

Übergangsmetall–Carben–Komplexe

CXXXXI *. Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Carben-Komplexe $cis-(CO)_4(SnPh_3)Re[C(OEt)NR_2]$ ($R = {}^i pr, {}^c hex$) gegenüber Lewis-Säuren

Alexander Constantin Filippou, Ernst Otto Fischer*

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
D-8046 Garching (B.R.D.)*

und Helmut Guido Alt

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30,
D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. Januar 1987)

Abstract

In the reaction of $cis-(CO)_4(SnPh_3)Re[C(OEt)NR_2]$ ($R = {}^i pr$ (isopropyl), ${}^c hex$ (cyclohexyl)) with BI_3 the Lewis acid attacks the triphenylstannyl ligand. Substitution of a phenyl for a iodine group leads to equilibrium mixtures of rhenium carbene complexes of general formula $cis-(CO)_4(SnPh_{3-x}I_x)Re[C(OEt)NR_2]$ ($x = 1-3$; $R = {}^i pr, {}^c hex$). By changing the solvent and ratio of reactants, the equilibria can be shifted such that only one major product is formed. Thus this reaction pathway can be used for the preparation of $cis-(CO)_4(SnPhI_2)Re[C(OEt)NR_2]$ ($R = {}^i pr, {}^c hex$). Even when a large excess of BI_3 is present electrophilic attack by the Lewis acid on the carbene ligand is not observed.

Synthesis of $cis-(CO)_4(SnPh_{3-x}I_x)Re[C(OEt)NR_2]$ ($x = 1-3$; $R = {}^i pr, {}^c hex$) can be achieved in high yield by reaction of $cis-(CO)_4(SnPh_3)Re[C(OEt)NR_2]$ ($R = {}^i pr, {}^c hex$) with one, two or three equivalents of HI . This reaction, with successive rupture of the tin–carbon bonds in the triphenylstannyl ligand and the simultaneous formation of benzene, affords the desired substitution product irreversibly. Reaction of $cis-(CO)_4(SnPh_3)Re[C(OEt)NR_2]$ ($R = {}^i pr, {}^c hex$) with I_2 gives the compounds, $cis-(CO)_4(SnI_3)Re[C(OEt)NR_2]$ ($R = {}^i pr, {}^c hex$), in relatively low yields.

* CXXXX. Mitteilung s. Ref. 1.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von $cis\text{-(CO)}_4(\text{SnPh}_3)\text{Re[C(OEt)NR}_2]$ ($\text{R} = {}^i\text{pr}$ (isopropyl), ${}^\circ\text{hex}$ (cyclohexyl)) mit BI_3 greift die Lewis-Säure den Triphenylstannyl-Liganden an. Unter Austausch einer Phenyl- gegen eine Iod-Gruppe entstehen Mischungen von Rhenium-Carben-Komplexen der allgemeinen Formel $cis\text{-(CO)}_4(\text{SnPh}_{3-x}\text{I}_x)\text{Re[C(OEt)NR}_2]$ ($x = 1-3$; $\text{R} = {}^i\text{pr}$, ${}^\circ\text{hex}$), die miteinander im Gleichgewicht stehen. Durch Variation des Lösungsmittels und des Molverhältnisses der Reaktanden können die Gleichgewichte so verschoben werden, dass nur ein Hauptprodukt entsteht. Somit eignet sich dieser Reaktionsweg zur Synthese von $cis\text{-(CO)}_4(\text{SnPhI}_2)\text{Re[C(OEt)NR}_2]$ ($\text{R} = {}^i\text{pr}$, ${}^\circ\text{hex}$). Selbst in Gegenwart eines grossen Überschusses an BI_3 beobachtet man keinen elektrophilen Angriff der Lewis-Säure am Carben-Liganden.

Die Synthese von $cis\text{-(CO)}_4(\text{SnPh}_{3-x}\text{I}_x)\text{Re[C(OEt)NR}_2]$ ($x = 1-3$; $\text{R} = {}^i\text{pr}$, ${}^\circ\text{hex}$) kann durch die Reaktion von $cis\text{-(CO)}_4(\text{SnPh}_3)\text{Re[C(OEt)NR}_2]$ ($\text{R} = {}^i\text{pr}$, ${}^\circ\text{hex}$) mit einem, zwei oder drei Moläquivalenten HI in hoher Ausbeute erzielt werden, wobei unter sukzessiver Spaltung der Zinn-Kohlenstoff-Bindungen im Triphenylstannyl-Liganden und gleichzeitiger Bildung von Benzol irreversibel das erwünschte Substitutionsprodukt entsteht. Bei der Reaktion von $cis\text{-(CO)}_4(\text{SnPh}_3)\text{Re[C(OEt)NR}_2]$ ($\text{R} = {}^i\text{pr}$, ${}^\circ\text{hex}$) mit I_2 sind auch die Komplexe $cis\text{-(CO)}_4(\text{SnI}_3)\text{Re[C(OEt)NR}_2]$ ($\text{R} = {}^i\text{pr}$, ${}^\circ\text{hex}$) in relativ geringen Ausbeuten zugänglich.

Einleitung

Nach der Synthese der ersten Übergangsmetall-Carbin-Komplexe durch die Umsetzung von Carben-Komplexen mit Bortrihalogeniden [2] wurde die Chemie dieser Verbindungsklasse vielseitig erweitert [3-13]. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Komplexe, die das Übergangsmetall in einer formal niedrigen Oxidationszahl enthalten (Carbin-Komplexe), die Alkin-Polymerisation katalysieren [14], während Komplexe, die das Metall in einer formal hohen Oxidationszahl enthalten (Alkyldin-Komplexe), bei der Umsetzung mit Alkinen in Abhängigkeit von elektronischen und sterischen Faktoren der im katalytischen Zyklus intermediär auftretenden Metallacyclobutadien-Komplexe Metathese-Produkte, grössere Carbocyclen oder Polymere liefern [15-18]. Jedoch beschränkte man sich dabei auf die Untersuchung der katalytischen Aktivität von Komplexen der VI. Nebengruppe. Da nun Verbindungen des Rheniums in niedrigen und hohen Oxidationszahlen katalytische Aktivität bei der Olefin-Metathese zeigen [19,20] erschien uns aufgrund der mechanistischen Ähnlichkeit der Alken- und Alkin-Metathese [21,22] von besonderem Interesse zunächst ergiebige Verfahren zur Synthese einkerniger, neutraler Rhenium-Carbin-Komplexe zu entwickeln und dann die Reaktionsprodukte der Umsetzungen mit Alkinen aufzuklären. Dabei war die Herstellung geeigneter Carben-Komplexe des Rheniums von besonderer Bedeutung. In diesem Zusammenhang untersuchten wir die Reaktivität von $(\text{CO})_5\text{ReSnPh}_3$ gegenüber Lithiumorganylen [1] und stellten fest, dass die Umsetzung mit LiNR_2 ($\text{R} = {}^i\text{pr}$, ${}^\circ\text{hex}$) nach anschliessender Alkylierung der intermediär entstehenden anionischen Übergangsmetall-Acyl-Komplexe mit $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ die Carben-Komplexe $cis\text{-(CO)}_4(\text{SnPh}_3)\text{Re[C(OEt)NR}_2]$ ($\text{R} = {}^i\text{pr}$, ${}^\circ\text{hex}$) in hoher Ausbeute liefert.

Daraus erhob sich die Frage, wie sich die Carben-Komplexe gegenüber starken Lewis-Säuren, wie z.B. BI_3 , verhalten würden.

Präparative Ergebnisse

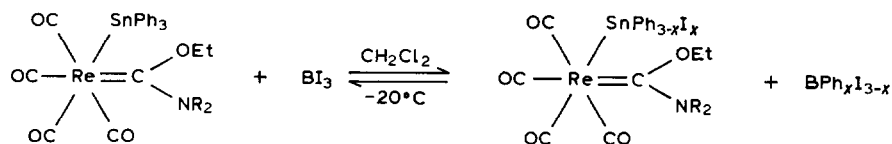
Bei der Umsetzung von $\text{cis}-(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)\text{Re}[\text{C}(\text{OEt})\text{NR}_2]$ (Ia, Ib) mit BI_3 in CH_2Cl_2 bei -20°C beobachtet man unter sukzessivem Austausch einer Phenyl- gegen eine Iod-Gruppe im SnPh_3 -Liganden die Bildung einer Mischung der Carben-Komplexe IIa–IVa bzw. IIb–IVb: Da die Zusammensetzung der entstehenden Gemische aus IIa, IIIa und IVa bzw. IIb, IIIb und IVb sehr stark vom Molverhältnis der Reaktanden abhängt, gelingt es durch deren Variation die Reaktion so zu lenken, daß ein Produkt im Überschuß entsteht. Qualitative Zusammenhänge lassen sich aus den IR-Spektren der Mischungen im Carbonylbereich ($2200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) ermitteln und gehen aus Tabelle 1 hervor:

Tabelle 1

Zusammensetzung der Gemische bei der Umsetzung von Ia ($c\ 8\text{--}10\cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$) bzw. Ib ($c\ 5\text{--}7\cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$) mit BI_3 in CH_2Cl_2 bei -20°C

Molverhältnis Ia/ BI_3 , Ib/ BI_3	Hauptprodukt (> 60%)	+ ...
1/0.3	IIa	Ia
1/0.4	IIa	IIIa, Ia
1/0.8	IIIa	IIa
1/1.2	IIIa	IVa
1/3.0	IVa	–
1/1.1	IIIb	–
1/2.0	IIIb	IVb
1/3.5	IVb	–

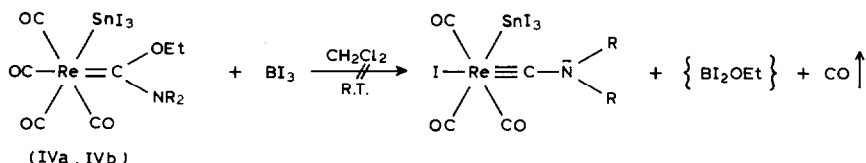
Die Komplexe Ia–IVa bzw. Ib–IVb befinden sich in Gegenwart der borhaltigen Verbindungen untereinander in einem lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht. So beobachtet man eine drastische Änderung der Zusammensetzung der Reaktions-



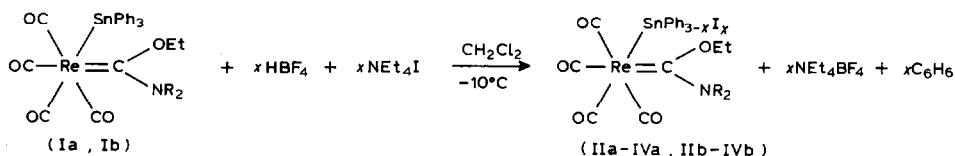
(Ia, R = $i\text{pr}$;
Ib, R = $c\text{hex}$)

Komplex	R	x
IIa	$i\text{pr}$	1
IIIa	$i\text{pr}$	2
IVa	$i\text{pr}$	3
IIb	$c\text{hex}$	1
IIIb	$c\text{hex}$	2
IVb	$c\text{hex}$	3

mischungen (Tab. 1) beim Versuch nach Entfernung des Lösungsmittels CH_2Cl_2 die borhaltigen Verbindungen aus dem Reaktionsrückstand durch Auswaschen mit Pentan bei tiefer Temperatur zu entfernen und das Hauptprodukt durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan analysenrein zu erhalten. Das Gleichgewicht verschiebt sich dabei stets in Richtung der Carben-Komplexe mit dem kleineren x -Wert. Daher eignet sich dieser Reaktionsweg wenig für synthetische Zwecke. Trotzdem liessen sich mit dieser Methode die Komplexe IIIa und IIIb analysenrein isolieren. Selbst in Gegenwart eines grossen Überschusses an BI_3 beobachtet man keinen elektrophilen Angriff der Lewis-Säure am Carben-Liganden, der als einleitender Schritt auf dem Weg zu einem neutralen, einkernigen Rhenium-Carbin-Komplex angesehen werden könnte:

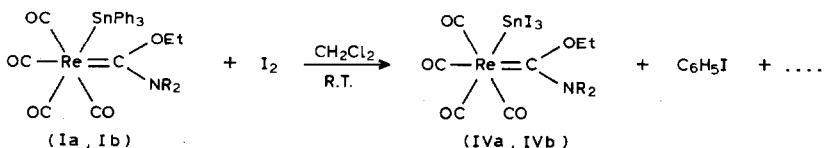


Durch die Umsetzung von Ia bzw. Ib mit einem, zwei oder drei Moläquivalenten HI ($\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O} + \text{NEt}_4\text{I}$) gelingt es nach irreversibler, sukzessiver Spaltung der Zinn-Kohlenstoff-Bindungen im SnPh_3 -Liganden und gleichzeitiger Bildung von Benzol die Komplexe IIa–IVa bzw. IIb–IVb analysenrein in hoher Ausbeute darzustellen:



Die Carben-Komplexe fallen in Form farbloser (IIa, IIb), blassgelber (IIIa, IIIb) bzw. intensiv gelber Kristalle (IVa, IVb) an, die in CH_2Cl_2 und Et_2O sehr gut, in Pentan dagegen nur mässig löslich sind. Sie sind sowohl in Substanz als auch in Lösung bei Raumtemperatur stabil. Mit zunehmendem x nimmt Löslichkeit und Stabilität der Verbindungen ab.

Darüber hinaus erhält man die Komplexe IVa bzw. IVb aus Ia bzw. Ib durch oxidative Spaltung der Zinn-Kohlenstoff-Bindungen im SnPh_3 -Liganden mit I_2 nur in relativ geringer Ausbeute:



IR-Spektren

In den IR-Spektren der Komplexe IIa–IVb beobachtet man im Carbonylbereich ($2200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) die für quasi-oktaedrische Komplexe der Struktur $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_1\text{L}_2$ (lokale C_{2v} -Symmetrie) mit annähernd rotations-symmetrischen Sub-

Tabelle 2

 $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungsfrequenzen der Komplexe Ia–IVb (in cm^{-1} ; Lösungsmittel: n-Pentan)

Komplex	$\nu(\text{CO})$
Ia	2064m, 1984m, 1963s, 1951s
IIa	2073m, 1990m, 1972s, 1959s
IIIa	2083m, 1998m, 1984s, 1969s
IVa	2090m, 2012m, 1995s, 1976s
Ib	2063m, 1982m, 1962s, 1947s
IIb	2073m, 1988m, 1972s, 1957s
IIIb	2082m, 1999m, 1982s, 1967s
IVb	2090m, 2011m, 1995s, 1975s

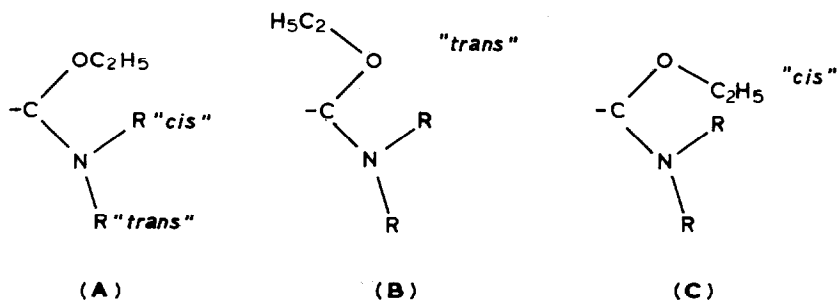
stituenten erwarteten vier Absorptionsbanden der Rassen $2A_1$, B_1 und B_2 [23,24]. Lage und Intensität der Banden gehen aus Tabelle 2 hervor, in welcher zum Vergleich die IR-Absorptionsbanden von Ia und Ib [1] enthalten sind.

Beim Übergang von Ia zu IVa bzw. Ib zu IVb beobachtet man entsprechend einer zunehmenden Substitution von Phenyl- gegen Iod-Gruppen im SnPh_3 -Liganden und der damit verbundenen Verringerung des σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnisses eine Abnahme der Elektronendichte am Metall, die zur Schwächung der Metall–CO-Rückbindung und somit zur Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungsfrequenzen nach höheren Wellenzahlen führt.

^1H -NMR-Spektren

Aufgrund des hohen π -Bindungsanteils der C–N-Bindung beobachtet man in den ^1H -NMR-Spektren von IIa–IVb eine Fixierung der Alkyl-Reste in verschiedener chemischer Umgebung, wodurch eine Differenzierung ihrer ^1H -NMR-Signale hervorgerufen wird [1]. Die Lage der N-Alkyl-Protonen wird willkürlich nach Schema 1 auf die O-Ethylgruppe bezogen.

Die Zuordnung der direkt am Stickstoff gebundenen Alkyl-Protonen (N-CH-Protonen des Diisopropylamino- bzw. Dicyclohexylamino-Restes) zu "cis" und "trans" (Tab. 3, Schema 1; A) erfolgt in Analogie zu früheren Befunden, wonach das abgeschirmtere Signal aufgrund seiner stärkeren solvensinduzierten Verschiebung nach höheren Feldstärken [25–28] den cis-Protonen zugeschrieben wurde. Für die Zuordnung der N-Isopropyl-Dubletts in IIa–IVa fehlen bisher Vergleichsdaten. Im



SCHEMA 1

Tabelle 3

¹H-NMR-Daten der Komplexe IIa–IVb in Cd₂Cl₂, bei 0 °C; chem. Verschiebungen in δ rel. CDHCl₂ (δ 5.32 ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in (); Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	NCH(CH ₃) ₂ ; NCH(CH ₂) ₅	OCH ₂ CH ₃	NCH(CH ₃) ₂ ; NCH(CH ₂) ₅ <i>cis; trans</i>	OCH ₂ CH ₃	arom. Protonen
IIa	1.26(6,d) ³ J(HH) 7.1; 1.33(6,d) ³ J(HH) 7.1	1.18(3, t) ³ J(HH) 7.1	3.65(1,h) ³ J(HH) 7.1; 5.07(1,h) ³ J(HH) 7.1	4.40(2,q) ³ J(HH) 7.1	7.30–7.65(10,m)
IIIa	1.33(6,d) ^a ³ J(HH) 6.8; 1.33(6,d) ^a ³ J(HH) 6.8	1.33(3,t) ^a ³ J(HH) 6.8	3.67(1,h) ³ J(HH) 6.8; 4.94(1,h) ³ J(HH) 6.8	4.43(2,q) ³ J(HH) 6.8	7.29–7.78(5,m)
IVa	1.38(6,d) ³ J(HH) 7.0; 1.45(6,d) ³ J(HH) 7.0	1.58(3,t) ³ J(HH) 7.0	3.75(1,h) ³ J(HH) 7.0; 4.85(1,h) ³ J(HH) 7.0	4.59(2,q) ³ J(HH) 7.0	–
IIb	1.2–2.0 (20,m)	1.05(3,t) ³ J(HH) 7.1	3.38(1,m); 4.7(1,m) ^c	4.3(2,m) ^b ³ J(HH) 7.1	7.28–7.67(10,m)
IIIb	1.2–2.0 (20,m)	1.27(3,t) ³ J(HH) 7.1	3.38(1,m); 4.5(1,m) ^c	4.4(2,m) ^b	7.28–7.77(5,m)
IVb	1.2–2.1 (20,m)	1.60(3,t) ³ J(HH) 7.1	3.33(1,m); 4.4(1,m) ^c	4.6(2,m) ^b	–

^a Eine genaue Angabe der chemischen Verschiebung der N-Isopropyl-Dubletts und des O-Ethyl-Triplets ist nicht möglich, da sich die Signale überlagern. ^b Das Quartett für die Methylen-Protonen der Ethoxy-Gruppe ist aufgrund des dynamischen Prozesses, der durch die Rotation um die C–O-Bindung im Carben-Liganden hervorgerufen wird, bei dieser Temperatur noch nicht aufgelöst. ^c Eine genauere Angabe der chemischen Verschiebung des Multipletts für das *trans*-ständige N–CH-Proton im Dicyclohexylamino-Rest (Schema 1) ist nicht möglich, da es von dem verbreiterten Signal der Methylen-Protonen der Ethoxy-Gruppe überlagert wird.

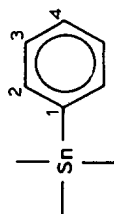
Vergleich zur C–N-Bindung ist der π -Bindungsanteil der C–O-Bindung im Carben-Liganden weniger deutlich ausgeprägt, so dass die gegenseitige Umwandlung der beiden Isomeren, die sich durch die Stellung der O-Ethylgruppe unterscheiden (Schema 1; B, C), durch eine Rotation um die C–O-Bindung thermisch recht leicht

Tabelle 4

Chemische Verschiebungen der OCH₂-Signale der Komplexe IIa, IVa und IIb–IVb rel. CDHCl₂ (δ 5.32 ppm) bei –70 °C; Koaleszenztemperaturen der OCH₂-Signale der Komplexe IIa, IIIb und IVb

Komplex	OCH ₂		Koaleszenztemperatur (°C) bei 90 MHz
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	
IIa	4.17	4.40	– 40
IVa	4.33	4.64	
IIb	4.02	4.38	
IIIb	4.15	4.45	– 10
IVb	4.31	4.67	– 10

Tabelle 5

¹³C-NMR-Daten der Komplexe IIa-IVb in CD₂Cl₂ bei 0 °C; chem. Verschiebungen in δ rel. CD₂Cl₂ (δ 53.8 ppm); Kopplungskonstanten in Hz


Komplex	OCH ₂ CH ₃	NCH(CH ₃) ₂ ; NCH(CH ₂) ₅	NCH(CH ₃) ₅ ; NCH(CH ₂) ₅	OCH ₂ CH ₃	Sn(C ₆ H ₅) ₃				CO	Re=C
					C(1)	C(2)	C(3)	C(4)		
IIa	14.8	20.6; 21.9	51.6; 60.2	73.9	144.4 — ^a	136.1 ² J(SnC) ^b 46.9	128.4 ³ J(SnC) 41.0	128.6 — ^c	186.1; 188.2; 191.0	215.2
IIIa	15.0	20.7; 22.0	51.9; 60.3	73.7	143.5 —	134.4 ² J(SnC) 61.0	128.6 ³ J(SnC) 46.4	129.7 —	184.5; 187.2; 189.3	214.9
IVa	15.4	20.9; 22.1	52.3; 60.4	73.3	—	—	—	—	182.3; 186.5; 188.6	215.2
IIb	14.6	25.1; 25.2; 25.7; 26.8; 30.9; 31.3	62.5; 68.8	73.9	144.4 —	136.1 ² J(SnC) 46.9	128.3 ³ J(SnC) 41.0	128.6 —	186.0; 188.1; 190.9	215.5
IIIb	14.9	25.1; 25.3 25.8; 26.8; 30.9; 31.4	62.8; 69.0	73.5	143.4 —	134.4 ² J(SnC) 61.0	128.6 ³ J(SnC) 46.4	129.7 —	184.6; 187.1; 189.3	214.8
IVb	15.3	25.1; 25.3; 25.8; 26.9; 30.9; 13.5	63.1; 69.1	73.1	—	—	—	—	182.3; 186.4; 188.5	215.3

^a Aufgrund der relativ geringen Intensität des C₁-Signals werden seine Zinn-Satelliten nicht beobachtet. Die Kopplungskonstante konnte somit nicht bestimmt werden.

^b Alle Kopplungen beziehen sich auf das ¹¹⁹Sn-Isotop. ^c Die Zinn-Satelliten des C(4)-Signals werden vom benachbarten, intensiven C(3)-Signal überdeckt.

angeregt werden kann. Man sieht deswegen in den Hochtemperaturspektren der Komplexe IIa–IVb nur die ausgemittelten Signale der *O*-Ethylgruppen der beiden Isomeren (Tab. 3). Erst beim Abkühlen der NMR-Proben beobachtet man eine Verbreiterung der Quartetts für die Methylen-Protonen der Ethoxy-Gruppe. Bei der Koaleszenztemperatur erreicht das Signal eine maximale Breite und spaltet bei noch niedrigeren Temperaturen in zwei Signale auf (Tab. 4). Die Zuordnung der Signale zum *cis*- und *trans*-Isomeren (Tab. 4, Schema 1; B, C) erfolgt analog zu früheren Ergebnissen, wonach das entschirmtere Signal vom *trans*- und das abgeschirmtere vom *cis*-Isomeren stammt [29].

¹³C-NMR-Spektren

In Übereinstimmung mit den ¹H-NMR-Spektren beobachtet man in den ¹³C-NMR-Spektren von IIa–IVb (Tab. 5) aufgrund des hohen π -Bindungsanteils der C–N-Bindung und der damit verbundenen asymmetrischen, starren Fixierung der NR₂-Gruppierung zwei unterschiedliche Signale für die Alkyl-Reste der Dialkylaminogruppen (Schema 1; A). Der Einfluss der Substitution von Phenyl- gegen Iod-Gruppen im SnPh₃-Liganden (Übergang von Ia zu IVa bzw. Ib zu IVb) auf die Lage des Carben-C-Signals ist gering. Sämtliche Komplexe zeigen extrem hochfeldverschobene Carben-C-Signale [1].

Die *cis*-Anordnung des Carben- und des SnPh_{3–x}I_x-Liganden ($x = 1–3$) in IIa–IVb wird eindeutig durch das Vorliegen von drei CO-Signalen bestätigt. Das intensivere, entschirmtere Signal wird im Einklang mit früheren Befunden an neutralen, substituierten Rhenium-Komplexen den beiden *trans*-ständig zueinander angeordneten CO-Liganden zugeordnet [1]. Beim Übergang von Ia zu IVa bzw. Ib zu IVb beobachtet man eine zunehmende Abschirmung aller CO-Signale [1]. Für die Zuordnung der ¹³C-Signale in den SnPh_{3–x}I_x-Liganden ($x = 1, 2$) werden deren Intensitäten, chemische Verschiebungen und die Grösse der beobachteten Kopplungskonstanten als Vergleichskriterien verwendet [1].

¹¹⁹Sn-NMR-Spektren

Tabelle 6

¹¹⁹Sn-NMR-Daten der Komplexe IIIa und IIIb in CD₂Cl₂; chem. Verschiebungen in ppm rel. ext. reinem SnCl₄

Komplex	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$T(^{\circ}\text{C})$
IIIa	21.6	0
IIIb	22.8	0

Diskussion

Bei der Umsetzung von *cis*-(CO)₄(SnPh₃)Re[C(OEt)NR₂] (R = ⁱpr, ^chex) (Ia, Ib) mit BI₃ beobachtet man ausschliesslich den Angriff des Elektrophils am SnPh₃-Liganden der Carben-Komplexe. Er führt unter reversiblen Austausch der Phenyl-Gruppen gegen Iod-Gruppen zu lösungsmittelabhängigen Gleichgewichtsmischungen der Carben-Komplexe *cis*-(CO)₄(SnPh_{3–x}I_x)Re[C(OEt)NR₂] ($x = 1–3$; R = ⁱpr, ^chex) (IIa–IVb) und kann somit wenig für ihre Synthese ausgenutzt werden.

Eine Reaktion mit dem Carben-Liganden findet nicht statt, so dass die Bildung neutraler, einkerniger Rhenium–Carbin-Komplexe umgangen wird. Dagegen erfolgt bei der Umsetzung von Ia bzw. Ib mit HI eine sukzessive, irreversible Spaltung der Phenylgruppen im SnPh_3 -Liganden unter Freisetzung von Benzol, so dass die jodhaltigen Carben-Komplexe IIa–IVb in hoher Ausbeute isoliert werden können.

Die irreversible Spaltung der Zinn–Kohlenstoff-Bindungen von Ia bzw. Ib kann auch oxidativ mit I_2 unter Freiwerden von Jodbenzol erzielt werden. Jedoch lassen sich auf diesem Reaktionswege aufgrund der geringen Selektivität des Oxidationsmittels (vermutlich erfolgt synchron ein Angriff am Carben-Liganden) die Komplexe $\text{cis}(\text{CO})_4(\text{SnI}_3)\text{Re}[\text{C}(\text{OEt})\text{NR}_2]$ ($\text{R} = {}^i\text{pr}$, ${}^\circ\text{hex}$) (IVa, IVb) nur in geringer Ausbeute isolieren.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Nicolet 5 DX FT IR-Spektrometer. ${}^1\text{H}$ -, ${}^{13}\text{C}$ - und ${}^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren: JEOL FT NMR-Spektrometer FX 90Q. Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (CH_2Cl_2 über P_2O_5 und Na/Pb ; Et_2O über Na ; Pentan über Na/K) und mit N_2 gesättigt. Die Verbindungen Ia und Ib wurden nach [1] hergestellt.

cis-(CO)₄(SnPh₂I)Re[C(OEt)N(ⁱpr)₂] (IIa)

Zur Suspension von 450 mg (0.56 mmol) Ia und 180 mg (0.7 mmol) NEt_4I in 40 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -10°C langsam eine Lösung von 0.56 mmol $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in 10 ml CH_2Cl_2 zu, rührt bei R.T. 30 min, zieht anschliessend das Lösungsmittel ab, extrahiert aus dem Rückstand mit Pentan den löslichen Anteil, filtriert ab und engt das gelbliche Pentan-Filtrat zur Trockne ein. Durch langsames Abkühlen einer bei R.T. gesättigten Lösung des öligen Rückstands in Pentan auf -78°C erhält man farblose Kristalle von IIa, die nach anschliessender Umkristallisation aus Pentan analysenrein erhalten werden. Sie werden im HV bei -20°C 5 h getrocknet.

Ausbeute: 360 mg (75% bez. auf Ia). Gef.: C, 34.74; H, 3.45; I, 15.15; N, 1.52; O, 9.14; Re, 21.70. $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{INO}_5\text{ReSn}$ (855.30) ber.: C, 35.11; H, 3.42; I, 14.84; N, 1.64; O, 9.35; Re, 21.77%.

cis-(CO)₄(SnPhI₂)Re[C(OEt)N(ⁱpr)₂] (IIIa)

Zur Lösung von 500 mg (0.62 mmol) Ia in 40 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -20°C eine Lösung von 290 mg (0.74 mmol) BI_3 in 35 ml CH_2Cl_2 zu, rührt bei -20°C 1.5 h, entfernt anschliessend das Lösungsmittel, versetzt den öligen Rückstand mit 50 ml Pentan bei -60°C , friert das zweiphasige System im flüssigen N_2 ein, lässt die feste Masse unter Kratzen an der Gefässwand auf -78°C auftauen, giesst die farblose Pentan-Lösung ab, wäscht den nun festen, gelblichen Rückstand mit 50 ml Pentan bei -80°C aus und trocknet ihn kurz im HV. Man extrahiert aus dem Rückstand bei R.T. mit Pentan den löslichen Anteil, engt das Pentan-Filtrat so lange ein bis das Produkt auszufallen beginnt, kühlt langsam auf -78°C ab, kristallisiert das ausgefallene, mikrokristalline Pulver aus Pentan erneut um und erhält blassgelbe, analysenreine Kristalle von IIIa, die im HV bei -10°C 3 h getrocknet werden.

Ausbeute: 340 mg (60% bez. auf Ia). Gef.: C, 25.27; H, 2.71; I, 28.54; N, 1.49; O, 9.20; Re, 20.38. $C_{19}H_{24}I_2NO_5ReSn$ (905.10) ber.: C, 25.21; H, 2.67; I, 28.04; N, 1.55; O, 8.84; Re, 20.57%.

cis-(CO)₄(SnI₃)Re[C(OEt)N(ⁱpr)₂] (IVa)

Zur Suspension von 500 mg (0.62 mmol) Ia und 560 mg (2.18 mmol) NEt₄I in 30 ml CH₂Cl₂ tropft man bei –10 °C langsam eine Lösung von 1.89 mmol HBF₄ · Et₂O in 20 ml CH₂Cl₂ zu, rührt bei R.T. 30 min, zieht anschliessend das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in einer Et₂O/Pentan-Mischung (1/1) auf, filtriert vom unlöslichen NEt₄X (X = BF₄, I) ab und engt das gelbe Filtrat zur Trockne ein. Durch langsames Abkühlen einer bei R.T. gesättigten Lösung des öligen Produktes in Pentan auf –30 °C erhält man intensiv gelbe, analysenreine Kristalle von IVa, die im HV bei R.T. 5 h getrocknet werden.

Ausbeute: 530 mg (89% bez. auf Ia). Gef.: C, 16.81; H, 2.07; I, 39.75; N, 1.44; O, 8.64; Re, 19.80. $C_{13}H_{19}I_3NO_5ReSn$ (954.90) ber.: C, 16.35; H, 2.00; I, 39.87; N, 1.47; O, 8.38; Re, 19.50%.

cis-(CO)₄(SnI₃)Re[C(OEt)N(ⁱpr)₂] (IVa) aus Ia und I₂

Zur farblosen Lösung von 440 mg (0.55 mmol) Ia in 40 ml CH₂Cl₂ tropft man bei R.T. langsam eine violette Lösung von 350 mg (1.38 mmol) I₂ in 60 ml CH₂Cl₂ zu, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung über gelb und orange nach rot verändert. Man entfernt anschliessend das Lösungsmittel, nimmt das rote Öl in Pentan bei R.T. auf, filtriert vom Unlöslichen ab, engt das orange Pentan-Filtrat bis zur ersten Trübung ein, filtriert erneut ab und kühlt langsam auf –40 °C ab, wobei das Produkt auskristallisiert. Die spektroskopisch reinen, gelben Kristalle von IVa werden bei R.T. im HV 3 h getrocknet.

Ausbeute: 180 mg (34% bez. auf Ia).

cis-(CO)₄(SnPh₂I)Re[C(OEt)N(^chex)₂] (IIb)

Zur Suspension von 560 mg (0.63 mmol) Ib und 220 mg (0.86 mmol) NEt₄I in 20 ml CH₂Cl₂ tropft man bei –10 °C langsam eine Lösung von 0.63 mmol HBF₄ · Et₂O in 20 ml CH₂Cl₂ zu, rührt bei R.T. 30 min und arbeitet analog zur Darstellung von IIa auf. Man isoliert IIb in Form farbloser, analysenreiner Kristalle, die im HV bei –10 °C 3 h getrocknet werden.

Ausbeute: 470 mg (80% bez. auf Ib). Gef.: C, 39.38; H, 3.91; I, 13.95; N, 1.43; O, 8.30; Re, 19.72. $C_{31}H_{37}INO_3ReSn$ (935.43) ber.: C, 39.80; H, 3.99; I, 13.57; N, 1.50; O, 8.55; Re, 19.91%.

cis-(CO)₄(SnPhI₂)Re[C(OEt)N(^chex)₂] (IIIb)

Zur Suspension von 680 mg (0.77 mmol) Ib und 460 mg (1.79 mmol) NEt₄I in 30 ml CH₂Cl₂ tropft man bei –10 °C langsam eine Lösung von 1.54 mmol HBF₄ · Et₂O in 30 ml CH₂Cl₂ zu, rührt bei R.T. 15 min, zieht das Lösungsmittel anschliessend ab, nimmt den Rückstand in einer Et₂O/Pentan-Mischung (1/2) auf, filtriert vom unlöslichen NEt₄X (X = BF₄, I) ab und engt das gelbliche Filtrat zur Trockne ein. Durch langsames Abkühlen einer bei R.T. gesättigten Lösung des öligen Rohproduktes in Pentan auf –78 °C erhält man blassgelbe Kristalle von IIIb, die im Hochvakuum bei R.T. 3 h getrocknet werden.

Ausbeute: 650 mg (86% bez. auf Ib). Gef.: C, 30.91; H, 3.38; I, 25.58; N, 1.39; O, 8.40; Re, 19.10. $C_{25}H_{32}I_2NO_5ReSn$ (985,23) ber.: C, 30.48; H, 3.27; I, 25.76; N, 1.42; O, 8.12; Re, 18.90%.

cis-(CO)₄(SnI₃)Re[C(OEt)N(^chex)₂] (IVb)

Zur Suspension von 380 mg (0.43 mmol) Ib und 390 mg (1.52 mmol) NEt_4I in 20 ml CH_2Cl_2 tropft man bei $-10^\circ C$ langsam eine Lösung von 1.29 mmol $HBF_4 \cdot Et_2O$ in 30 ml CH_2Cl_2 zu, rührt bei R.T. 15 min und arbeitet entsprechend der Darstellung von IVa auf. Intensiv gelbe Kristalle.

Ausbeute: 360 mg (81% bez. auf Ib). Gef.: C, 22.71; H, 2.83; I, 36.23; N, 1.36; O, 7.80; Re, 18.22. $C_{19}H_{27}I_3NO_5ReSn$ (1035.03) ber.: C, 22.05; H, 2.63; I, 36.78; N, 1.35; O, 7.73; Re, 17.99%.

cis-(CO)₄(SnI₃)Re[C(OEt)N(^chex)₂] (IVb) aus Ib und I₂

Zur Lösung von 540 mg (0.61 mmol) Ib in 30 ml CH_2Cl_2 tropft man bei R.T. langsam eine Lösung von 370 mg (1.46 mmol) I_2 in 60 ml CH_2Cl_2 zu und arbeitet entsprechend der Darstellung von IVa auf.

Ausbeute: 190 mg (30% bez. auf Ib).

Literatur

- 1 A.C. Filippou, E.O. Fischer, G. Müller und H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 329 (1987) 223.
- 2 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, Angew. Chem., 85 (1973) 618; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12 (1973) 564.
- 3 E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 110 (1977) 805.
- 4 A.C. Filippou und E.O. Fischer, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 587.
- 5 E.O. Fischer, W. Kleine, G. Kreis und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 111 (1978) 3542.
- 6 E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, Angew. Chem., 89 (1977) 416; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 401.
- 7 E.O. Fischer, M. Schluge, J.O. Besenhard, P. Friedrich, G. Huttner und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 111 (1978) 3530.
- 8 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 296 (1985) 69.
- 9 A.C. Filippou, E.O. Fischer, K. Öfele und H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 308 (1986) 11.
- 10 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Ackermann und D. Neugebauer, Chem. Ber., 115 (1982) 3152.
- 11 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, U. Schubert und K. Ackermann, Chem. Ber., 115 (1982) 3141.
- 12 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und U. Thewalt, Angew. Chem., 97 (1985) 215; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 203.
- 13 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, J. Organomet. Chem., 310 (1986) 357.
- 14 T.J. Katz, T.H. Ho, N.Y. Shih, Y.C. Ying und V.I.W. Stuart, J. Amer. Chem. Soc., 106 (1984) 2659.
- 15 S.F. Pedersen, R.R. Schrock, M.R. Churchill und H.J. Wasserman, J. Amer. Chem. Soc., 104 (1982) 6808.
- 16 M.R. Churchill, J.W. Ziller, J.H. Freudenberger und R.R. Schrock, Organometallics, 3 (1984) 1554.
- 17 J.H. Freudenberger, R.R. Schrock, M.R. Churchill, A.L. Rheingold und J.W. Ziller, Organometallics, 3 (1984) 1563.
- 18 R.R. Schrock, S.F. Pedersen, M.R. Churchill und J.W. Ziller, Organometallics, 3 (1984) 1574.
- 19 E.J. Howman, L. Turner und K.V. Williams, British Patent, 1 (1968) 106, 015.
- 20 K.V. Williams und L. Turner, British Patent, 1 (1968) 116, 243.
- 21 A. Mortreux und M. Blanchard, Bull. Soc. Chim. Fr., 39 (1972) 1641.
- 22 J.C. Mol und J.A. Moulijn, Adv. Catal., 24 (1975) 131.
- 23 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 4432.
- 24 C.S. Kraihanzel und F.A. Cotton, Inorg. Chem., 2 (1963) 533.

- 25 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 13 (1968) 387.
- 26 C.G. Kreiter und E.O. Fischer, Juli 1971, 23. IUPAC-Kongress, Boston, USA.
- 27 E.O. Fischer, F.R. Kreissl, E. Winkler und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 588.
- 28 T. Ledaal, *Tetrahedron Letters*, 14 (1968) 1683.
- 29 E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H.J. Kollmeier, J. Müller und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 237.