

Metallorganische Lewis-Säuren, XXIX¹⁾Synthese und Struktur von Pentacarbonyl[(pentacarbonylrheniooxy)methylcarben]chrom und -wolfram $(OC)_5M-C(Me)-O-Re(CO)_5$ ($M = Cr, W$)

Peter M. Fritz, Manfred Steimann und Wolfgang Beck*

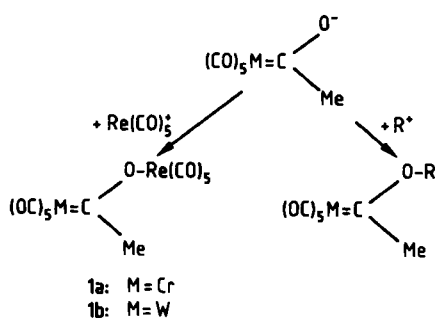
Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 10. Oktober 1986

Synthesis and Structure of Pentacarbonyl[(pentacarbonylrheniooxy)methylcarbene]chromium and -tungsten
 $(OC)_5M-C(Me)-O-Re(CO)_5$ ($M = Cr, W$)

Addition of the 16-electron system $Re(CO)_5^+$ [as $(OC)_5ReFBF_3$] to acetyl-pentacarbonylchromate and -tungstate (as $NMe_4^+ [M(CO)_5C(Me)O]^-$, $M = Cr, W$) leads to the acetyl-bridged complexes $(OC)_5M-C(Me)-O-Re(CO)_5$ (**1a, b**). This reaction is analogous to the classic synthesis of Fischer carbene complexes from acylcarbonylmetalates and oxonium salts and provides a further example for the isolobal concept. The chromium compound **1a** has been characterized by single crystal X-ray diffraction analysis.

Carbonyl-Metallkomplexe mit schwach koordinierten Anionen [z.B. $(OC)_5ReFBF_3$, $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_5WFBF_3$] verhalten sich wie koordinativ und elektronisch ungesättigte kationische metallorganische Lewis-Säuren^{2,3)} [z.B. $(OC)_5Re^+$]. Diese Verbindungen sind nützliche Ausgangsverbindungen für die präparative metallorganische Chemie. Sie addieren eine Vielzahl von Nucleophilen und sind isolobal⁴⁾ mit Carbenium-Ionen. Dem Isolobal-Konzept⁴⁾ folgend haben wir Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium mit Acetyl-pentacarbonylchromat und -tungstat umgesetzt, wobei Pentacarbonyl[(pentacarbonylrheniooxy)methylcarben]chrom bzw. -wolfram (**1a, b**) entstehen.



Diese Reaktion ist völlig analog zur klassischen Synthese von Fischer-Carbenkomplexen durch Alkylierung von Acylpentacarbonylmetallaten⁵⁾. Die ersten Beispiele von neutralen Acyl-verbrückten Komplexen, $(OC)_5CrC(R)OTi(Cl)(\eta^5-C_5H_5)_2$ und $[(OC)_5CrC(R)O]_2Ti(\eta^5-C_5H_5)_2$, wurden ebenfalls von E. O. Fischer und Mitarbeitern beschrieben⁶⁾. Kationische μ_2 -Acetyl-verbrückte Komplexe bilden sich durch Umsetzung der metallorganischen Lewis-Säuren $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Fe^+$ bzw. $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3Mo^+$ mit Acetyl-Metallverbindungen^{7,8)}.

Die Röntgenstrukturanalyse von **1a** (Abb. 1) zeigt, daß die Verbindungen **1** als Carben-Komplexe aufgefaßt werden können. Der

Cr-C(carben)-Abstand (Tab. 1) von **1a** entspricht dem in typischen Fischer-Carbenpentacarbonylchrom-Verbindungen⁹⁾. Eine Reihe von anderen zweikernigen μ_2 -Acyl-verbrückten Komplexen ist bekannt¹⁰⁻¹²⁾.

In $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2MoC(Me)OZr(\eta^5-C_5H_5)_2$ ¹¹⁾ und $(OC)_5Cr-C(CH_2CH_2CH=CH_2)OZr(\eta^5-C_5H_5)_2$ ¹²⁾ sind die Metall-carben- (208 bzw. 206 pm) und C(R)-O-Abstände (128 bzw. 125 pm) denen in **1a** sehr ähnlich. Die Re-O-Bindung in **1a** ist ähnlich lang wie in

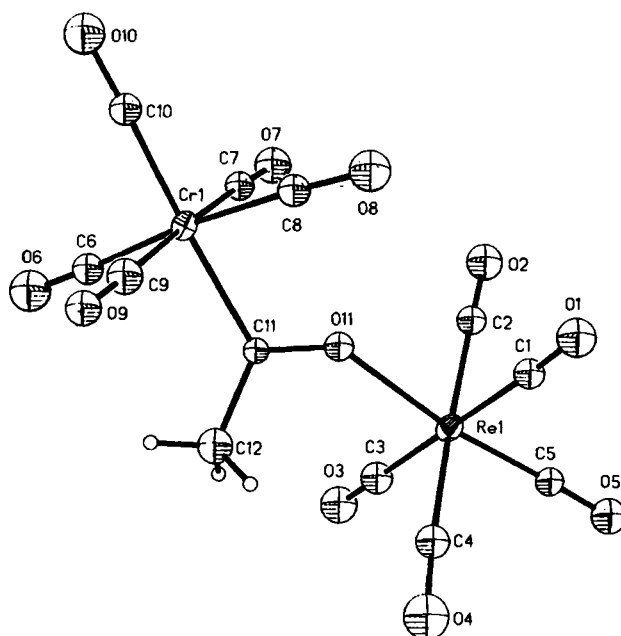


Abb. 1. Molekülstruktur von **1a** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (Grad) in **1a**

Re1 - O11	214.9(7)	Re1 - C5	189(1)	C5 - O5	117(1)
O11 - C11	126(1)	Re1 - C3	199(2)	C3 - O3	113(2)
C11 - C12	149(2)	Cr1 - C10	184(1)	C10 - O10	119(2)
Cr1 - C11	208(1)	Cr1 - C6	187(1)	C6 - O6	113(2)
C5 - Re1	-	O11	171.9(4)	C12 - C11 - Cr1	124.1(7)
Re1 - O11	-	C11	142.6(7)	O11 - C11 - Cr1	118.9(7)
O11 - C11	-	C12	117.0(9)	C11 - Cr1 - C10	177.0(5)

Die Diederwinkel C1 Re1 Cr1 C8 und C2 Re1 Cr1 C7 betragen 8° bzw. 14°.

$\text{Re}_3(\text{CO})_{14}\text{CO}_2\text{H}$ (217 pm)¹³⁾ und $[(\text{OC})_4\text{ReCO}_2\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ ¹⁴⁾ (213, 216 pm).

Die Re—C(O)-Bindung von **1a** *trans* zur Acetylbrücke ist kürzer als in *cis*-ständigen Re—CO-Gruppen. Dies zeigt den im Vergleich zum CO-Liganden schwächeren *trans*-Einfluß des Sauerstoff-Donors der Acetyl-Brücke.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Unterstützung. Herrn Dr. U. Nagel danken wir für wertvolle Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Pentacarbonyl[(pentacarbonylrheniooxy)methylcarben]chrom (1a): Zu einer Suspension von 660 mg (1.7 mol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ ^{2b)} in 5 ml Dichlormethan wird eine CH_2Cl_2 -Lösung (10 ml) von 508 mg (1.6 mol) $\text{NMe}_4^+[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{Me})\text{O}]^-$ ⁵⁾ getropft, wobei sofort eine Farbänderung nach tief orange auftritt. Die Mischung wird zur Entfernung von NMe_4BF_4 über Silicagel filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und das orangefarbene **1a** aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert. Ausb. 826 mg (89%). — IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2160 m, 2080 m, 2050 s, 1998 s, 1980 s, 1915 vs, br (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.56 (s, Me).

$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{CrO}_{11}\text{Re}$ (559.4) Ber. C 25.77 H 0.54
Gef. C 25.56 H 0.56

Analog wurde **1b** in gleicher Ausbeute aus 288 mg (0.70 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ und 300 mg (0.68 mmol) $\text{NMe}_4^+[\text{W}(\text{CO})_5\text{C}(\text{Me})\text{O}]^-$ ⁵⁾ erhalten. — IR (Nujol, cm^{-1}): 2160 w, 2100 w, 2050 s, br, 1980 s, 1955 m, 1905 s, 1880 s (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.50 (s, Me).

$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{O}_{11}\text{ReW}$ (693.2) Ber. C 20.79 H 0.44
Gef. C 20.44 H 0.50
Molmasse 691 (osmometr. in THF)

Röntgenstrukturanalyse von 1a: Messung mit Nicolet-R3-Diffraktometer bei Raumtemp., Mo- K_α -Strahlung. Auswertung mit dem SHELXTL-Programmsystem. Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 718.2(3), b = 972.0(5), c = 1284.9(8) pm; α = 92.14(5), β = 101.93(4), γ = 102.67(3)°; V = 0.8529(7) nm³; Z = 2. ω -Datensammlung; 2 θ -Bereich 4–50°; Scangeschwindigkeit 4–30°/min (Minimum bei I < 400, Maximum bei I > 3000 counts/s). 4935 ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$) gemessene, 2730 unabhängige, 2305 [I > 2 $\sigma(I)$] beobachtete Reflexe. μ = 78.6 cm^{−1}, empirische Absorptionskorrektur. Patterson-Methoden zur Lokalisierung der Metallatome. H-Atome berechnet (mit O11-Atom auf Lücke zur CH_3 -Gruppe), 111 Parameter verfeinert. Metall-Atome anisotrop verfeinert. Beobachtete Reflexe/Parameter 20.8. R = 0.046, R_w = 0.045; w = $1/(\sigma^2(F_o) + 0.0004 F_o^2)$. Maximale Restelektronendichte = $1.37 \cdot 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^3$ (am O9-Atom).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungs-

nummer CSD 52177, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1a: 106193-53-7 / **1b:** 106193-54-8 / $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$: 78670-75-4 / $\text{NMe}_4^+[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{Me})\text{O}]^-$: 15975-93-6 / $\text{NMe}_4^+[\text{W}(\text{CO})_5\text{C}(\text{Me})\text{O}]^-$: 15975-95-8

¹⁾ XXVIII. Mitteilung von W. Beck und Mitarbeitern: H.-J. Müller, U. Nagel, W. Beck, *Organometallics*, im Druck.

^{2a)} W. Beck, K. Schlöter, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 1214. — ^{2b)} K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3830. —

^{2c)} W. Beck, W. Sacher, U. Nagel, *Angew. Chem.* **98** (1986) 280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 270, und dort zitierte Literatur.

³⁾ Für Beispiele siehe: R. Mews, *Angew. Chem.* **87** (1975) 669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 640; G. Hartmann, R. Mews, *Chem. Ber.* **119** (1986) 374; E. O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs, F. R. Kreißl, *ibid.* **111** (1978) 2765; F. L. Wimmer, M. R. Snow, *Aust. J. Chem.* **31** (1978) 267; R. Uson, V. Riera, J. Gimeno, M. Laguna, M. P. Gamasa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 996; F. J. Regina, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3803; B. M. Mattson, W. A. G. Graham, *ibid.* **20** (1981) 3186; P. Legzdins, D. T. Martin, *Organometallics* **2** (1983) 1785; J. Markham, K. Menard, A. Cutler, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1581; U. Thewalt, H.-P. Klein, *Z. Kristallogr.* **153** (1980) 307; K. Shelly, C. A. Reed, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3117; J. Nitschke, St. P. Schmidt, W. C. Troglor, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1972; W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4599; J. M. Fernandez, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2674; G. A. Lawrance, *Chem. Rev.* **86** (1986) 17, und dort zitierte Literatur.

⁴⁾ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.

⁵⁾ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **100** (1967) 2445.

⁶⁾ E. O. Fischer, S. Fontana, *J. Organomet. Chem.* **40** (1972) 159; H. G. Raubenheimer, E. O. Fischer, *ibid.* **91** (1975) C23.

⁷⁾ S. J. LaCroce, A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2312; J. Markham, A. Cutler, *Organometallics* **3** (1984) 736; S. A. Levitre, C. C. Tso, A. R. Cutler, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 253.

⁸⁾ K. Sünkel, K. Schlöter, W. Beck, K. Ackermann, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **241** (1983) 333; K. Sünkel, U. Nagel, W. Beck, *ibid.* **251** (1983) 227.

⁹⁾ K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.

¹⁰⁾ Vgl. z.B. W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **72** (1974) 369; P. T. Barger, B. D. Santarsiero, J. Armantrout, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5178; G. Erker, R. Lecht, *J. Organomet. Chem.* **311** (1986) 45; T. Adatia, K. Henrick, A. D. Horton, M. J. Mays, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1206; K. Mashima, K. Jyodoi, A. Ohyoshi, H. Takaya, *ibid.* **1986**, 1145.

¹¹⁾ B. Longato, J. R. Norton, J. C. Huffman, J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 209.

¹²⁾ G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7649.

¹³⁾ F. Oberdorfer, B. Balbach, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 157.

¹⁴⁾ W. Beck, K. Raab, U. Nagel, M. Steimann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 526.

[247/86]