circ < 2\theta < 46^\circ$, scan-Breite $0.85^\circ + 0.35 \tan \theta$, max. Messzeit 40 s, 1890 unabhängige Reflexe und 1865 mit $I > 2\sigma(I)$. Leichte Zersetzung (min. und max. Korrektur 0.9953, 1.1003), Absorptionskorrektur (T_{min} 35.72%, T_{max} 99.75%), alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; volle Matrix; H's auf berechneten Positionen, $R_1 = 0.0293$; $R_2 = 0.0251$, Parameterzahl: 189. Restelektronendichte: 1.87, -2.80 e · nm⁻³ · 10⁻⁶ bei Re. Enantiomeres: $R_1 = 0.0363$, $R_2 = 0.0326$. Programme: SHELXS86, SHELXTL-PLUS. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57394, der

Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Literatur

- 1 E. Lippmann, R. Krämer und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 (a) H.C. Clark, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 202; (b) K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 3 H. Werner, W. Knaup und M. Schulz, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1121 und dort zitierte Literatur.
- 4 K.H. Dötz, W. Sturm und H.G. Alt, *Organometallics*, 6 (1987) 1424 und dort zitierte Literatur.
- 5 K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3169; W. Beck und K. Raab, *Inorg. Synth.*, 26 (1989) 108; 28 (1990) 17; W. Beck und K. Sünkel, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1405.
- 6 E.O. Fischer, K. Fichtel und K. Öfele, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 249.
- 7 W. Hieber und Th. Kruck, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 580.
- 8 U. Schubert, K. Ackermann und R. Rüsterneyer, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 323.
- 9 G.L. Miessler, S. Kim, R.A. Jacobson und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 1690.