

MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN HAUPTGRUPPENELEMENTEN UND ÜBERGANGSMETALLEN

XXVIII *. CYCLOADDITION VON HETEROKUMULENEN AN OXORHENIUM-HALBSANDWICH-KOMPLEXE: SYNTHESE NEUARTIGER METALLACYCLEN

ULRICH KÜSTHARDT, WOLFGANG A. HERRMANN*,

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching ü. München (Deutschland)

MANFRED L. ZIEGLER, THOMAS ZAHN und BERNHARD NUBER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 6. März 1986)

Summary

The dinuclear oxorhenium complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4$ reacts with diphenylketene to give, via formal $[2 + 2]$ -cycloaddition at the (hypothetical) fragment $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2$, the novel, four-membered metallacyclic compound $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-Re(=O)(}\eta^2\text{-O}_2\text{CCR}_2)$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Cleavage of the dinuclear Re_2O_2 core with addition of the heterocumulene to a ReO group is also observed when phenyl isocyanate is used instead of diphenyl ketene. In this case, the cyclic derivative $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re(=O)(}\eta^2\text{-OCONR)}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) containing a O, N -coordinated ligand in the four-membered structure has been formed. In contrast, the mononuclear half-sandwich complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ reacts with diphenylketene according to a formal $[3 + 2]$ -cycloaddition at a ReO_2 core to give the five-membered metallacycle $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re(=O)(}\eta^2\text{-O}_2\text{COCR}_2)$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). The three cycloaddition products have been structurally characterized by means of X-ray diffraction techniques.

Zusammenfassung

Der zweikernige Oxorhenium-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4$ reagiert mit Diphenylketen in einer formalen $[2 + 2]$ -Cycloaddition am (hypothetischen) Fragment $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2$ zum neuartigen, viergliedrigen Metallacyclus $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re(=O)-}$

* XXVII. Mitteilung vgl. Ref. 1.

($\eta^2\text{-O}_2\text{CCR}_2$) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Zur Spaltung der Re_2O_2 -Zweikernstruktur und Addition des Heterokumulens an eine ReO -Funktion eignet sich auch Phenylisocyanat; hierbei entsteht das cyclische, einen O, N -koordinierten Liganden im viergliedrigen Metallacyclus enthaltende Derivat ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Re}(=\text{O})(\eta^2\text{OCONR})$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Mit dem einkernigen Halbsandwich-Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) ReO_3 reagiert Diphenylketen dagegen in einer formalen $[3 + 2]$ -Cycloaddition an einer ReO_2 -Gruppe zum fünfgliedrigen Metallacyclus ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Re}(=\text{O})(\eta^2\text{-O}_2\text{COCR}_2)$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Die Strukturen der drei Cycloadditionsprodukte sind durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen gesichert.

Einleitung

Der von uns unlängst entdeckte Re^{VII} -Komplex Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (1) sowie sein zweikerniges Re^{V} -Derivat Bis[dioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium] (2) stellen bereits heute wichtige Schlüsselverbindungen in der Organorhenium-Chemie dar [2,3]. Die meisten bekannten Reaktionen dieser beiden Komplexe ergeben sauerstoffärmere Derivate. Zur Unterdrückung solcher Desoxygenierungsprozesse erschienen Heterokumulene besonders geeignet, weil sie über gute Voraussetzungen für Cycloadditionsreaktionen verfügen.

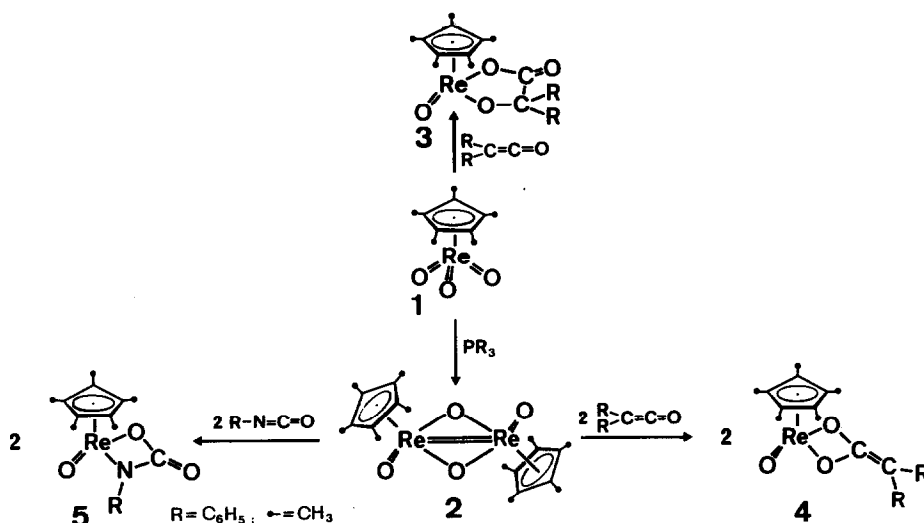
Ketene als Musterbeispiele für reaktive Heterokumulene fanden erst in den siebziger Jahren Eingang in die metallorganische Komplexchemie [4], überraschten aber dann sogleich mit einer reichhaltigen Palette neuartiger Organometallverbindungen [5]. Volpin et al. brachten Phenylisocyanat mit Oxo-Komplexen wie $(\text{PPh}_3)_2\text{Re}(=\text{O})\text{Cl}_3$ zur Reaktion und erhielten unter CO_2 -Abspaltung die entsprechenden Nitren-Komplexe [6]; über hier in Betracht zu ziehende metallacyclische Zwischenstufen wird wenig berichtet. Diese Fragestellung griffen wir im Rahmen unserer Arbeiten erneut auf und beschreiben jetzt in Anknüpfung an eine vorläufige Mitteilung [7] neue Cycloadditionsreaktionen von Diphenylketen und Phenylisocyanat an ReO_x -Gerüstbausteine.

Cycloadditionen am ReO_2 -Fragment

Diphenylketen

Sowohl die ausgeprägte Reaktivität von Diphenylketen als auch die Oxophilie der zweikernigen Re^{V} -Verbindung 2 liessen die Kombination der beiden Verbindungen aussichtsreich erscheinen. Nach Schema 1 bildet sich praktisch quantitativ der Komplex 4 mit der Bruttoformel $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{Re}$, wenn man die beiden Komponenten in Tetrahydrofuran-Lösung bei Raumtemperatur miteinander zur Umsetzung bringt. Ein sicherer Konstitutionsbeweis war nur anhand einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu führen. Danach hat die Brückenstruktur von 2 eine Spaltung durch Diphenylketen erlitten. Es entsteht der dunkelrote, einkernige Komplex 4, dessen viergliedrige ReO_2C -Ringstruktur (Fig. 1) formal auf einer neuartigen $[2 + 2]$ -Cycloaddition des Heterokumulens an eine der beiden ReO -Funktionen basiert, ohne dass derzeit mechanistische Details Aussagen möglich erscheinen.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass das Rheniumatom eine verzerrt tetraedrische Ligandensphäre besitzt (Tab. 1 und 2) [13]. Der Metallacyclus ist entlang dem $\text{O}(1) \cdots \text{O}(2)$ -Vektor gefaltet, aber noch fast planar (Interplanarwinkel 172.7°).



SCHEMA 1

Der Bindungsabstand $\text{Re}-\text{O}(3)$ ist mit 167(1) pm vergleichbar mit anderen ReO_2 -Doppelbindungen [2,7,8]. Die Rhenium-Sauerstoff-Bindungen innerhalb des ReO_2C -Vierringes tragen mit 199(1) bzw. 198(1) pm annähernd Einfachbindungscharakter. Die beiden $\text{C}-\text{O}$ -Abstände im Metallacyclus (135(1) und 131(1) pm) sind signifikant länger als in bekannten C,O -koordinierten η^2 -Keten-Komplexen des Titans und Vanadiums (129–131 pm [5c,d]) und nehmen eine Mittelstellung zwischen den für freie Einfach- und Doppelbindungen akzeptierten Richtwerten von 143 bzw. 129 pm ein; sie enthalten somit partiellen Doppelbindungscharakter und sind diesbezüglich eher mit Carboxylat-Strukturen vergleichbar. Die exocyclische Diphenylmethylen-Gruppe gliedert sich wie in den vergleichbaren Komplexen von Floriani et al. [5c,d] über eine typische Doppelbindung (135.4(9) pm) an die ReO_2C -Ringstruktur an.

Die beiden Phenylringe sind nach ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Untersuchungen in Lösung chemisch äquivalent, da sie nur einen Satz von Signalen ergeben (Tab. 8).

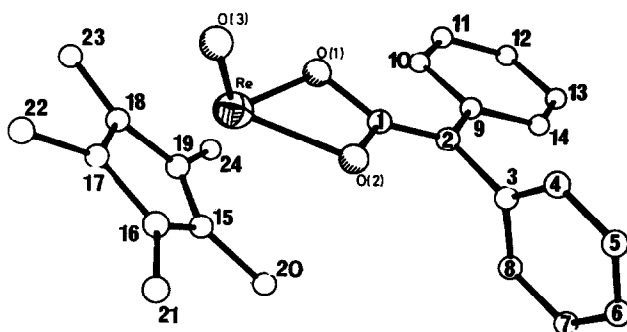


Fig. 1. Molekülstruktur von Komplex 4 im Kristall.

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) DES CYCLOADDUKTS 4

Re–O(3)	167(1)	C(2)–C(1)	150(1)
Re–O(1)	199(1)	C(2)–C(9)	148(1)
Re–O(2)	198(1)		
O(1)–C(1)	135(1)	Re...C(1)	249.5(6)
O(2)–C(1)	136(1)		
C(1)–C(2)	135(1)		
Re–C(15)	241(0)		
Re–C(16)	225(0)		
Re–C(17)	219(0)		
Re–C(18)	223(0)		
Re–C(19)	244(0)		
O(1)–Re–O(2)	65.3(1)	O(1)–C(1)–O(2)	104.5(5)
O(3)–Re–O(1)	113.3(2)	O(1)–C(1)–C(2)	131.9(5)
O(3)–Re–O(2)	109.4(2)	O(2)–C(1)–C(2)	123.5(5)
Re–O(1)–C(1)	94.7(3)	C(3)–C(2)–C(9)	119.5(5)
Re–O(2)–C(1)	94.9(3)		

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND THERMISCHE PARAMETER U_{equiv} ($\times 10^4$) DES CYCLOADDUKTS 4

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{equiv.}}^a$
Re	1319(0)	1685(0)	450(0)	359(1)
O(1)	2746(4)	2990(3)	703(3)	459(17)
O(2)	1524(3)	1909(3)	–108(3)	412(16)
O(3)	124(4)	3743(3)	–64(4)	569(18)
C(1)	2595(6)	2016(5)	597(4)	427(23)
C(2)	3318(6)	1259(5)	1006(4)	399(23)
C(3)	2805(5)	265(5)	694(4)	400(22)
C(4)	1817(6)	–90(5)	974(5)	553(28)
C(5)	1319(8)	–990(6)	682(6)	731(37)
C(6)	1846(8)	–1559(6)	120(6)	739(35)
C(7)	2838(8)	–1235(6)	–1874(6)	745(37)
C(8)	3318(7)	–324(6)	957(5)	668(34)
C(9)	4529(5)	1348(5)	1719(4)	438(24)
C(10)	5107(0)	2257(0)	1970(0)	547(0)
C(11)	6256(0)	2304(0)	2660(0)	619(0)
C(12)	6846(0)	1494(0)	3075(0)	603(0)
C(13)	6315(0)	597(0)	2821(0)	626(0)
C(14)	5161(0)	528(0)	2155(0)	542(0)
C(15)	2259(0)	2891(0)	–1712(0)	410(0)
C(16)	990(0)	3171(0)	–2059(0)	403(0)
C(17)	929(0)	4179(0)	–1780(0)	413(0)
C(18)	2107(0)	4462(0)	–1196(0)	446(0)
C(19)	2947(0)	3659(0)	–1201(0)	476(0)
C(20)	2719(4)	1882(5)	–1847(5)	645(33)
C(21)	–11(7)	2595(5)	–2727(5)	613(30)
C(22)	–185(6)	4822(5)	–2084(5)	586(30)
C(23)	2496(7)	5495(5)	–828(6)	677(34)
C(24)	4268(6)	3652(6)	–671(6)	695(34)

^a $U_{\text{equiv.}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U -Matrix.

TABELLE 3

RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN 3, 4 UND 5

	3	4	5
Raumgruppe	monklin P_1/c	monoklin, $P2_1/c$	rhombisch, P_{2h}^{15}
Zellkonstanten			
<i>a</i>	878.2(3) pm	1135.9(4) pm	1317.6(6) pm
<i>b</i>	1383.1(6) pm	1372.4(4) pm	1428.9(7) pm
<i>c</i>	1824.7(9) pm	1406.8(4) pm	1738.0(6) pm
β	101.12(4)°	105.47(3)°	
<i>V</i>	$2175 \times 10^6 \text{ pm}^3$	$2114 \times 10^6 \text{ pm}^3$	$3272 \times 10^6 \text{ pm}^3$
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Re}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{Re}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{Re}$
Molmass 563.66 a.m.u.	<i>e</i>	567.67 a.m.u.	472.5 a.m.u.
Moleküle	<i>Z</i> = 4	<i>Z</i> = 4	<i>Z</i> = 8
Dichte, ρ	1.72 Mg m^{-3}	1.72 Mg m^{-3}	1.92 Mg m^{-3}
Absorptions-			
koeffizient, μ	56.88 cm^{-1}	58.45 cm^{-1}	71.1 cm^{-1}
Strahlung, λ	71.073 pm	71.073 pm	71.073 pm
Winkelbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
Anzahl der aufgenommenen			
Reflexe:	2977	3831	1846
Unabhängige Reflexe	2720 mit $I \geq 2.0\sigma(I)$	3451 mit $I > 2.5\sigma(I)$	1821 mit $I \geq 3\sigma(I)$
$R = \sum \ F_0\ - \ F_c\ / \sum \ F_0\ $	0.098	0.036	0.042
$R_w^a = [\sum w(\ F_0\ - \ F_c\)^2]^{1/2} / \sum w \ F_0\ ^2$	0.059	0.029	0.028

^a Gewichtungsfaktor $w = \sigma(F)^{-2}$.*Phenylisocyanat*

Das mit Diphenylketen isovalenzelektronische Phenylisocyanat reagiert in ähnlicher Weise, jedoch erst unter drastischeren Bedingungen (65°C, Tetrahydrofuran) mit dem Zweikernkomplex **2** unter Bildung des ReOCN-Metallacyclus **5**. In einer [2 + 2]-Cycloaddition addiert sich das Kumulensystem nach Schema 1 über die NC-Bindung glatt an eine ReO-Funktion des $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2$ -Fragments.

Die verzerrt tetraedrische Molekülstruktur von **5**, die durch Einkristall-Röntgenbeugung ermittelt wurde [13], gesellt sich in die Reihe der vierfach koordinierten Re^V -Komplexe (Fig. 2). Der ReOCN-Metallacyclus bildet eine fast planare Viererstruktur aus (Winkelsumme 359.7°). Die Bindungslängen weisen keine Ungewöhnlichkeiten auf (Tab. 4): So entsprechen die Re–N(1)- und Re–O(2)-Abstände mit 199(1) bzw. 201(1) pm typischen Einfachbindungen; der C(1)–O(2)-Abstand liegt mit 138(1) pm im Bereich verkürzter Einfachbindungen, worin sich eine Annäherung an eine Carboxylat-Grenzstruktur dokumentiert. Der C(1)–N(1)-Abstand ist mit 140(2) pm ebenfalls deutlich kürzer als der zu 147 pm berechnete Kovalenzabstand. Die Bindungslängen in den Gruppierungen C(1)–O(3) und Re–O(1) (117(2) bzw. 169(2) pm) sind durchaus mit den Lagen der Schwingungsbanden in den Festkörper-Infrarotspektren (1729 cm^{-1} bzw. $964/925 \text{ cm}^{-1}$) korrelierbar.

Signifikant sind die Unterschiede in den Bindungslängen zwischen Rhenium und den Kohlenstoffatomen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden. Die hieraus resultierende asymmetrische Koordination des π -Liganden ist aber kein Einzelfall in der Chemie der Halbsandwich-Komplexe und wird bei allen Monomerkomplexen des Rheniums mit unsymmetrischer Ligandensphäre beobachtet [10]. Hierüber

TABELLE 5

ATOMKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND THERMISCHE PARAMETER U_{equiv} ($\times 10^4$) DES CYCLOADDUKTS 5

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{equiv}^a
Re	777(0)	838(0)	1296(0)	487(2)
O(1)	-119(5)	82(6)	987(4)	858(56)
O(2)	458(5)	2163(5)	1000(4)	602(49)
N(1)	193(6)	1620(5)	2137(4)	372(48)
C(1)	141(8)	2456(11)	1717(6)	561(75)
O(3)	-98(6)	3221(6)	1879(5)	668(56)
C(11)	2411(6)	1074(7)	1906(5)	305(56)
C(12)	2501(6)	1433(7)	1150(6)	462(57)
C(13)	2215(7)	696(9)	619(5)	532(67)
C(14)	2048(7)	-123(8)	1053(6)	559(74)
C(15)	2098(7)	116(7)	1861(6)	436(64)
C(16)	2613(6)	1579(7)	2651(5)	571(68)
C(17)	2759(7)	2417(7)	935(5)	700(72)
C(18)	2336(7)	777(9)	-234(5)	1105(91)
C(19)	1864(8)	-1070(7)	707(7)	1020(102)
C(20)	2095(7)	-548(7)	2527(7)	790(83)
C(21)	-69(6)	2276(7)	3419(4)	469(60)
C(22)	-255(7)	2125(8)	4200(5)	586(71)
C(23)	-406(8)	1259(9)	4480(6)	686(81)
C(24)	-359(8)	505(9)	3983(6)	669(82)
C(25)	-180(7)	629(8)	3207(6)	514(75)
C(26)	-23(7)	1507(7)	2928(6)	381(61)

^a U_{equiv} ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U -Matrix.

werden wir demnächst in einer Publikation ausführlicher berichten. Ausreichende Konfigurationsstabilität vorausgesetzt, sollte sich der dissymmetrische Komplex 5 in enantiomeren Formen isolieren lassen.

Thermolyseexperimente der Verbindung 5 ergeben anders als der massenspektroskopische Zerfall (EI) keine Abspaltung von CO_2 aus dem Metallacyclus.

Cycloaddition am ReO_3 -Fragment

Der Re^{VII} -Komplex 1 reagiert unter Erhalt der Konstitution des ReO_3 -Bausteins bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran mit Diphenylketen in einer neuartigen [3 + 2]-Cycloaddition übersichtlich zum metallacyclischen Derivat 3 (Schema 1). Das Heteroallen ist hier nicht wie in Komplex 4 über seinen CO-Baustein an eine ReO_2 , sondern mit der CC-Einheit an eine ReO_2 -Gruppe gebunden.

Das Rheniumatom im chiralen Komplex 3 (Fig. 3) besitzt wie die niedervalenten Verbindungen 4 und 5 eine trigonal-pyramidale Struktur. Der fünfgliedrige ReO_2C_2 -Metallacyclus ist nahezu planar (Winkelsumme 539.4) [13].

Als Konsequenz der Knüpfung zweier Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen ($\text{C}(1)\text{--O}(3)$ 133(2) pm; $\text{C}(2)\text{--O}(2)$ 147(2) pm) kommt es zu einer Aufweitung der beiden beteiligten Sauerstoff-Rhenium-Bindungen: Der $\text{Re}\text{--O}(3)$ -Abstand (202(1) pm) entspricht einer Einfachbindung, während der $\text{Re}\text{--O}(2)$ -Abstand mit 184(1) pm zwischen dem einer Einfach- und einer Doppelbindung zu liegen kommt. Der $\text{C}(1)\text{--C}(2)$ -Abstand, der infolge der Cyclisierung stark aufgeweitet ist und sich somit

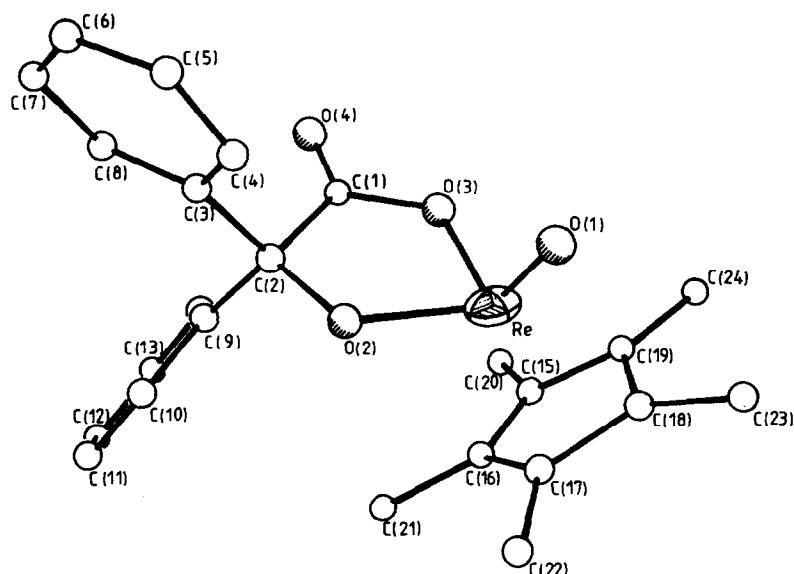


Fig. 3. Molekülstruktur von Komplex 3 im Kristall.

signifikant von dem in freien oder π -koordinierten Ketenen (127–135 pm) [5b] unterscheidet, fällt mit 151(2) pm in den Bereich von CC-Einfachbindungen. Die exocyclischen C(1)–O(4)- und Re–O(2)-Abstände (120(2) bzw. 168(1) pm) entsprechen typischen Doppelbindungen. Die ^{13}C -Kerne der beiden Phenylringe wei-

TABELLE 6

AUSGEWÄHLTE BINDUNGLÄNGEN (pm) UND -WINKEL ($^{\circ}$) DER KOMPLEXVERBINDUNG 3

Re–O(1)	168(1)	Re–C(15)	239(2)
Re–O(2)	184(1)	Re–C(16)	241(1)
Re–O(3)	202(1)	Re–C(17)	226(1)
O(2)–C(2)	147(2)	Re–C(18)	224(2)
O(3)–C(1)	133(2)	Re–C(19)	221(2)
O(4)–C(1)	120(2)	C(2) $\cdots$ Re	289(0)
C(1)–C(2)	151(2)	C(1) $\cdots$ Re	290(0)
C(2)–C(3)	155(2)		
C(2)–C(9)	151(2)		
O(2)–Re–O(3)	79.7(4)		
O(2)–C(2)–C(1)	107(1)		
C(3)–C(2)–C(9)	110(1)		
C(1)–C(2)–C(3)	107(1)		
C(2)–C(1)–O(3)	113(1)		
C(2)–O(2)–Re	122(1)		
C(1)–O(3)–Re	118(1)		
C(9)–C(2)–O(2)	110(1)		
O(1)–Re–O(2)	111(1)		
O(1)–Re–O(3)	110(1)		

TABELLE 7

ATOMKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND THERMISCHE PARAMETER U_{equiv} ($\times 10^4$) DES CYCLOADDUKTS 3

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{equiv}^a
Re	2216(1)	484(1)	1522(0)	403(2)
O(1)	1487(12)	1534(10)	1152(7)	738(56)
O(2)	2357(9)	467(7)	2539(6)	468(38)
O(3)	469(11)	-434(9)	1603(6)	533(43)
O(4)	-1030(12)	-1011(9)	2326(7)	698(54)
C(1)	97(17)	-550(12)	2270(10)	465(60)
C(2)	1228(18)	-59(11)	2889(9)	417(59)
C(3)	263(17)	634(12)	3289(9)	435(60)
C(4)	23(18)	1568(13)	3044(11)	557(74)
C(5)	-966(19)	2205(13)	3337(11)	683(85)
C(6)	-1643(21)	1881(16)	3884(11)	690(87)
C(7)	-1429(22)	959(18)	4148(13)	922(112)
C(8)	-518(20)	323(15)	3828(10)	680(83)
C(9)	2045(16)	-801(10)	3431(9)	406(58)
C(10)	3269(19)	-503(14)	3990(10)	667(73)
C(11)	4201(21)	-1108(14)	4479(11)	729(85)
C(12)	3856(22)	-2075(17)	4418(13)	755(97)
C(13)	2698(23)	-2427(15)	3892(14)	837(102)
C(14)	1752(21)	-1761(13)	3419(13)	753(91)
C(15)	3455(17)	-968(11)	1226(10)	459(64)
C(16)	4516(15)	-501(13)	1763(9)	427(56)
C(17)	4788(15)	458(14)	1508(9)	465(59)
C(18)	3866(18)	514(16)	725(9)	641(71)
C(19)	2897(19)	-323(13)	592(9)	569(70)
C(20)	2855(20)	-1972(12)	1256(14)	882(106)
C(21)	5292(18)	-865(13)	2520(10)	631(78)
C(22)	6005(21)	1157(13)	1884(12)	753(92)
C(23)	3852(25)	1348(16)	196(12)	962(109)
C(24)	1945(23)	-624(19)	106(11)	1048(113)

^a U_{equiv} ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U -Matrix.

sen bei Kernresonanzuntersuchungen aufgrund ihrer verschiedenartigen chemischen Umgebungen unterschiedliche chemische Verschiebungen auf (Tab. 8).

Bei der Feststoffthermolyse (180°C) setzt die Verbindung 3 Kohlendioxid frei; weitere Spaltprodukte (z.B. Benzophenon) lassen sich entgegen den Erfahrungen mit anderen MO_2C_2 -Metallacyclen [9] nicht beobachten.

Schlusskommentar

Heterokumulene sind bei Cycloadditionen an ReO-Bindungen nicht auf koordinativ ungesättigte Komplexfragmente angewiesen. Ein Vergleich der Verbindungen 3 und 4 mag davon überzeugen, dass solche Reaktionen auch auf die Molekülperipherie beschränkt bleiben können, wobei die *O,O*-Anlagerung einer C=C-Einheit an ReO_3 -Gruppen Fünfringstrukturen nach sich zieht. Verbindungen vom Typ 3 dürfen auch als Komplexderivate der Glykolsäure, $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$, aufgefasst werden (hier: Benzilsäure), die aus einer zweifachen C,C-Oxidation des Ketens am Komplex 1 resultieren. Wenngleich die Ablösung der *O,O*-Chelatligan-

TABELLE 8

¹³C-NMR-DATEN (δ in ppm, Lösungsmittel: CDCl₃)

	CH ₃ (C ₃ Me ₃)	C(C ₃ Me ₃)	C=O	O  C	CPh ₂	C(C ₆ H ₅)	CH(o-C ₆ H ₅)	CH(m-C ₆ H ₅)	CH(p-C ₆ H ₅)
Ph ₂ C=C=O ^a	-	-	201.30	-	47.00	131.40	128.3	129.9	126.9
3	11.48	111.33	187.83	-	86.53	143.72	126.36	127.66	127.36
						144.52	126.44	127.81	127.44
4	11.75	110.57	-	192.90	67.84	137.47	130.03	127.59	124.65
5	11.33	109.19	179.44	-	-	143.84	124.28	128.69	124.28
PhN=C=O ^b	-	-	129.50	-	-	133.60	124.70	129.50	125.70

^a J. Firl und W. Runge, Angew. Chem., 85 (1973) 671; Z. Naturforsch. B, 29 (1974) 393. ^b L.F. Johnson und W.C. Jankowski, Carbon-13 NMR. John Wiley and Sons, New York, 1972, S. 228.

den vom Re^{V} -Zentrum noch nicht gelungen ist, erscheinen katalytische Oxidationsprozesse dieser Art ähnlich wie in der Osmium-Chemie in der Zukunft möglich und verkörpern daher einen attraktiven Aspekt der hier vorgetragenen Oxorhenium-Chemie.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (absoluierte, stickstoffgesättigte Lösungsmittel; Schlenkrohr-Technik). Die Synthese von Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**1**) erfolgte durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ [11] mit H_2O_2 in siedendem Benzol [2c], jene von Bis[dioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium] (**2**) durch reduktive Desoxygenierung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ (**1**) mit Triphenylphosphan [2b]. Diphenylketen wurde aus Diphenylessigsäure (Nr. 20, 430-7, 98%, Fa. EGA) über Diphenylacetylchlorid hergestellt [12]. Phenylisocyanat war ein Präparat der Fa. Fluka AG (> 99%, Art.-Nr. 78750) und wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Im Bedarfsfalle wurden die neuen Komplexverbindungen säulenchromatographisch gereinigt; dabei kam als stationäre Phase stickstoffgesättigtes Kieselgel 60 zur Anwendung (Merck, Art.-Nr. 7734). Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillaren bestimmt (Büchi SMP 20) und sind nicht korrigiert.

[Hydroxydiphenylacetato(2 -)-O, O²]oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**3**)

Eine Lösung von 200 mg (0.54 mmol) **1** in 30 ml Tetrahydrofuran (THF) wird mit 0.1 ml (0.56 mmol) Diphenylketen versetzt. Die gelbe Reaktionslösung lässt man 2 h bei Raumtemperatur rühren. Sie ändert dabei ihre Farbe von gelb über braun nach violett. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand mehrmals mit n-Hexan gewaschen. Nach Umkristallisation aus THF/n-Hexan (1 + 2 Vol.-Teile) erhält man **3** in quantitativer Ausbeute (300 mg) als violette Blättchen, die bei 138–142°C unzersetzt schmelzen. Elementaranalyse: Gef.: C, 51.01; H, 4.55; O, 11.18; Re, 32.80. $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Re}$ (563.7) ber.: C, 51.14; H, 4.47; O, 11.35; Re, 33.03%. Molmasse 564 (FD-MS, Toluol-Lösung; Bezugsisotop ^{187}Re). EI-Massenspektrum: m/e 564 (M^+ , 18%), 520 ($[M - \text{CO}_2]^+$, 54), 354 ($[\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReO}_2]^+$, 51), 338 ($[\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReO}]^+$, 100). Infrarot-Daten (KBr, cm^{-1}): 1722vs ($\nu(\text{CO})$), 1495m, 1447m, $\nu(\text{ReO})$ -Schwingungen im Bereich von 900–1000 cm^{-1} nicht schlüssig zuzuordnen. ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz, 29°C, CD_2Cl_2): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.92 [s, 15H], $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.2–7.5 [m, 10H]. ^{13}C -NMR-Daten siehe Tab. 8.

(2,2-Diphenyl-1,1-ethendiolato)oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**4**)

100 mg (0.14 mmol) **2** werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren mit 0.06 ml (0.33 mmol) Diphenylketen versetzt, wobei sich die braune Lösung sofort tiefrot verfärbt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit n-Hexan gewaschen und aus THF/n-Hexan (1 + 3 Vol.-Teile) umkristallisiert. Man erhält 147 mg (96%) der dunkelroten kristallinen Verbindung **4**, die sich ab 160°C zersetzt.

Elementaranalyse: Gef.: C, 52.40; H, 4.76; O, 8.66; Re, 34.15. $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{Re}$ (547.7) ber.: C, 52.63; H, 4.60; O, 8.77; Re, 34.00%. Molmasse 548 (FD-MS,

Toluol-Lösung, Bezugsisotop ^{187}Re). Infrarot-Daten (KBr, cm^{-1}): 1612 und 1587 vs ($\nu(\text{CO})$), 975s und 940vs ($\nu(\text{ReO})$). ^1H -NMR-Spektrum (270 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.46 [s, 15H], $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.67, 7.26, 7.03 [3xm, 10H]. ^{13}C -NMR-Daten siehe Tab. 8.

Oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)[N-phenylcarbamidato(2-)-N,O]rhenium (5)

200 mg (0.28 mmol) **2** werden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 0.5 ml Phenylisocyanat (Überschuss) versetzt. Die Reaktionslösung wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird die orangebraune Lösung im Vakuum eingedampft und das Rohprodukt einer säulenchromatographischen Reinigung unterworfen (Kieselgel 60, Akt. II-III; Säulendimension: l 30 cm, $\varnothing$ 1.2 cm; Wasserkühlung). Der Komplex **5** wird mit Toluol/Diethylether (4 + 1 Vol.-Teile) in einer orangebraunen Zone entwickelt. Das Rohprodukt wird aus Methylenchlorid/Diethylether umkristallisiert. Man erhält **5** als orangebraune Nadeln; Ausb. 154 mg (58%). Fp. 136°C (ohne Zersetzung).

Elementaranalyse: Gef.: C, 43.18; H, 4.24; O, 10.20; N, 2.88; Re, 39.20. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NRe}$ (472.6) ber.: C, 43.21; H, 4.27; O, 10.16; N, 2.96; Re, 39.40%. EI-Massenspektrum (^{187}Re): m/e 473 (M^+ , 11%), 429 ($M^+ - \text{CO}_2$, 27%), 354 ($[\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReO}_2]^+$, 100%) 338 ($[\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReO}]^+$, 20%). Infrarot-Daten (KBr, cm^{-1}): 1728vs ($\nu(\text{CO})$); 964s, 950m, 925s, 916m ($\nu(\text{ReO})$). ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl_3 , 26°C): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.95 [s, 15H], $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.53–7.01 ppm [m, 5H]. ^{13}C -NMR-Daten siehe Tab. 8.

Dank

Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung seitens der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemischen Industrie, der DEGUSSA AG, der Chemischen Werke HÜLS AG, der Hoechst AG, der Hermann-Schlosser-Stiftung der DEGUSSA AG (Stipendium U.K.), des Bundesministeriums für Forschung und Technologie sowie der Firma Procter & Gamble. Hierfür danken wir an dieser Stelle. Herrn Dipl. Chem. A. Schäfer sei für die Durchführung der Thermolyse/GC-Experimente herzlich gedankt.

Literatur

- 1 J. Rohrmann, W.A. Herrmann, E. Herdtweck, J. Riede, M.L. Ziegler und G. Sergeson, Chem. Ber., im Druck.
- 2 (a) W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, Angew. Chem., 96 (1984) 364; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1985) 383; (b) W.A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und E. Guggolz, J. Organomet. Chem., 272 (1984) 55; (c) W.A. Herrmann, E. Voss und M. Flöel, J. Organomet. Chem., 297 (1985) C5; (d) W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M.L. Ziegler, E. Guggolz und Th. Zahn, Angew. Chem., 96 (1984) 498; Angew. Chem Int. Ed. Engl., 23 (1984) 515; (e) W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, E. Guggolz, B. Nuber und M.L. Ziegler, J. Organomet. Chem., 287 (1985) 329.
- 3 (a) W.A. Herrmann, U. Küsthardt und E. Herdtweck, J. Organomet. Chem., 294 (1985) C33; (b) W.A. Herrmann, E. Voss, U. Küsthardt und E. Herdtweck, J. Organomet. Chem., 294 (1985) C37; (c) W.A. Herrmann (Übersichtsartikel), J. Organomet. Chem., 300 (1986) 111.
- 4 Einen kurzen Überblick über dieses Gebiet geben I. Bkouche-Waksman, J.S. Ricci Jr., T.F. Koetzle, J. Weichmann und W.A. Herrmann, Inorg. Chem., 24 (1985) 1492.

- 5 (a) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 335; (b) A.D. Redhouse und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 615; (c) G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1173; (d) S. Gambarotta, M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1173; (e) W.A. Herrmann, J. Gimeno, J. Weichmann, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) C26.
- 6 (a) I.S. Kolomnikov, Yu.D. Koreshkov, T.S. Lobeeva und M.E. Volpin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 1432; *Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim.*, (1971) 2065; (b) I.S. Kolomnikov, Yu.D. Koreshov, T.S. Lobeeva und M.E. Volpin, *Izv. Akad. Nauk. USSR, Ser. Khim.*, (1972) 1181.
- 7 W.A. Herrmann, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 857; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 860.
- 8 W.A. Herrmann, U. Küsthardt und E. Herdtweck, unveröffentlichte Ergebnisse (Synthese und Strukturchemie von Komplexen des Typs $(C_5Me_5)Re(=O)X_2$; X = F, Cl, Br).
- 9 (a) J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golic, E. Dinjus und D. Walther, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 81; (b) H. Hoberg und B.W. Oster, *ibid.*, 266 (1984) 321, zit. Lit.
- 10 W.A. Herrmann, E. Herdtweck et al., unveröffentlichte Ergebnisse 1985/86.
- 11 A.T. Patton, C.E. Strouse, C.B. Knobler und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5804.
- 12 (a) E.C. Taylor, A. McKillop und G.H. Hawks, *Org. Synth.*, 52 (1972) 36; (b) C.D. Hurd, M.F. Dull und J.W. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 774.
- 13 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52000, 52001 und 51476, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.