

ISOCYANIDSYNTHESEN AM KOMPLEX

VIII *. REAKTIONEN IM SYSTEM {PENTACARBONYLRHENAT / CARBODIIMID / ELEKTROPHIL}: RHENAAZETIDIN-, DIAMINOCARBEN-, ISOCYANID- UND DIISOCYANIDKOMPLEXE

WOLF PETER FEHLHAMMER*, PETER HIRSCHMANN und ALFONS VÖLKL

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabekstr. 34-36, D-1000 Berlin 33 (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. September 1985)

Summary

Pentacarbonylrhenate(1 –) adds to the unsymmetrical carbodiimides $\text{PhN}=\text{C}=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Bu}^i$) to give metallacycles (not isolated) of the probable structure $[(\text{OC})_4\text{Re}\{\text{C}(=\text{NPh})\text{N}(\text{R})\text{C}(=\text{O})\}]^-$ which is retained on monoprotection. Diprotection leads to the diaminocarbene complexes $[\text{Re}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NHPh})\text{NHR}\}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, [\text{PF}_6]$) from which one amine component can be eliminated quantitatively. For $\text{R} = \text{Pr}^i$, this results in $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{CNPr}^i][\text{PF}_6]$ whereas in the case of $\text{R} = \text{Bu}^i$, exclusive formation of $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{CNPh}][\text{PF}_6]$ is observed. A diisocyanide complex – *cis*- $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNPr}^i)(\text{CNPh})][\text{PF}_6]$ – is obtained from the reaction of the primary adduct with phosgene.

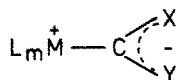
Zusammenfassung

Pentacarbonylrhenat(1 –) reagiert mit den unsymmetrischen Carbodiimiden $\text{PhN}=\text{C}=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Bu}^i$) zu (nicht isolierten) Metallazyklen der wahrscheinlichen Struktur $[(\text{OC})_4\text{Re}\{\text{C}(=\text{NPh})\text{N}(\text{R})\text{C}(=\text{O})\}]^-$, die bei Monoprotektion erhalten bleibt. Diprotektion führt zu den Diaminocarbenkomplexen $[\text{Re}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NHPh})\text{NHR}\}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, [\text{PF}_6]$), aus denen eine der Aminkomponenten quantitativ abgespalten werden kann. Im Fall $\text{R} = \text{Pr}^i$ resultiert so ausschliesslich $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{CNPr}^i][\text{PF}_6]$, im Fall $\text{R} = \text{Bu}^i$ $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{CNPh}][\text{PF}_6]$. Die Umsetzung des anionischen Primäraddukts mit Phosgen ergibt den Diisocyanidkomplex *cis*- $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNPr}^i)(\text{CNPh})][\text{PF}_6]$.

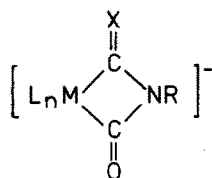
* VII. Mitteilung siehe Lit. 25.

Einleitung

Stark nucleophile Carbonylmetallate bilden mit Heteroallen Primäraddukte der Form 1. Die auf das Heteroallen aufgebrachte Ladung fliesst dabei grösstenteils auf dessen Heteroatome ab und macht sie so zu attraktiven Reaktionspartnern für jede Art von Elektrophil. Auf diesem Prinzip beruht eine sehr allgemein anwendbare Synthesemethode sowohl für Metall-C-gebundene Liganden wie Carbamoyl [1], Iminoacyl [2], Aminocarben [2] oder Diaminocarben [3], als auch für CS₂-verbrückte Zwei- und Dreikernkomplexe [4–7]. Während hier stets das intakte Heteroallengerüst in den Liganden übernommen wird, kommt es in anderen Fällen zu Heteroallenfragmentierungen und damit zur Bildung von Carbonyl- [8,9], Isocyanid- [3,10,11] und Thiocarbonylliganden [12,13].



(1)



(2)

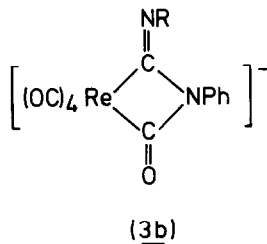
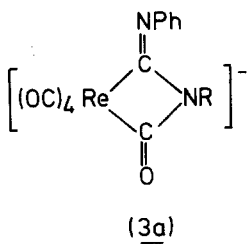
Metallaazetidine (2) schliesslich entstehen durch spontanen intramolekularen Ringschluss des vermuteten Primärprodukts aus Carbonylmetallaten mit aktivierten Carbonylliganden und Heteroallen des Typs X=C=NR. Einige dieser anionischen Chelatkomplexe konnten zusammen mit grossvolumigen Kationen isoliert werden (2): L_nM = Fe(Cp)CO, Re(CO)₄; X = CPh₂ [14]), häufig (z.B. bei 2: L_nM = Fe(Cp)CO; X = NR' [3,10,11]) wurde jedoch lediglich aus den Folgeprodukten auf ihr intermediäres Auftreten geschlossen.

In dieser Arbeit wird die gesamte Produktpalette des Systems {[Re(CO)₅][−]/Carbodiimid/H⁺ bzw. COCl₂} einschliesslich des ersten aus einem Carbodiimid synthetisierten und isolierten Rhenaazetidins vorgestellt.

1. Adduktbildung und Monoprotonierung

Die in Tetrahydrofuran beginnend bei −78°C und dann bei Raumtemperatur durchgeführte Reaktion zwischen Na_xK_{1−x}[Re(CO)₅] und den Carbodiimiden PhN=C=NPrⁱ bzw. PhN=C=NBu^t wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Nach Ablauf von 6 h (*N*-Isopropyl-*N'*-phenylcarbodiimid) bzw. 3 Monaten (*N*-*t*-Butyl-*N'*-phenylcarbodiimid) waren die ν_{as}(NCN)-Bande des freien Heteroallens und das Absorptionsmuster des Carbonylmetallats verschwunden und neue CO-Valenzschwingungsbanden bei 2058st, 1950sst und 1905sst cm^{−1} sowie eine breite und stark strukturierte Bande bei 1570 cm^{−1} herausgewachsen. Diese Befunde deuteten auf das Vorliegen einer Tetracarbonylspezies mit zyklischer Carbamoyl-Chelatstruktur hin, wie sie bereits für die Carbodiimidaddukte an das supernucleophile [Fe(Cp)(CO)₂][−] gefordert [3,10,11] und für die Keteniminaddukte an [Re(CO)₅][−] und [Fe(Cp)(CO)₂][−] und die Isocyanat- und Isothiocyanataddukte an Co(Cp)(CNR)(PMe₃) spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch bewiesen worden war [14–16]. Im vorliegenden Fall unsymmetrischer Carbodiimide lassen sich jedoch

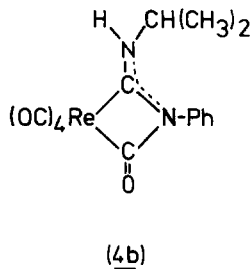
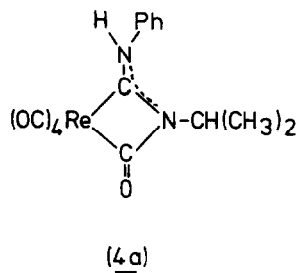
zwei solcher Strukturen (**3a**) und (**3b**) formulieren, zwischen denen wir anhand der



verfügbaren Daten zunächst nicht unterscheiden konnten. Denkbar ist, dass beide Isomeren nebeneinander auftreten oder sich leicht ineinander umwandeln, wozu lediglich ein Aufgehen der Carboxamidbindung, Rotation um die Re–C(Amidin)-Bindung und erneuter Ringschluss erforderlich wären. Prozesse dieser Art spielen z.B. bei der Diaminocarben-Komplexsynthese aus *cis*-[Mn(CO)₄(CNMe)₂]⁺ und Methylamin eine Rolle, bei der nachweislich zunächst eine Carbamoyl-Spezies entsteht und erst in einer Folgereaktion die Aminmolekel vom Carbonyl- auf den Isocyanidliganden übertragen wird [17].

Zum Unterschied von den Carbonylmetallatketenimin-Addukten [2,14] liessen sich die Pentacarbonylrhenat/Carbodiimid-Addukte (**3**) nicht als Tetra-*n*-butylammonium-Salze in fester Form isolieren.

Bei der Protonierung des Anions **3** (R = Prⁱ) in Tetrahydrofuran mit einem Äquivalent HCl entsteht ein Neutralkomplex (**4**). Überraschend zeigen seine Festkörper- wie Lösungs-IR-Spektren (Exp. Teil) im Carbonylbereich nach wie vor das charakteristische Muster einer Re(CO)₄-Stufe, das gegenüber dem Ausgangsadukt jedoch deutlich nach höheren Wellenzahlen verschoben ist. Daneben erscheinen eine ν(NH)-Absorption bei 3120 cm⁻¹ (KBr) und zwei starke Schwingungen bei 1670 und 1549 cm⁻¹ (KBr), die offensichtlich vom Chelatliganden herrühren. Aufgrund dieser Daten nehmen wir an, dass die Protonierung von **3** (R = Prⁱ) am exozyklischen Stickstoffatom unter Erhalt der 1-Rhena-3-azetidin-Ringstruktur erfolgt ist, ein in Anbetracht der Säureempfindlichkeit der Carbamoylbindung [18] eigentlich unerwartetes, jedoch auch am Cobaltaazetidin Cp(PMe₃)Co{C(=O)-NR'C(=NR)} beobachtetes Ergebnis [16].



Im bei Raumtemperatur aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum von **4** (Exp. Teil) erscheinen die Methylprotonen des Isopropylsubstituenten als Dublett (1.35 ppm). Da das N-lone pair der exozyklischen Aminofunktion in jedem Fall einen erheblichen Beitrag zur Stabilisierung des Carbenkohlenstoffs leistet (und zwar vermutlich einen höheren als das lone pair des Ring-N-Atoms, das auch in die π*-Orbitale der

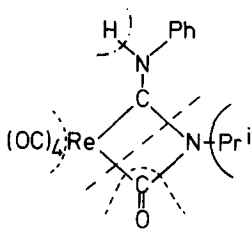


Fig. 1. Komplex **4** – Zerfallswege im Massenspektrometer.

C=O-Gruppe delokalisiert ist), sollte beim Vorliegen des Isomeren **4b** eine gehinderte Rotation um die C(Carben)–N(H)Prⁱ-Bindung zu beobachten sein. ¹H-NMR-Spektren bis auf –31°C gekühlter Proben von **4** zeigten jedoch keinerlei Anzeichen einer Verbreiterung bzw. weiteren Aufspaltung des Methylsignals zum Doppeldublett. Vielmehr bleibt dieses Signal im Temperaturbereich von –31 bis +60°C ebenso unverändert wie allerdings auch die Resonanzlinien der Phenylprotonen. Damit dürfte **4** eher in Form des Isomeren **4a** vorliegen.

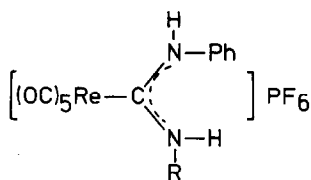
Überdies ist es wahrscheinlicher, dass im Primäraddukt **1**, (L_mM = Re(CO)₅, X = NPh, Y = NPrⁱ) das basischere Stickstoffatom, also das Isopropyl-N-Atom einen benachbarten Carbonylliganden angreift, als dass der Ringschluss über das phenyltragende Stickstoffatom erfolgt. D.h., auch die Anionen **3** sollten in der "a-Form" (**3a**) vorliegen. Im Massenspektrum von **4** (Exp. Teil) erscheint das Molekülion, das in Folge fünf (!) Carbonylgruppen herauspaltet, mit hoher Intensität. Basispeak ist das protonierte *N*-Isopropyl-*N'*-phenylcarbodiimid. Daneben treten die Massenspektrenlinien der Serien [Re(CO)_nCNPh]⁺ und [Re(CO)_nCN(H)Ph]⁺ (*n* = 0–5) auf, deren Entstehung auf mehrere parallel ablaufende Fragmentierungsprozesse im Chelateil des Moleküls zurückzuführen ist. In Fig. 1 ist ein Fragmentierungsschema für **4** skizziert.

2. Diaminocarbenkomplexe

Bei Protonierung der Addukte **3** (R = Prⁱ, Bu^t) mit zwei Äquivalenten HCl wird der Vierring an der C=N(Carboxamid)-Bindung gespalten. Die resultierenden Diaminocarbenkomplex-Kationen werden zweckmässig in Form ihrer Hexafluorophosphate isoliert. [Re(CO)₅{C(NHPrⁱ)NHPh}][PF₆] (**5**) und [Re(CO)₅{C(NHBu^t)NHPh}][PF₆] (**6**) sind farblose, luftstabile Substanzen, die sich in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Dichlormethan und Tetrahydrofuran gut, in Diethylether, Kohlenwasserstoffen und Wasser hingegen nicht lösen. Ihre IR-Spektren sind durch zwei scharfe ν(NH)-Banden zwischen 3410 und 3300 cm^{–1}, drei ν(CO)-Absorptionen bei 2150, 2100 und 2040 cm^{–1} sowie eine breite Bande um 1530 cm^{–1} gekennzeichnet, die wir der ν_{as}(N=C=N)-Schwingung des Carbenliganden zuordnen.

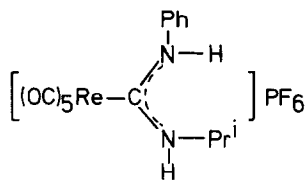
Das ¹H-NMR-Spektrum von **5** (Exp. Teil) zeigt bei 25°C statt des für die Methylprotonen der Isopropylgruppe erwarteten Dubletts ein Triplet bei 1.26 ppm. Die gleiche Beobachtung hatten wir bereits früher an einem entsprechenden Eisenkomplex [Fe(Cp)(CO)₂{C(NHPrⁱ)NHPh}][PF₆] (**7**) gemacht. Wie temperaturabhängige ¹H-NMR-Untersuchungen damals ergaben, besteht dieses Triplet in Wirklichkeit aus zwei überlagerten Dubletts angenähert gleicher Intensität [11,19].

Für diese Signalverdopplung ist die an Heteroatom-stabilisierten Carbenkomplexen häufig festgestellte gehinderte Rotation um die C(Carben)–Heteroatombindung (hier die beiden C–N-Bindungen) verantwortlich, wobei aus sterischen Gründen als Rotationsisomere lediglich **5a** und **5b** mit jeweils *exo*/*endo*-Anordnung der *N*-Substituenten in Betracht kommen [20–23].



(**5a**, R = Prⁱ;

6, R = Bu^t)



(**5b**)

Im Tieftemperaturspektrum (–30°C) von **7** war dieses Doppeldublett gut zu erkennen, bei +80°C koaleszierten die beiden Dubletts zu einem. Im Gegensatz dazu erbrachten ¹H-NMR-Messungen an **5** im Temperaturbereich –55 bis +80°C weder eine weitere Aufspaltung des Pseudotripletts noch Anzeichen einer Linienverbreiterung, also einer raschen Umwandlung der Rotameren ineinander. Die Rotationsbarriere muss hier wesentlich höher liegen als bei **7**.

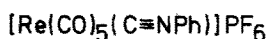
Im ¹H-entkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum treten jeweils drei statt der erwarteten zwei Signale im Bereich der Methyl- und sekundären Isopropyl-C-Atome sowie mindestens zehn Phenylresonanzen auf (Exp. Teil). Die intensitätsschwächeren Signale bei 20.3 und 51.6 ppm – die beiden verbleibenden Linienpaare bei 21.4 und 22.3 bzw. 46.6 und 54.8 ppm haben ungefähr gleiche Intensität und stammen von den in angenähert gleicher Menge vorhandenen Isomeren **5a** und **5b** – sowie die überzähligen Phenylresonanzen schreiben wir einem “Zersetzungsprodukt” ([Re(CO)₅CNPrⁱ][PF₆], vgl. 3.) zu, das sich unter den Aufnahmebedingungen des Spektrums (35–40°C, 12 h) gebildet hat. Tatsächlich weist ein danach aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum wesentlich mehr Linien im aliphatischen Bereich auf, entsprechend neu hinzugekommener Isopropylspezies.

Im Unterschied zu **5** liegt **6** offenbar nicht als Konformerengemisch vor. Sein ¹H-NMR-Spektrum zeigt die für die *t*-Butyl-, die beiden nichtäquivalenten NH- und die Phenylprotonen erwarteten vier Singulets. Vermutlich kann der sperrige Bu^t-Rest nurmehr die *exo*-Position (mit *endo*-ständigen Phenyl) einnehmen (vgl. Lit. 11).

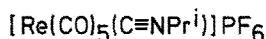
3. Isocyanidkomplexe

Wie wir bereits berichtet haben, lassen sich zweifach Heteroatom-stabilisierte Carbenkomplexe, die die Atomfolge L_nM{C(Y)NHR} enthalten, in Umkehrung ihrer “klassischen Bildungsweise” [24] durch Eliminierung eines Moleküls HY (Alkohol, Amin) in Isocyanidkomplexe überführen [25]. Im vorliegenden Fall genügt es, Komplex **6** 22 h in siedendem THF zu erhitzen, um daraus quantitativ ein Molekül Amin herauszuspalten. Die Amineliminierung erfolgt allmählich schon beim Stehenlassen einer Lösung von **6** bei Raumtemperatur. Aus diesem Grund gelingt es auch nicht, **6** völlig analysenrein zu erhalten: es “zerfällt” teilweise bereits während des Umkristallisierens.

Entsprechend zeigt das IR-Spektrum von **6** neben den für ein Pentacarbonyl(di-aminocarben)rhenium-Kation erwarteten Absorptionen stets eine schwache Bande bei 2220 cm^{-1} , die wir einer Isocyanid-Valenzschwingung zuordnen. Im IR-Spektrum des isolierten Reaktionsprodukts tritt diese Bande mit mittlerer Intensität auf und ist von zwei deutlich nach höheren Wellenzahlen verschobenen CO-Absorptionen (2160 , 2057 cm^{-1}) begleitet, die es jedoch nach wie vor als Pentacarbonylderivat ausweisen. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei 7.57 ppm und die Ergebnisse der Elementaranalyse machen schliesslich zweifelsfrei klar, dass bei der Thermolyse von **6** der Phenylisocyanidkomplex **8** entstanden ist.



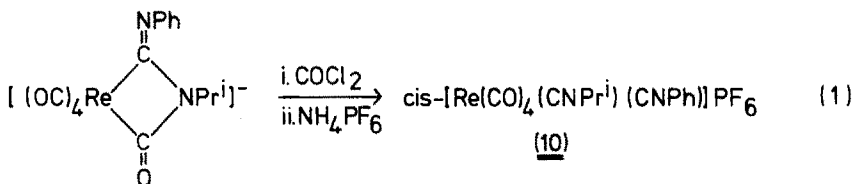
(8)



(9)

Auch **5** eliminiert bei thermischer Beanspruchung merklich Amin (vgl. (2)) ohne dass jedoch auf diesem Weg eine vollständige Umsetzung erzielt würde. Dagegen führt die Behandlung mit Phosgen/Triethylamin zum Erfolg, wobei hier interessanterweise der *Isopropylisocyanidkomplex 9* resultiert. Ein völlig analoges Verhaltensmuster hatten wir am Cyclopentadienyleisensystem festgestellt, wo $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{C}(\text{NHBU}^i)\text{NHPh})][\text{PF}_6]$ ebenfalls thermisch nur *t*-Butylamin und $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{C}(\text{NHPr}^i)\text{NHPh})][\text{PF}_6]$ Phosgen/ NEt_3 unterstützt nur Anilin (als PhNCO) eliminiert [25]. Vergleichbare Reaktionen wurden auch von anderen Autoren beobachtet. So entsteht bei der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\{\text{C}(\text{NHMe})_2\}$ mit Triphenylphosphan auch $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CNMe})\text{PPh}_3$ [21], Amino(thio)carbenkomplexe $\text{L}_n\text{M}\{\text{C}(\text{NHR})\text{SR}'\}$ oder Thiocarbamoylstufen $\text{L}_n\text{M}\{\text{C}(=\text{S})\text{NHR}\}$, wie sie bei Isocyanidkomplexsynthesen aus koordiniertem Thiocarbonyl [26–28] oder Dithiocarben [29] und freiem Amin durchlaufen werden, spalten spontan $\text{R}'\text{SH}$ bzw. H_2S ab, und auch die NHMe_2 -Eliminierung aus trisalkylsubstituierten Diaminocarbenkomplexen $\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})\{\text{C}(\text{NHR})\text{NMe}_2\}\text{L}$ verläuft glatt [30]. Ebenso sind bei den Umwandlungen von Methyl- in andere Alkylisocyanid-Liganden durch Erhitzen im Überschuss des betreffendenamins klar Carbenkomplexe "zwischengeschaltet" [20].

Die Umsetzung des Pentacarbonylrhenat/Carbodiimid-Addukts **3** ($\text{R} = \text{Pr}^i$) mit Phosgen liefert den Diisocyanidkomplex **10** (Gl. 1).



Dabei nehmen wir einen primären Angriff der Lewissäure am exozyklischen Sauerstoff des Chelatliganden an, gefolgt von der Herausspaltung eines Oxidions (als CO_2) aus dem Carbamoyl- und Ringöffnung im Formamidinteil des Adduktes. Zur besseren Isolierung und Reinigung des als Chlorid anfallenden Reaktionsprodukts wird dieses in das Hexafluorophosphat überführt. Im IR-Spektrum (KBr) von **10** treten Banden bei 2224 und 2199 cm^{-1} auf, also in einem für kationische Isocyanidkomplexe typischen Bereich. Wie schon bei **9** erscheinen auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** die Methylprotonen der Isopropylgruppe als verdoppeltes Triplet

(1.50 ppm), und statt eines Septetts für das Me_2CH -Proton ist ein deutlich stärker strukturiertes Multiplett bei 4.26 ppm auszumachen. In ersterem Fall ist der vicinalen HH-Kopplung zusätzlich eine 1,3- ^{14}NH -Kopplung, in letzterem eine 1,2- ^{14}NH -Kopplung überlagert, wobei die Kopplungskonstanten $^3J(\text{NH})$ (2.5 Hz) und $^2J(\text{NH})$ (2.1 Hz) grössenordnungsmässig mit Literaturwerten korrespondieren [31,32].

Mono- und Diisocyanidrhenumkomplexe des hier beschriebenen Typs wurden mit Ausnahme des Hieberschen $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNTol}^p)_2]\text{Cl}$ [33] unseres Wissens bisher nicht hergestellt [34]. Dagegen existieren eine grössere Zahl isocyanidreicherer Rhenium(I)- und Rhenium(III)-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Re}(\text{CO})_{6-n}(\text{CNR})_n]^+$ ($n = 3-6$) [35], $[\text{ReX}(\text{CNR})_6]^{2+}$ oder $[\text{ReX}_2(\text{CNR})_5]^+$ [36,37] sowie eine Reihe neutraler Spezies (z.B. $\text{ReX}(\text{CO})_{5-n}(\text{CNR})_n$ [35,38], $\text{ReX}_3(\text{CNR})_4$ [39,40]) einschliesslich solcher mit Heteroelementisocyaniden CNEMe_n ($\text{EMe}_n = \text{SiMe}_3$, GeMe_3 , SnMe_3 [41,42], AsMe_2 [43]) als Liganden.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter N_2 -Schutz in getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. *N*-Phenyl-*N'*-isopropylcarbodiimid und *N*-Phenyl-*N'*-*t*-butylcarbodiimid [44] wurden ebenso wie $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ [45] nach Literaturvorschriften hergestellt. Für die Protonierung wurde eine Lösung von HCl in Diethylether verwendet, deren Gehalt durch Titration mit 0.1 *M* NaOH ermittelt wurde.

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden folgende Geräte verwendet: IR: Zeiss IMR-16 und Beckman IR-12 Spektralphotometer, MS: Varian MAT CH-5 (Anregungsenergie 70 eV), ^1H -NMR: JEOL INM-60 HL, ^{13}C -NMR: JEOL FX 90Q. Die Schmelzpunkte (Büchi Modell 510) sind unkorrigiert.

1. Addukte $\{\text{Na}_x\text{K}_{1-x}[\text{Re}(\text{CO})_5] + \text{PhN}=\text{C}=\text{NR}\}$ (3, $R = \text{Pr}^i$; Bu^i)

Zu 62.5 ml einer 0.08 *M* THF-Lösung von $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ (5.0 mmol) gibt man bei -78°C 5.0 mmol des jeweiligen Carbodiimids, lässt dann auf Raumtemperatur erwärmen und nimmt in Abständen von 2 h (3, $R = \text{Pr}^i$) bzw. 2 Wochen (3, $R = \text{Bu}^i$) IR-Spektren der Reaktionslösungen auf. Nach 6 h (3, $R = \text{Pr}^i$) bzw. 95 Tagen (3, $R = \text{Bu}^i$) waren die charakteristischen Absorptionen der Reaktanden verschwunden und neue Banden bei 2058st, 1952sst,br, 1905sst [$\nu(\text{CO})$] und 1575st,br [$\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{N})$] (3, $R = \text{Pr}^i$) bzw. 2058st, 1950sst,br, 1905sst und 1569sst,br cm^{-1} (3, $R = \text{Bu}^i$) voll ausgebildet.

2. 1-Tetracarbonyl-*N*-isopropyl-[4-(phenylamino)carbena]rhena-3-azetidin-2-on, $[\text{Re}\{\text{C}(\text{NHPh})\text{N}(\text{Pr}^i)\text{C}(=\text{O})\}(\text{CO})_4] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4)

5.0 mmol des Addukts 3 ($R = \text{Pr}^i$) (vgl. 1.) werden bei -78°C mit 2.17 ml einer 2.3 *M* HCl-Lösung in Ether (5.0 mmol) umgesetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit insgesamt 500 ml einer CH_2Cl_2 /Pentan-Mischung (1/6) in mehreren Portionen extrahiert und die vereinigten Extrakte wieder zur Trockene eingengt. Man nimmt in CH_2Cl_2 auf und chromatographiert an einer Kieselgelsäule. Die zweite, gelbe Fraktion enthält das Produkt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan verbleiben 0.25 g (10%) gelbe Kristalle (Fp. 72°C , Zers.). Analyse: Gef.: C, 35.32; H, 2.45; N, 4.93. $\text{C}_{15.5}\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{Re}$ (529.94) ber.: C, 35.13; H, 2.66; N, 5.28%. MS(70 eV); *m/e*

(^{187}Re) (rel.Int.%) 488(79) M^+ ; 487(51) $[M - H]^+$; 460(9), 432(19), 404(39), 376(17), 348(29) $\{[M - n\text{CO}]^+ (n = 1-5)\}$; 459(18), 431(14) $\{[M - H - n\text{CO}]^+ (n = 1, 2)\}$; 445(7), 417(6), 389(89), 361(39), 333(31), 305(33), $\{[M - \text{Pr}^i - n\text{CO}]^+ (n = 0-5)\}$; 430(45), 402(56), 374(65), 346(46), 318(17), 290(24) $\{[\text{Re}(\text{CO})_n\text{CNPh}]^+ (n = 5-0)\}$; 278(30) $[\text{ReNPh}]^+$; 161(100) $[\text{HPhNCPr}^i]^+$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.35 (d, 6H, Me, J 6.0 Hz); 4.00 (m, 1H, CHMe_2); 6.65 (s, 1H, NH); 7.0–7.9 (m, 5H, Ph). IR (CH_2Cl_2): 3310s ($\nu(\text{NH})$); 2090sst, 1990sst,br, 1946sst ($\nu(\text{CO})$); 1710m,br, 1560st,br ($\nu(\text{Carbamoyl}) + \nu(\text{Carben})$) cm^{-1} .

3. *Pentacarbonyl{(N-isopropyl-N'-phenyl)diaminocarben}rhenium-hexafluorophosphat, $[\text{Re}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NHPr}^i)\text{NHPh}]\}[\text{PF}_6]$ (5)*

5.0 mmol des Addukts 3 ($R = \text{Pr}^i$) (vgl. 1.) werden bei -78°C mit 10.0 mmol HCl in Ether protoniert. Man lässt auf Raumtemp. erwärmen und zieht das Lösungsmittel völlig ab. Der Rückstand wird in 100 ml Aceton aufgenommen, dann wird mit 0.82 g (5.0 mmol) $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ versetzt, noch 1 h gerührt, filtriert (Avicel) und die Lösung zur Trockne eingeeengt. Man nimmt den Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 auf, fällt das Produkt durch Zugabe von Ether und kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Ether um: 1.05 g (33%) farbloser Feststoff (Fp. 143°C). Analyse: Gef.: C, 28.57; H, 2.36; N, 4.36. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_5\text{PRe}$ (633.45) ber.: C, 28.44; H, 2.23; N, 4.42%. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 1.26 ("t", 6H, Me, J 6.5 Hz); 4.00 (m, 1H, CHMe_2); 7.1–7.6 (m, 6H, Ph + NHPr^i); 8.50 (s, 1H, NHPh). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 183.8 (C(Carben)); 181.9 (CO_{trans}); 179.9 (CO_{cis}); 141.2, 136.5, 131.7, 130.6, 129.9, 129.4, 129.0, 127.9, 127.4, 113.5 (Ph); 54.8, 46.6 (CHMe_2); 22.3, 21.4 (Me); die intensitätschwächeren Linien bei 51.6 und 20.3 ppm stammen vom "Zersetzungsprodukt" $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{CNCH}(\text{CH}_3)_2][\text{PF}_6]$. IR (CH_2Cl_2): 3415s, 3325ss ($\nu(\text{NH})$); 2166m, 2100m, 2048sst ($\nu(\text{CO})$); 1533m,br ($\nu(\text{Carben})$); 848sst ($\nu(\text{PF}_6)$) cm^{-1} .

4. *Pentacarbonyl{(N-t-butyl-N'-phenyl)diaminocarben}rhenium-hexafluorophosphat, $[\text{Re}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NHBu}^t)\text{NHPh}]\}[\text{PF}_6]$ (6)*

Aus 5.0 mmol Addukt 3 ($R = \text{Bu}^t$) wie unter 3. beschrieben. Die Acetonlösung wird nach Filtration über Avicel auf 20 ml eingeeengt und 6 durch Zugabe von Ether ausgefällt. Das als farbloser Feststoff anfallende Produkt (0.44 g (14%), Fp. 120°C) ist auch durch mehrfaches Umkristallisieren aus THF/Ether oder aus CH_2Cl_2 /Ether nicht analysenrein zu erhalten (vgl. Text, Abschnitt 3). Analyse: Gef.: C, 27.55; H, 2.30; N, 3.47. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_5\text{PRe}$ (647.48) ber.: C, 29.68; H, 2.49; N, 4.33%. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 1.56(s, 9H, Me); 7.45 (s, 5H, Ph); 7.59 (s, 1H, NHBu^t); 8.30 (s, 1H, NHPh). IR (CH_2Cl_2): 3410s, 3385s ($\nu(\text{NH})$); 2220s ($\nu(\text{CN})$) ("Zersetzungsprodukt" $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{CNPh}][\text{PF}_6]$); 2142m, 2103s, 2035sst ($\nu(\text{CO})$); 1525m ($\nu(\text{Carben})$); 830sst ($\nu(\text{PF}_6)$) cm^{-1} .

5. *Pentacarbonyl(phenylisocyanid)rhenium-hexafluorophosphat, $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{CNPh})]\text{PF}_6$ (8)*

0.15 g (0.23 mmol) 6 werden in 25 ml THF gelöst und 22 h unter Rückfluss erhitzt. Einengen der Lösung auf ca. 5 ml, Ausfällen mit Ether und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Ether ergibt einen farblosen Feststoff (0.06 g (45%), Fp. 198°C , Zers.). Analyse: Gef.: C, 25.33; H, 0.96; N, 2.42. $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{F}_6\text{NO}_5\text{PRe}$ (574.34) ber.: C, 25.10; H, 0.88; N, 2.44%. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ 7.57 (s, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): δ 177.9 (CO_{trans}); 176.1 (CO_{cis})p 132.1, 130.4, 128.0 (Ph); 126.7 br (CNPh). IR (CH_2Cl_2): 2220s ($\nu(\text{CN})$); 2160m, 2062sst ($\nu(\text{CO})$); 842st ($\nu(\text{PF}_6)$) cm^{-1} .

6. *Pentacarbonyl(isopropylisocyanid)rhenium-hexafluorophosphat*, $[Re(CO)_5(CNPr^i)]-[PF_6]$ (**9**)

200 mg (0.32 mmol) **5** werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach Zugabe von 0.1 g (1.0 mmol) Triethylamin und Aufkondensieren von 0.1 g (1.0 mmol) Phosgen erhitzt man 4 h unter Rückfluss (Kühlertemperatur $-25^\circ C$). Abziehen zur Trockne ergibt einen gelbbraunen Feststoff, den man mehrmals mit Ether wäscht und dann in wenig Aceton aufnimmt. Der Aceton-unlösliche Rückstand ($[NEt_3H]Cl$) wird abfiltriert und die klare Acetonlösung mit Ether versetzt. Schon nach wenigen Stunden kristallisiert **9** in Form farbloser Kristalle (0.07 g (43%), Fp. $157^\circ C$). **9** kann aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert werden. Analyse: Gef.: C, 19.86; H, 1.41; N, 2.77. $C_9H_7F_6NO_5PRe$ (540.33) ber.: C, 20.01; H, 1.31; N, 2.59%. 1H -NMR ($(CD_3)_2CO$): δ 1.54 (dt, 6H, $CHMe_2$, $^3J(HH)$ 6.6, $^3J(NH)$ 2.3 Hz); 4.52 (Septett von Triplets, 1H, $CHMe_2$, $^2J(NH)$ 2.1 Hz). IR (CH_2Cl_2): 2232m ($\nu(CN)$); 2161st, 2108m, 2048sst ($\nu(CO)$); 840st ($\nu(PF_6)$) cm^{-1} .

7. *Tetracarbonyl(isopropylisocyanid)(phenylisocyanid)rhenium-hexafluorophosphat*, $[Re(CO)_4(CNPr^i)(CNPh)][PF_6]$ (**10**)

In 5.0 mmol Addukt-Lösung **3** ($R = Pr^i$) (vgl. 1.) leitet man bei $0^\circ C$ 15 Min einen schwachen Strom von Phosgen ein. Nach vollständiger Entfernung des Solvens wird in 100 ml Aceton aufgenommen, mit 0.82 g (5.0 mmol) $[NH_4][PF_6]$ versetzt und 1 h gerührt. Man filtriert über Avicel, engt das Filtrat auf 20 ml ein und fällt **10** durch Zugabe von Diethylether aus.

Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether ergibt einen farblosen Feststoff (1.67 g (54%), Fp. $111^\circ C$). Analyse: Gef.: C, 29.44; H, 2.01; N, 4.46. $C_{15}H_{12}F_6N_2O_4PRe$ (615.44) ber.: C, 29.27; N, 1.97; N, 4.55%. 1H -NMR (CD_3CN): δ 1.50 (dt, 6H, $CHMe_2$, $^3J(HH)$ 6.0, $^3J(NH)$ 2.5 Hz); 4.26 (Septett von Triplets, 1H, $CHMe_2$, $^2J(NH)$ 2.1 Hz); 7.53 (s, 5H, Ph). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR($(CD_3)_2CO$): δ 179.2 (CO_{eq}); 177.6 (CO_{ax}); 131.5, 130.1, 127.8 (Ph); 126.5 (CNR); 50.9 ($CHMe_2$); 22.2 ($CHMe_2$). IR (CH_2Cl_2): 2230s, 2198m ($\nu(CN)$); 2120st, 2040sst ($\nu(CO)$); 842sst ($\nu(PF_6)$) cm^{-1} .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 R.W. Brink und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1062.
- 2 W.P. Fehlhammer, P. Hirschmann und A. Mayr, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 153.
- 3 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und M. Ritter, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 660; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 641.
- 4 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und H. Stolzenberg, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 661; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 626.
- 5 H. Stolzenberg und W.P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) C7.
- 6 L. Busetto, M. Monari, A. Palazzi, V. Albano und F. Demartin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1849.
- 7 H. Stolzenberg, W.P. Fehlhammer, M. Monari, V. Zanotti und L. Busetto, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 73.
- 8 H. Werner, *Coord. Chem. Rev.*, 43 (1982) 165.
- 9 J.M. Maher und N.J. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7604.

- 10 W.P. Fehlhammer und A. Mayr, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 153.
- 11 W.P. Fehlhammer, G. Christian und A. Mayr, *J. Organomet. Chem.*, 199 (1980) 87.
- 12 I.S. Butler, *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 359.
- 13 P.V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.*, 23 (1977) 183.
- 14 W.P. Fehlhammer, P. Hirschmann und A. Völkl, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 251.
- 15 W.P. Fehlhammer, P. Hirschmann und H. Stolzenberg, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 165.
- 16 H. Werner, B. Heiser und C. Burschka, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3069.
- 17 T. Sawai und R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 80 (1974) 91.
- 18 R.J. Angelici, *Acc. Chem. Res.*, 5 (1972) 335.
- 19 Vgl. z.B. auch: F.A. Bottino, A. Recca und P. Finocchiaro, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 373.
- 20 B.V. Johnson, D.P. Sturtzel und J.E. Shade, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) 89.
- 21 K. Oefele und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 529.
- 22 R.J. Angelici und L.M. Charley, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 205.
- 23 R.J. Angelici, P.A. Christian, B.D. Dombek und G.A. Pfeffer, *J. Organomet. Chem.*, 67 (1974) 287.
- 24 E.M. Badley, J. Chatt, R.L. Richards und G.A. Sim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 1322.
- 25 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 57.
- 26 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2403.
- 27 F. Faraone, P. Piraino, V. Marsala und S. Sergi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 859.
- 28 L. Busetto und A. Palazzi, *Inorg. Chim. Acta*, 19 (1976) 233.
- 29 F.B. McCormick und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1231.
- 30 B.V. Johnson und J.E. Shade, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 357.
- 31 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 13 (1968) 387.
- 32 Y. Yamamoto und H. Yamazaki, *J. Coord. Chem.*, 6 (1977) 241.
- 33 W. Hieber und L. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 287 (1956) 214.
- 34 Die Komplexe $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{CNR}][\text{BF}_4]$ sind auch durch Umsetzung des "Lewis-aciden Metallkomplexes" $\text{Re}(\text{CO})_5\text{BF}_4$ mit Isocyaniden erhältlich: W. Beck, persönliche Mitteilung.
- 35 P.M. Treichel und J.P. Williams, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) 39.
- 36 J.D. Allison, T.E. Wood, R.E. Wild und R.A. Walton, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3540.
- 37 C.J. Cameron, D.E. Wigley, R.E. Wild, T.E. Wood und R.A. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 345.
- 38 H. Behrens, H.-J. Ranley und E. Lindner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 409 (1974) 299.
- 39 M. Freni und P. Romiti, *J. Organomet. Chem.*, 87 (1975) 241.
- 40 P.M. Treichel, J.P. Williams, W.A. Freeman und J.I. Gelder, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) 247.
- 41 P. Würstl, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- 42 V. Schneider, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1981.
- 43 H. Behrens, G. Landgraf, P. Merbach, M. Moll und K.-H. Trummer, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 217.
- 44 S. Hünig, H. Lehmann und G. Grimm, *Liebigs Ann. Chem.*, 579 (1953) 77.
- 45 J.E. Ellis und E.A. Flom, *J. Organomet. Chem.*, 99 (1975) 263.