

SYNTHESEN IM SYSTEM {CARBONYLMETALLAT/KETENIMIN/SÄURE}

III *. NEUE FERRA- UND RHENAAZETIDINE

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 22. April 1985)

Summary

The metal carbonyl anions $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ and $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ undergo regio- and site-specific [2 + 2]-cycloadditions with the ketenimines $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) to give the (isolable) anionic complexes $[\text{L}_n\text{M}\{\text{C}(=\text{CPh}_2)\text{N}(\text{R})\text{C}(=\text{O})\}]^-$ ($\text{L}_n\text{M} = \text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}, \text{Re}(\text{CO})_4$) which have been alkylated and acylated at the exocyclic oxygen atom of the carbonyl function. The result is stable neutral complexes having a metallazetidine structure which is composed of an α -metallated enamine and an N,O carbene part. IR, ^1H , and ^{13}C NMR data are presented.

Zusammenfassung

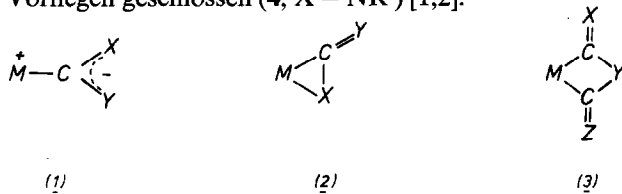
Die Carbonylmetallate $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ und $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ gehen mit den Keteniminen $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) regio- und seitenspezifische [2 + 2]-Cycloadditionen zu den (isolierbaren) Komplexanionen $[\text{L}_n\text{M}\{\text{C}(=\text{CPh}_2)\text{N}(\text{R})\text{C}(=\text{O})\}]^-$ ($\text{L}_n\text{M} = \text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}, \text{Re}(\text{CO})_4$) ein, die am exozyklischen Carbamoylsauerstoff alkyliert und acyliert werden. Es resultieren stabile Neutralkomplexe mit einer Metallazetidin-Struktur, die sich aus den Baueinheiten eines α -metallierten Enamins und eines N,O-Carbens zusammensetzt. IR- sowie ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzdaten werden mitgeteilt.

Einleitung

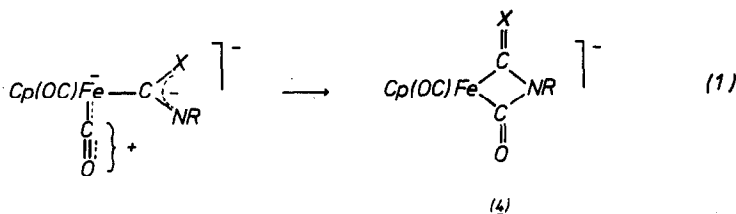
“Basische Metalle” bilden mit Heteroallenen Lewisbasen/Lewissäuren-Addukte der Form 1 oder 2, die mit Elektrophilen (z.B. HX [1–3], RX [4–9], $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ [10–12], COCl_2 [1,2,13] oder L_nM^{m+} [14–16]) zu zahlreichen synthetisch und strukturell interessanten metallorganischen Komplexverbindungen (z.B. Carben-, Heterozyklen-, Isocyanid-, Thiocarbonyl- und Heteroallen-verbrückten Metall-

* II. Mitteilung siehe Ref. 17.

komplexen) weiterreagieren. Wie wir gezeigt haben, ist auch eine Variante möglich, bei der Addukte des Typs 3 auftreten [1–3]. Voraussetzung dafür ist, dass ein geeigneter elektrophiler Reaktionspartner (CZ) bereits im Primäraddukt vorhanden ist. In der Koordinationssphäre des Metalls kommt es dann spontan zur Bindungsknüpfung zwischen einem negativierten Heteroatom (meist Stickstoff) des Heteroalens und dem positivierten C-Atom eines benachbarten CO-Liganden (Gl. 1). Die resultierenden anionischen Ferraazetidine sind teils isolierbar (4, X = CPh₂) [3], teils wird lediglich aus Spektren (und den Folgeprodukten) auf ihr zwischenzeitliches Vorliegen geschlossen (4, X = NR') [1,2].



Wie 1 und 2 ist auch 3 bzw. sind die Ferraazetidine 4 weiteren Umsetzungen mit externen Elektrophilen zugänglich. Mit H⁺ reagieren sie unter Öffnung des Vier-ringes an der Carboxamid-Bindung zu Iminoacyl- bzw. Aminocarben(carbonyl)-komplexen [3], während Alkylierungs- oder Acylierungsmittel stabile Neutralkomplexe mit intaktgebliebener Ferraazetidin-Ringstruktur ergeben. Ihre stereochemischen Details sind durch die Röntgenstrukturanalyse von [Fe{C(=CPh₂)N(Me)C(OEt)}(η-C₅H₅)(CO)] bekannt [17].

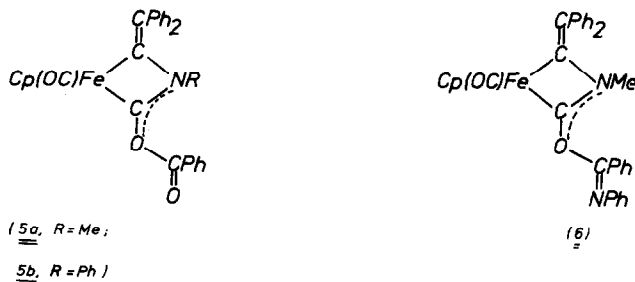


Entsprechende viergliedrige Cobalta-Heterozyklen stellten Werner et al. kürzlich durch Addition von Isocyanaten oder Isothiocyanaten an die Metall-Isocyanid-Bindung im elektronenreichen [Co(η-C₅Me₅)(CNR)L] (L = Phosphan) her [18].

In dieser Arbeit berichten wir über weitere stabile Ferraazetidine aus [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂]⁺, Ketenimininen und Acylierungsreagentien sowie über die ersten Rhenaazetidine, die nach dem gleichen Syntheseprinzip erhältlich sind.

Synthesen, IR- und Massenspektren

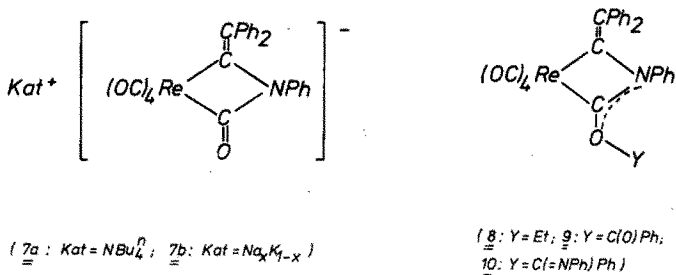
Die Herstellung der anionischen Ferraazetidin-Komplexe 4 (X = CPh₂; R = Me (4a), Ph (4b)), ihre Isolierung als Tetra-n-butylammoniumsalze und ihre in situ-Benzoylierung zu 5 wurden bereits mitgeteilt [3,17].



Die Umsetzung mit *N*-Phenyl-benzimidchlorid zum karmesinroten **6** verläuft analog, wenngleich wesentlich langsamer: erst nach Stunden ist in den IR-Spektren die $\nu(\text{CO})$ -Absorption des Carbonylliganden im Ausgangskomplex **4a** gänzlich verschwunden, und hat die wiederum nur eine, um 50 cm^{-1} hochfrequent verschobene CO-Bande des Produkts ihre volle Intensität erreicht. Zusammen mit der gleichzeitig von 1525 auf 1489 cm^{-1} abgesenkten $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Carboxamidbande spricht dies klar für eine Benzimidierung des Carbamoylsauerstoffs unter Erhalt der Chelatvierringstruktur.

Auch die Adduktbildung zwischen Pentacarbonylrhenat und Diphenylketen-*N*-phenylimin wird IR-spektroskopisch kontrolliert. Sie ist bei 20°C erst nach etwa einem Tag abgeschlossen (wogegen $\text{K}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NMe}$ auch nach 45 Tagen noch keine Reaktion zeigen). Wieder kann das komplexe Anion mit grossvolumigen Gegenionen in kristalliner Form isoliert werden. Am zweckmässigsten setzt man dazu das Carbonylmetallat als Tetra-*n*-butylammonium-Salz ein. Lösungs- wie Festkörper-IR-Spektren der resultierenden Komplexverbindung **7a** weisen lediglich drei statt der unter der Annahme von C_s -Symmetrie zu erwartenden vier $[3A' + A'']$ $\nu(\text{CO})$ -Banden sowie die Absorptionen der exozyklischen $\text{C}=\text{C}$ - und $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindungen auf.

Für die weiteren Umsetzungen mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat, Benzoylchlorid und Benzimidchlorid ist es völlig ausreichend, **7** 'in situ' aus $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ und Ketenimin herzustellen. Die Alkylierungs- und Acylierungsprodukte **8–10** sind hellgelbe bis -braune kristalline Substanzen, die unzersetzt schmelzen.



Das IR-Lösungsspektrum (CH_2Cl_2) von **10** zeigt die theoretisch geforderte Zahl von vier, die von **8** und **9** dagegen wieder nur drei CO-Valenzschwingungen, die im Vergleich mit **7** um durchschnittlich 35 cm^{-1} höher liegen; dafür erscheint die neue $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ - (bzw. $\nu_{\text{as}}(\text{N}\equiv\text{C}\equiv\text{O})$ -) Carben- gegenüber der ursprünglichen $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Carbamoylbande jeweils um einen ähnlichen Betrag langwellig verschoben.

In den Massenspektren von **6**, **8**, **9** und **10** sind zunächst die Linien der Molekülonen und sämtlicher durch deren schrittweise Decarbonylierung erzeugten Fragmente eindeutig identifizierbar (exp. Teil). Dagegen lässt sich die beobachtete Herausspaltung eines zweiten bzw. fünften CO-Moleküls aus den Iminoacylverbindungen **6** und **10** unseres Erachtens nur unter der Annahme einer vorgeschalteten Umlagerung zur stabileren Carbenspezies **11** zwangslos erklären. Zugleich wird damit verständlich, warum aus den imino-acylierten Komplexionen praktisch kein PhNCPh , sondern ebenso wie aus **9** bevorzugt PhCO (oder $\text{Ph} + \text{CO}$) austritt. Von den weiteren Abbauprozessen der Chelatvierringe (Fig. 1) sind besonders die Cycloeliminierung von Ketenimin im Sinne einer $[4 \rightarrow 2 + 2]$ -Rückreaktion sowie die

(Fortsetzung s. S. 256)

TABELLE 1
 ^{13}C -NMR-SPEKTREN (δ -Werte (ppm), CDCl_3)

Verbindung	C(Carben)	CO	OC(=O)Ph od. OC(=NPh)Ph	C(=CPh ₂)	$=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^a$ (+ NC_6H_5)	C_3H_5	OCH_2CH_3 OCH_2CH_3	NCH_3
12a	229.3	223.2	–	152.3	145.9 129.8 126.8	131.0 127.6 124.5	71.3 15.2	33.1
12b	233.5	222.9	–	151.3	146.4 130.7 127.3 125.4	137.2 130.2 126.8 124.6	72.1 15.0	
5a	224.6	223.6	161.3	153.5	145.1 132.6 129.6 127.7 125.0	134.3 130.2 128.7 126.1	–	34.6

6	227.7	225.6	170.7	153.5	145.5 134.6 129.8 128.2 127.0	143.8 132.2 128.9 127.6 125.6	142.7 132.0 128.3 127.2 125.0	81.6	-	40.1
8	204.4	191.2 ^b 190.2 ^b 189.4 ^c	-	147.0	141.2 133.5 127.9 125.9	138.8 130.1 127.0 125.2	135.4 129.9 126.8	-	74.7 15.1	-
9	197.7	191.2 ^b 189.8 ^b 189.2 ^c	160.7	146.2	140.8 137.2 130.1 128.2 127.2	139.6 134.7 129.6 127.9 126.1	139.2 130.5 128.8 127.7 125.8	-	-	-
10	198.7	190.7 ^d 189.4 ^b	170.6	147.3	143.3 136.3 129.7 126.9 125.0	142.0 135.1 129.3 126.6	141.5 132.9 127.9 125.7	-	-	-

^a Anzahl und Zuordnung vgl. Text. ^b CO_{eq} (rel. Int.ca.1). ^c CO_{ax} (rel.Int.ca.2). ^d CO_{eq} (1)+CO_{ax} (2) (rel.Int.ca.3) [wobei CO_{eq} die beiden in der Chelatringebene liegenden und CO_{ax} die beiden dazu senkrecht angeordneten Carbonylliganden bezeichnen].

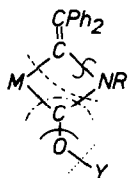
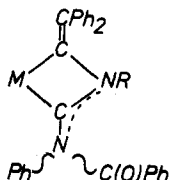


Fig. 1. Metallaazetidinring-Fragmentierungen im Massenspektrometer.

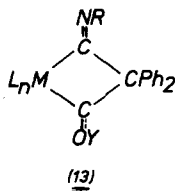
Abspaltung der exozyklischen OY-Funktion zu nennen, die vermutlich unter gleichzeitiger Ringöffnung im Enamin-Teil zu Vinyliden(isocyanid)- bzw. Isocyanidkomplexspezies führt (vgl. [17]). Letzterem Reaktionsschritt kommt bei unseren Diisocyanidkomplexsynthesen aus Carbonylmetallaten und Carbodiimiden zentrale Bedeutung zu [1,2].



(11)

NMR-Spektren

Tabelle 1 enthält die ^{13}C -NMR-Spektren von **5a**, der neu dargestellten Verbindungen **6** und **8–10** sowie zu Vergleichszwecken auch die der bereits früher vermessenen Komplexe $[\text{Fe}\{\text{C}(=\text{CPh}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{OEt})\}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$ (**12a**) und $[\text{Fe}\{\text{C}(=\text{CPh}_2)\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{OEt})\}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$ (**12b**) [17]. Ausgewählte ^1H -NMR-Daten können dem experimentellen Teil entnommen werden. Sämtliche Kernresonanzbefunde stützen die angenommene Metallaazetidin-Vierringstruktur mit zweifach Heteroatom-substituierter Carbenfunktion und exozyklischer CC-Doppelbindung. So beweist z.B. die chemische Verschiebung der CH_2 -Protonen in **8** (wie schon in **12a,b** [17]), dass die Ethylierung am Carbamoyl-Sauerstoffatom erfolgt ist. Aufschlussreich ist weiter, dass sich in den ^{13}C -NMR-Spektren sämtlicher Verbindungen ausser den Ethyl- und NMe-C-Resonanzen kein weiteres Signal eines sp^3 -C-Atoms findet [19], wie dies für die wahrscheinlichste Alternativstruktur **13** zu fordern wäre.



(13)

Von den ^{13}C -Linien im Tieffeldbereich des Spektrums ordnen wir jeweils die höchstfrequente und am wenigsten lagekonstante dem Carben-C-Atom zu. Es erscheint plausibel, dass dessen chemische Umgebung von der Variation von Y

stärker betroffen ist, als diejenige der entfernteren Carbonyl-C-Atome. Für letztere ergeben sich so bei beiden Komplexreihen auffallend konstante chemische Verschiebungen (Tab. 1), die in den engen Bereich entsprechender Literaturwerte von Carbonyleisen- und -rheniumverbindungen im allgemeinen sowie auch speziell von $\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})$ - und $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Komplexen fallen [20]. Im Gegensatz dazu überstreichen die Carben-C-Resonanzen etwa in Eisenkomplexen einen sehr weiten Bereich mit extremen Tieffeldverschiebungen (bis zu 450 ppm) für nichtstabilisierte und relativ niedrigen Frequenzen (bis 200 ppm) für doppelt π -Donor-stabilisierte Carbenliganden wie die hier beschriebenen. Aus den $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten lassen sich somit ziemlich verlässliche Aussagen über Zahl und Art der Heterosubstituenten am Carbenkohlenstoff treffen, die im vorliegenden Fall (**5a,6**) eindeutig den N,O-Carbentyp (δ 225 ppm, vgl. auch [21]) favorisieren und sowohl die monostabilisierte Alternative **13** (Erwartungswert > 250 ppm [20]) als auch die umgelagerte Bis-aminocarben-Form **11** ($\delta \approx 210$ ppm [20]) unter normalen Bedingungen ausschliessen. Anhaltspunkte zugunsten von N,O-Carbenspezies ergeben sich auch aus den ^{13}C -NMR-Spektren von Rheniumkomplexen, wenngleich hier wesentlich weniger Vergleichsmaterial ($\text{L}_n\text{Re}\{\text{C}(\text{OR})\text{R}'\}$: $\delta > 300$ [20]; $[\text{Re}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NHPr}^1)(\text{NHPh})\}]\text{PF}_6$: 180 ppm [22]) existiert. Die Linien um 160–170 ppm sind zweifelsfrei den Ester- und Iminoester-C-Atomen zuzuordnen, die von den Phenylsignalgruppen noch klar abgesetzten Absorptionen um 150 ppm den metallgebundenen Vinyl-C-Atomen. Die Mehrzahl der Literaturdaten über η^1 -Vinyleisenkomplexe steht damit im Einklang [20,23].

Bis zu vier chemisch verschiedene Phenylgruppen pro Komplex machen eine detaillierte Zuordnung der Linien im Bereich von 125–145 ppm unmöglich. Auch werden zumeist weniger Linien gefunden als theoretisch zu erwarten sind. Off resonance-Messungen gestatten jedoch wenigstens im Fall von **6** die Zuordnung der Signale bei 145.5, 143.8, 142.7, 134.6 und 132.2 ppm zu den *ipso*-C-Atomen der Phenylgruppen bzw. zum exozyklischen Vinyl-C-Atom, das im selben Bereich absorbiert [23].

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter N_2 -Schutz in wasserfreien N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ketenimine $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NMe}$ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NPh}$ [24], $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ [25] und $\text{NBu}_4^+[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ [25] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt, Triethyloxonium-tetrafluoroborat wurde von der Fa. Fluka bezogen. Die Herstellung des Addukts $\{\text{Na}_x\text{K}_{1-x}[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2] + \text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NMe}\}$ (**4a**) wurde bereits in einer früheren Mitteilung beschrieben [3].

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 510-Schmelzpunktbestimmungsapparat) sind unkorrigiert.

1. *[1-Carbonyl,1-(η -cyclopentadienyl)]-[2-(N-phenyl)benzimidoxycarbena]-N-methyl-[4-(1',1'-diphenyl)methyliden]ferra-3-azetidin*, $[\text{Fe}\{\text{C}(=\text{CPh}_2)\text{N}(\text{Me})\text{C}\{\text{OC}(=\text{NPh})\text{Ph}\}\}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]$ (**6**)

In die THF-Lösung von **4a** (10.0 mmol) [3] werden bei -78°C 2.16 g (10.0 mmol)

N-Phenyl-benzimidchlorid eingetragen. Man lässt langsam auf Raumtemperatur kommen, rührt weitere 22 h und entfernt dann das Solvens im Ölpumpenvakuum. Nun extrahiert man den roten Rückstand mehrmals mit insgesamt 500 ml einer 1/1 Ether/Pentan-Mischung und zieht die vereinigten Extrakte zur Trockne ab. Schliesslich nimmt man in CH_2Cl_2 auf, filtriert, versetzt bis zur beginnenden Trübung mit *n*-Pentan und lässt im Kühlschrank auskristallisieren. Nach nochmaligem Umfällen aus CH_2Cl_2 /*n*-Pentan ist die Substanz analysenrein. Ausbeute: 2.80 g (50%) karmesinrote Kristalle (Fp. 179°C, Zers.), die in CH_2Cl_2 und CHCl_3 sehr gut und in Aceton gut löslich sind. Analyse: Gef.: C, 74.37; H, 4.94; N, 4.92. $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{FeN}_2\text{O}_2$ (564.47) ber.: C, 74.47; H, 5.00; N, 4.96%. MS (Einlasstemp. 135°C): m/e (^{56}Fe) (rel. Int.%) 564(16) M^+ ; 536(87), 508(4) $\{[M - n\text{CO}]^+ (n = 1, 2)\}$; 471(100), 443(20) $\{[M - n\text{CO} - \text{Cp}]^+ (n = 1, 2)\}$; 431(66) $[M - \text{CO} - \text{PhCO}]^+$; 339(11) $[\text{FeCp}(\text{Ph}_2\text{C}_3\text{N}_2)]^+$; 328(7) $[\text{FeCp}(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{NMe})]^+$; 317(24); 313(10) $[\text{FeCp}(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{N})]^+$; 253(6) $[\text{FeCp}(\text{PhN}(\text{CN})\text{Me})]^+$; 224(11) $[\text{FeCp}(\text{CNPh})]^+$; 198(16) $[\text{FeCpPh}]^+$; 180(7) PhCNPh^+ ; 149(7) $[\text{FeCpCO}]^+$; 133(4) $[\text{FePh}]^+$; 121(32) $[\text{FeCp}]^+$; 105(15) PhCO^+ . $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 2.07 (s, 3H, NMe); 3.80(s, 5H, Cp); 6.8–7.8(m, 20H, Ph). IR (CH_2Cl_2): 1925sst $[\nu(\text{CO})]$; 1688m $[\nu(\text{C}=\text{N})]$; 1489st $[\nu_{\text{as}}(\text{Carben})]$; (KBr): 1242st, br $[\nu(\text{C}-\text{O})]$ cm^{-1} .

2. Addukt $\{ \text{NBu}_4^+[\text{Re}(\text{CO})_5] + \text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NPh} \}$ (7a)

Eine Lösung von 2.8 g (5.0 mmol) $\text{NBu}_4^+[\text{Re}(\text{CO})_5]$ in 75 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C mit 1.35 g (5.0 mmol) Diphenylketen-*N*-phenylimin versetzt. Laut IR-Spektrum ist die Adduktbildung nach ca. 24 h bei Raumtemp. beendet. Nun engt man auf ein Volumen von 20 ml ein und fällt das Addukt durch Zugabe von Ether/*n*-Pentan (1/1). Zur weiteren Reinigung wird nochmals in THF aufgenommen, über Avicel (Fa. Merck) filtriert und mit Ether gefällt: 2.83 g (68%) orangefarbener Feststoff (Fp. 123°C). Analyse: Gef.: C, 58.43; H, 7.16; N, 2.99. $\text{C}_{41}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$ (838.07) ber.: C, 58.76; H, 6.13; N, 3.34%. IR(KBr): 2042m, 1928sst, 1890st $[\nu(\text{CO})]$; 1615m $[\nu(\text{C}=\text{C})]$; 1528m $[\nu(\text{C}=\text{O}, \text{Carbamoyl})]$ cm^{-1} .

3. Addukt $\{ \text{Na}_x\text{K}_{1-x}[\text{Re}(\text{CO})_5] + \text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{NPh} \}$ (7b)

Zu 62.5 ml einer 0.08 M THF-Lösung von $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ gibt man bei -78°C 1.35 g (5.0 mmol) Diphenylketen-*N*-phenylimin, lässt dann auf Raumtemperatur erwärmen und noch 24 h reagieren. IR (THF): 2050m-st, 1945sst, br, 1900sst $[\nu(\text{CO})]$; 1627m $[\nu(\text{C}=\text{C})]$; 1530m, br $[\nu(\text{C}=\text{O}, \text{Carbamoyl})]$ cm^{-1} .

4. 1-Tetracarbonyl-(2-ethoxycarbena)-*N*-phenyl-[4-(1',1'-diphenyl)methyliden]rhena-3-azetidin, $[\text{Re}\{\text{C}(\text{C}=\text{Ph}_2)\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{OEt})\}(\text{CO})_4]$ (8)

Die nach 3. hergestellte Adduktlösung **7b** (5.0 mmol) wird zur Trockne abgezogen. Dann nimmt man in 60 ml CH_2Cl_2 auf, kühlt auf -78°C und versetzt mit einer Lösung von 0.95 g (5.0 mmol) $[\text{OEt}_3][\text{BF}_4]$ in 15 ml CH_2Cl_2 . Die Reaktionsmischung wird dunkelrot. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens entfernt und der Rückstand mehrmals mit 50 ml-Portionen *n*-Pentan extrahiert. Anschliessend wird erneut zur Trockne abgezogen und wie unter 1. aus CH_2Cl_2 /*n*-Pentan umkristallisiert. Es resultieren 1.0 g (32%) zitronengelbe Kristalle, die bei 149°C unzersetzt schmelzen. Analyse: Gef.: C, 52.01; H, 3.29; N, 2.18. $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{NO}_5\text{Re}$ (624.67) ber.: C, 51.92; H, 3.23; N, 2.24%. MS (Einlasstemp. 100°C): m/e (^{187}Re) (rel. Int.%) 625(52) M^+ ; 610(2) $[M - \text{Me}]^+$; 596(7) $[M - \text{Et}]$; 597(7), 569(7), 541(14),

513(14) $\{[M - n\text{CO}]^+ (n = 1-4)\}$; 580(2), 552(4), 524(16), 496(9), 468(6) $\{[M - \text{OEt} - n\text{CO}]^+ (n = 0-4)\}$; 568(21), 540(17), 484(21), 456(43) $\{[M - \text{COEt} - n\text{CO}]^+ (n = 0, 1, 3, 4)\}$; 421(14) $[\text{Re}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{CO})_2]^+$; 365(7) $[\text{ReC}_2\text{Ph}_2]^+$; 356(4) $[M - \text{C}_2\text{NPh}_3]^+$; 300(6) $[M - \text{C}_2\text{NPh}_3 - 2\text{CO}]^+$; 355(4), 327(6), 299(6), 271(7), 215(8), 187(24) $\{[\text{Re}(\text{CO})_n]^+ (n = 6-3, 1, 0)\}$; 269(7) $\text{Ph}_2\text{C}_2\text{NPh}^+$; 148(100) PhNCOEt^+ . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.30(t, 3H, $\text{CH}_3(\text{Et})$, J 6.4 Hz); 4.30 (q, 2H, $\text{CH}_2(\text{Et})$, J 6.4 Hz), 6.6–7.2 (m, 15H, Ph). IR (CH_2Cl_2): 2085m, 1982sst, 1935st $[\nu(\text{CO})]$; 1498m, 1482m $[\nu_{\text{as}}(\text{Carben})]$ cm^{-1} .

5. 1-Tetracarbonyl-(2-benzoxycarbena)-N-phenyl-[4-(1',1'-diphenyl)methyliden]rhena-3-azetidin, $[\text{Re}\{\text{C}=\text{CPh}_2\}\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{OCOPh})\}(\text{CO})_4]$ (9)

5.0 mmol des Addukts 7b (vgl. 3.) werden auf -78°C gekühlt und unter Rühren mit 0.7 g (5.0 mmol) frisch destilliertem Benzoylchlorid versetzt. Man lässt noch 2 h bei Raumtemp. stehen und arbeitet dann wie unter 1. beschrieben auf, wobei 2.2 g (62%) maisgelbe Kristalle (Fp. 137°C) resultieren. Analyse: Gef.: C, 54.83; H, 2.87; N, 1.98. $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{NO}_6\text{Re}$ (700.71) ber.: C, 54.85; H, 2.88; N, 2.00%. MS (Einlasstemp. 100°C): m/e (^{187}Re) (rel.Int.%) 701(2) M^+ ; 673(1), 645(2), 617(4), 589(2), 561(2) $\{[M - n\text{CO}]^+ (n = 1-5)\}$; 652(3); 596(3), 568(5), 540(9), 512(2), 484(3), 456(6) $\{[M - \text{PhCO} - n\text{CO}]^+ (n = 0-5)\}$; 430(14), 402(12), 374(9), 346(6), 318(5) $\{[\text{Re}(\text{CO})_n\text{CNPh}]^+ (n = 5-1)\}$; 355(11), 327(5), 299(5), 271(19), 243(5) $\{[\text{Re}(\text{CO})_n]^+ (n = 6-2)\}$; 279(15); 277(25); 269(100) $\text{Ph}_2\text{C}_2\text{NPh}^+$. $^1\text{H-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 6.7–8.0 (m, Ph). IR (CH_2Cl_2): 2085m, 1978sst, 1940st $[\nu(\text{CO})]$; 1770m, br $[\nu(\text{C}=\text{O})]$; 1205st $[\nu(\text{C}-\text{O})]$; (KBr): 1498m, 1475m, 1450m $[\nu_{\text{as}}(\text{Carben})]$ cm^{-1} .

6. 1-Tetracarbonyl-[2-(N-phenyl)benzimidoxycarbena]-N-phenyl-[4-(1',1'-diphenyl)methyliden]rhena-3-azetidin, $[\text{Re}\{\text{C}=\text{CPh}_2\}\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{OC}(\text{NPh})\text{Ph})\}(\text{CO})_4]$ (10)

5.0 mmol des Addukts 7b (vgl. 3.) werden bei -78°C mit 1.08 g (5.0 mmol) N-Phenyl-benzimidchlorid versetzt und anschliessend 22 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Aufarbeitung wie unter 1. und mehrfaches Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$: 1.41 g (36%) curryfarbene Kristalle (Fp. 163°C), die sich in Aceton, THF, CH_2Cl_2 und CHCl_3 sehr gut, in Benzen und Ether gut und in n-Pentan etwas lösen. Analyse: Gef.: C, 58.99; H, 3.31; N, 3.55. $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$ (775.83) ber.: C, 58.83; H, 3.25; N, 3.61%. MS (Einlasstemp. 150°C): m/e (^{187}Re) (rel.Int.%) 776(19) M^+ ; 748(16), 720(15), 692(100), 664(17), 636(6) $\{[M - n\text{CO}]^+ (n = 1-5)\}$; 643(4), 615(6), 587(1), 559(18) $\{[M - \text{PhCO} - n\text{CO}]^+ (n = 1-4)\}$; 561(16); 545(3); 543(3); 533(5); 532(5); 496(1) $[\text{Re}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{CNPh})\text{CO}]^+$; 468(3) $[\text{Re}(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{CNPh}]^+$; 479(1), 451(7), 423(4) $\{[M - \text{Ph}_2\text{C}_2\text{NPh} - n\text{CO}]^+ (n = 1-3)\}$; 456(19) $[\text{Re}(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{NPh})]^+$; 454(15); 427(5); 425(5); 374(6); 346(6), 318(3), 290(1) $\{[\text{Re}(\text{CO})_n\text{CNPh}]^+ (n = 3-0)\}$; 269(2) $\text{Ph}_2\text{C}_2\text{NPh}^+$; 187(2) Re^+ ; 180(26) PhCNPh^+ ; 105(22) PhCO^+ . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 6.2–7.4 (m, Ph). IR (CH_2Cl_2): 2078st, 1980Sch, 1967sst, 1935sst $[\nu(\text{CO})]$; 1700m, br $[\nu(\text{C}=\text{C})]$; 1490st, 1460st $[\nu_{\text{as}}(\text{Carben})]$; (KBr): 1235st, br $[\nu(\text{C}-\text{O})]$ cm^{-1} .

Dank

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

Literatur

- 1 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und M. Ritter, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 641.
- 2 W.P. Fehlhammer, G. Christian und A. Mayr, *J. Organomet. Chem.*, 199 (1980) 87.
- 3 W.P. Fehlhammer, P. Hirschmann und A. Mayr, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 153.
- 4 F.B. McCormick und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1231.
- 5 R.L. Harlow, J.B. Kinney und T. Herskovitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 813.
- 6 P.J. Brothers, C.E.L. Headford und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 195 (1980) C29.
- 7 M. Pasquali, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 165.
- 8 D.H. Farrar, R. Taylor und A. Walker, *Inorg. Chim. Acta*, 64 (1982) L195.
- 9 J. Amaudrut, A. Kadmiri, J. Sala-Pala und J.-E. Guerchais, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 53.
- 10 J.Y. Le Marouille, C. Lelay, A. Benoit, D. Grandjean, D. Touchard, H. Le Bozec und P. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 133.
- 11 A.J. Carty, P. Dixneuf, A. Gorgues, F. Hartstock, H. Le Bozec und N.J. Taylor, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3929.
- 12 C. Bianchini, A. Meli und G. Scapacci, *Organometallics*, 4 (1985) 264.
- 13 W.P. Fehlhammer und A. Mayr, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 153.
- 14 H. Werner, *Coord. Chem. Rev.*, 43 (1982) 165.
- 15 H. Stolzenberg, W.P. Fehlhammer und P. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, 246(1983) 105 und dort zit. Lit.
- 16 H. Stolzenberg, W.P. Fehlhammer, M. Monari, V. Zanotti und L. Busetto, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 73.
- 17 W.P. Fehlhammer, P. Hirschmann und H. Stolzenberg, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 165.
- 18 H. Werner, B. Heiser und C. Burschka, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3069.
- 19 L. Ernst, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1980.
- 20 B.E. Mann und B.F. Taylor, ¹³C-NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, London, 1981.
- 21 H. Motschi und R.J. Angelici, *Organometallics*, 1 (1982) 343.
- 22 W.P. Fehlhammer, P. Hirschmann und A. Völkl, in Vorbereitung.
- 23 D.L. Reger, K.A. Belmore, E. Mintz und P.J. McElligott, *Organometallics*, 3 (1984) 134; D.L. Reger und C.A. Swift, *Organometallics*, 3 (1984) 876.
- 24 H.J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, *Liebigs Ann. Chem.*, 718 (1968) 24.
- 25 J.E. Ellis und E.A. Flom, *J. Organomet. Chem.*, 99 (1975) 263.