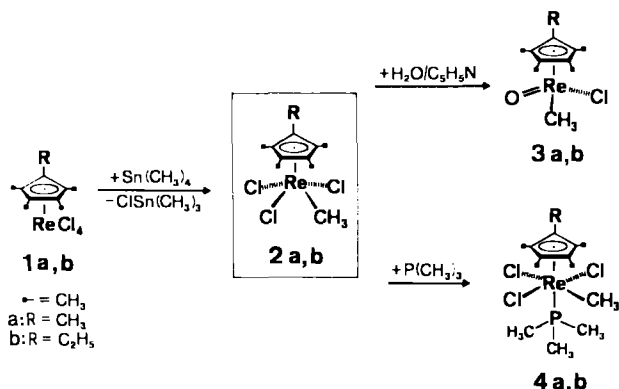


Zur Bedeutung von Organozinn-Verbindungen in der Olefin-Metathese: Synthese, Struktur und Lewis-Acidität von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CH}_3\text{ReCl}_3]^{\ast\ast}$

Von Wolfgang A. Herrmann*, Josef K. Felixberger, Eberhardt Herdtweck, Adolf Schäfer und Jun Okuda

Professor Heinz Harnisch zum 60. Geburtstag gewidmet

Tetraorganozinn-Verbindungen sind die wirkungsvollsten Cokatalysatoren bei der Olefin-Metathese. Nach Molybdän und Wolfram ist Rhenium das aktivste Katalysatormetall dieser Reaktion^[1]. Ein lösliches, nicht näher charakterisiertes Reaktionsprodukt aus ReCl_5 und $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ (Molverhältnis 2:3) war 1971 als erstes rheniumhaltiges System für die homogenkatalysierte Olefin-Metathese erkannt worden^[2]. Das verwandte heterogene System $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ bewirkt sogar die Metathese funktionalisierter Olefine^[3,4]. Zwar darf der eigentliche Metathese-Mechanismus^[1] – zumindest bei den löslichen Systemen – als geklärt gelten (Olefin-Cycloaddition an Metallcarben-Spezies), doch gilt dies nicht für die Rolle der Tetraorganozinn-Verbindungen bei der Aktivierung der Katalysatoren (Alkylierung oder Reduktion?)^[5]. Wir haben deshalb versucht, am Beispiel der gut zugänglichen, einfachen Organozinn-Verbindungen **1a, b** die Elementarschritte der Einwirkung zinnhaltiger Cokatalysatoren auf höherwertige, lösliche Rheniumverbindungen aufzuklären und beschreiben hier Synthese, Charakterisierung und Reaktivität ungewöhnlicher Alkylrhenium(v)-Komplexe.



Schema 1.

Läßt man auf eine CH_2Cl_2 -Lösung von **1a** bei Raumtemperatur 1.1 Äquivalente Tetramethylstannan einwirken, so erhält man nach Schema 1 in einer glatten Transmethylierung neben Trimethylzinnchlorid (^1H -NMR-Nachweis) den neuen Re^{V} -Komplex **2a** als braune, etwas luft- und stark hydrolyseempfindliche Kristalle. Nach Elementaranalyse und FD-Massenspektrum hat diese in polaren organischen Solventien unzerstört lösliche Substanz die Formel $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{CH}_3\text{ReCl}_3]$. Das IR-Spektrum zeigt neben dem Bandenmuster für das $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Re}$ -Fragment charakteristische Banden für die ReCl - und CH_3Re -Gruppen^[6].

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, J. K. Felixberger, Dr. E. Herdtweck, Dr. A. Schäfer, Dr. J. Okuda
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 42. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG sowie dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. – 41. Mitteilung: W. A. Herrmann, K. Jung, A. Schäfer, H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 5.

Der aus **1a** und $\text{Sn}(\text{CD}_3)_4$ analog zugängliche Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{CD}_3\text{ReCl}_3]$ ($[(\text{CD}_3)_3\text{-2a}]$; 99.5%-Markierung) erlaubt die Zuordnung aller CH- bzw. CD-Schwingungen^[6]. Eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse des besser kristallisierenden Derivats **2b** (Abb. 1) bestätigt trotz Fehlordnung eines Cl-Atoms mit der CH_3 -Gruppe die erwartete Struktur eines Halbsandwich-Komplexes mit quadratisch-pyramidalen Koordination^[7]; das analog synthetisierte Derivat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Et})\text{CH}_3\text{ReBr}_3]$ hat im Kristall die gleiche Geometrie, zeigt aber keine Fehlordnungserscheinungen.

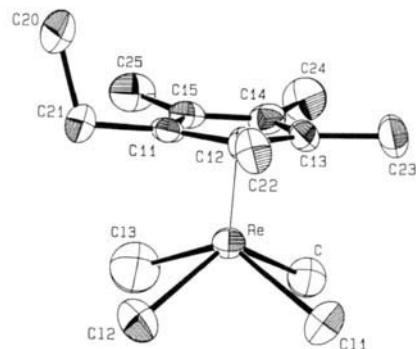


Abb. 1. Molekülstruktur von **2b** im Kristall. Der Komplex kristallisiert aus Dichlormethan/*n*-Pentan bei -30°C orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* (I.T. Nr. 61) [7]. Die Atome Cl3 und C sind fehlgeordnet (75:25). – Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $^\circ$: Re-Cl1 235.4(1), Re-Cl2 236.6(1), Re-Cl3 233.0(2), Re-C 229.7(3); Cl1-Re-Cl2 80.8(1). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52335, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Anders als bei den oxidischen $d^2\text{-Re}^{\text{V}}$ -Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOX}_2]$ ($\text{X} = \text{Alkyl, Halogen}$)^[8] ist der aromatische π -Ligand bei **2b** praktisch symmetrisch an das Metall fixiert. Wie eine MO-Betrachtung für d^2 -Komplexe $[(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReX}_4]$ (X : anionischer Ligand) zeigt, können diese als Singulett oder als Triplett (Gleichgewicht) vorliegen^[9]. Als Folge hiervon erfährt in den ^1H -NMR-Spektren von **2a** die metallständige CH_3 -Gruppe eine stark temperaturabhängige paramagnetische Verschiebung: Während sie bei $+50^\circ\text{C}$ bei $\delta = 36.5$ (!) in Resonanz tritt, verschiebt sich das Signal bei sinkender Temperatur zu höherem Feld und erscheint bei -50°C bei $\delta = 13.5$.

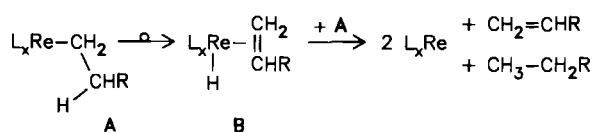
Wegen der starken Abflachung der ReCl_3C -Pyramide in **2** (ReCl_3C -Winkelsumme in **2b** 325° ; Abb. 1) sollten Komplexe vom Typ **2** die Anlagerung eines weiteren Liganden in *trans*-Stellung zum π -gebundenen Ringsystem zulassen, wenn die Rhenium(v)-Zentren als Lewis-Säuren wirken. Dies trifft zu (siehe Schema 1): So läßt sich z. B. **2a** mit Wasser in Gegenwart von zwei Äquivalenten Pyridin zum oxidischen Derivat **3a** (vier verschiedenartige Liganden!) umsetzen^[10], und mit Trimethylphosphan entstehen die stabilen Addukte **4a, b**^[11], die in Analogie zum röntgenographisch charakterisierten Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4(\text{PMe}_3)]$ ^[12] oktaedrische Struktur haben dürften.

Wirken höhere Alkylzinn-Verbindungen auf das Tetrachlorid **1a** unter sonst gleichen Bedingungen ein, so erhält man im Falle von $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ neben den entsprechenden Trialkylzinnchloriden einheitlich einen Rhenium(IV)-Komplex, welcher die nach Schema 1 sinngemäß zu erwartende Ethyl- bzw. *n*-Butylgruppe *nicht* enthält. Vielmehr hat das in CH_2Cl_2 lösliche Produkt die Formel **5a**^[13]; seine zweikernige Konstitution folgt aus dem Diamagnetismus, der eine direkte Metall-Metall-Wechsel-

wirkung vorausgesetzt, sowie aus der Folgereaktion mit Trimethylphosphan unter Bildung des paramagnetischen Re^{IV} -Komplexes **6a**^[14]. Berücksichtigt man die gaschroma-



tographisch nachgewiesene Freisetzung von Ethylen/Ethan bzw. 1-Buten/*n*-Butan, so ist die unter Reduktion ($\text{Re}^{\text{V}} \rightarrow \text{Re}^{\text{IV}}$) verlaufende Bildung von **5a** mit einer β -Hydrid-Verschiebung und deren Konsequenzen erklärbar (Schema 2): Die Alkyl-Zwischenstufe A lagert sich zum Hydrido(olefin)-Isomer B um, das dann unter Olefin-Abspaltung und intermolekularer Alkan-Bildung reaktiv zerfällt; elementarer Wasserstoff tritt bei der Bildung von **5a** nicht auf. Damit ist gezeigt, daß Alkylzinn-Verbindungen höherwertige Metallhalogenid-Systeme zwar zunächst redoxneutral alkylieren, danach aber auch zur Reduktion der Übergangsmetalle führen können, wenn die Metalle sterisch und elektronisch (Lewis-Säuren) Alkyl-Umlagerungsprozesse wie die β -Hydrid-Verschiebung zulassen^[15]



Schema 2.

Arbeitsvorschriften

2a: Eine Suspension von 463 mg (1.00 mmol) **1** in 20 mL CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur mit 0.15 mL (1.08 mmol) $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ versetzt und 2 h gerührt (N_2 -Atmosphäre). Die violette Suspension wandelt sich in eine rotbraune Lösung um. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt dreimal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen und schließlich bei -30°C aus CH_2Cl_2 /*n*-Pentan umkristallisiert. Ausbeute 375 mg (85%) rotbraune, analysenreine Kristalle; kein Fp bis 250°C . – **2b** wird entsprechend dargestellt; braunrote Kristalle; Fp = 135°C (Zers.).

3a: Eine Suspension von 160 mg (0.36 mmol) **2a** in 10 mL Toluol wird bei 25°C mit einer Lösung von 6.5 μL (0.36 mmol) H_2O und 58 μL Pyridin (0.72 mmol) in 1 mL Tetrahydrofuran (THF) versetzt. Nach 2 h Rühren unter N_2 wird die braune Reaktionslösung vom ausgefallenen Pyridiniumhydrochlorid abfiltriert und eingengt. Nach Übersichten mit *n*-Pentan fallen bei -30°C 84 mg (60%) schwarze Kristalle aus; Fp = 174°C .

Eingegangen am 23. Dezember 1986 [Z 2029]

- [1] Zusammenfassungen: R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* 24 (1978) 1; T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* 16 (1977) 283.
- [2] J. A. Moulijn, C. Boelhouwer, *Chem. Commun.* 1971, 1170.
- [3] E. Verkuijlen, F. Kapsteijn, J. C. Mol, C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 198; J. C. Mol, E. F. G. Woerlee, *ibid.* 1979, 330.
- [4] J. C. Mol, *J. Mol. Catal.* 15 (1982) 35.
- [5] E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 951.
- [6] **2a:** IR (KBr, cm^{-1}): * Banden für CD_3 -Derivat: 1198 m (δReCH_3), 745 m (γReCH_3); 3000 w-m/*2256, 2958 w-m/*2203, 2912 w-m/*2098 (νCH); 1482 s (δCH); 1378 vs, 1018 s (νCC); 330 vs (νReCl). FD-MS (CH_2Cl_2 ; $^{187}\text{Re}/^{35}\text{Cl}$): m/z 442 (M^+ , 100%; korrektes Isotopenmuster). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta(\text{ReCH}_3)$ = 27.98 (s, 3H), $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ = 2.41 (s, 15H); chemische Verschiebung der rheniumständigen CH_3 -Gruppe stark temperaturabhängig (vgl. Text). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.8 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ = 143.8, $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ = 16.0, $\delta(\text{ReCH}_3)$ nicht zuzuordnen. Korrekte C,H,Cl-Analysenwerte.
- [7] Rotbraune Oktaeder; Raumgruppe $Pbca$; a = 1247.0(3), b = 836.6(1), c = 2854.0(8) pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; V = 2977 · 10⁶ pm³, Z = 8; M = 456.9; T = 25°C ; ρ_{ber} = 2.038 g cm⁻³; F_{000} = 1744; CAD4 (Enraf-Nonius), Graphit-Monochromator, λ = 0.7107 Å (MoK α), Meßbereich: $1^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$, $I(\text{max})$ = 60 s, $h(0/14)$, $k(0/9)$, $l(-33/33)$; 5844 gemessene Reflexe, davon 728 ausgelöscht, 2591 unabhängige Reflexe, 1816 unabhängige Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt; Strukturlösung nach Patterson-Methode; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome auf ideale Positionen berechnet und in die Strukturfaktorenrechnung einbezogen; empirische Absorptionskorrektur, μ = 87.93 cm⁻¹; R = $\Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$ = 0.029; R_w = $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma wF_o^2]^{1/2}$

$$= 0.028; \text{GOF} = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/(\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 3.316 \quad (w = 1/\sigma^2(F_o)); \Delta e_o/\text{\AA}^3 = 1.32.$$

- [8] W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt, J. Okuda, *Polyhedron*, im Druck.
- [9] P. Kubáček, R. Hoffmann, Z. Havlas, *Organometallics* 1 (1982) 180.
- [10] **3a:** IR (KBr, cm^{-1}): 1203 m (δReCH_3); 2978 m, 2955 m, 2915 m, 2893 m (νCH); 1460 m (sh) ($\delta\text{C}_5\text{CH}_3$); 1389 m, 1378 s, 1040 s (sh) (νCC); 963 vs, 951 vs (νReO); 365 w, 343 s (νReCl). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 30°C): $\delta(\text{ReCH}_3)$ = 2.75 (s, 3H), $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ = 1.54 (s, 15H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.4 MHz, C_6D_6 , 30°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ = 103.65, $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ = 10.79, $\delta(\text{ReCH}_3)$ = -11.04. EI-MS (70 eV; $^{187}\text{Re}/^{35}\text{Cl}$): m/z 388 (M^+ , 50%), 373 ($[\text{M} - \text{CH}_3]^+$, 100%), 337 ($[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{HCl}]^+$, 90%). Korrekte C,H,Cl-Analysenwerte.
- [11] **4a:** Dunkelbraune Kristalle, Fp = 138°C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 3000 m, 2980 m, 2915 s (νCH); 1490 m, 1455 m, 1420 m (δCH); 1372 s, 1022 m (νCC); 1288 s, 970 vs (sh) (PMe_3); 305 m (sh) (νReCl); 1005 m, 870 w, 730 m, 680 m, 370 w (ohne Zuordnung). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta(\text{PCH}_3)$ = 1.562 (d, 9H; $^2J(\text{H,P})$ = 11.7 Hz); $\delta(\text{ReCH}_3)$ = 1.536 (d, 3H; $^3J(\text{H,P})$ = 14.7 Hz); $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ = 1.491 (s, 15H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (36.43 MHz, C_6D_6 , 20°C ; ext. H_3PO_4): δ = 6.70 (s). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.8 MHz, C_6D_6 , 30°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$ = 108.03, $\delta(\text{ReCH}_3)$ = 15.37, $\delta(\text{P}(\text{CH}_3)_3)$ = 15.12 (d; $^1J(\text{P,C})$ = 39.9 Hz), $\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)$ = 10.63. – EI-MS (70 eV; $^{187}\text{Re}/^{35}\text{Cl}$): m/z 517 (M^+ – H; isotopenkorrekt). Korrekte C,H,Cl,P-Analysenwerte.
- [12] W. A. Herrmann, E. Voss, U. Küsthardt, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) C37.
- [13] **5a:** Dunkelbraune Kristalle; kein Schmelzpunkt bis 250°C . IR (Auszug; KBr, cm^{-1}): 335 vs/305 s (νReCl); 1485 s/1450 s (δCH); 1375 vs/1025 vs (sh) (νCC); 1078 m. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2 , -50°C): $\delta(\text{CH}_3)$ = 1.85 (s). EI-MS (70 eV, $^{187}\text{Re}/^{35}\text{Cl}$): m/z 427 ($[\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReCl}_3]^+$, 30%), 392 ($[\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReCl}_2]^+$, 5%), 355 ($[\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReCl}_3 - 2\text{HCl}]^+$, 100%), 36 ($[\text{HCl}]^+$, 38%). Korrekte C,H,Cl-Analysenwerte. – Die Formel **5a** folgt ferner aus der Reduzierbarkeit dieser Substanz zum strukturell gesicherten Re^{III} -Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$: W. A. Herrmann, R. A. Fischer, E. Herdtweck, unveröffentlicht.
- [14] **6a:** Braune Kristalle, Fp = 163°C (Zers.). IR (Auszug, KBr, cm^{-1}): 275 s, 305 s, 320 vs (νReCl); 950 vs, 965 vs, 1282 s, 1290 s, 1310 m (PMe_3). EI-MS (70 eV, $^{187}\text{Re}/^{35}\text{Cl}$): m/z 503 (Molekülion, 5%), 468 ($[\text{M}^+ - \text{Cl}]$, 30%), 433 ($[\text{M}^+ - 2\text{Cl}]$, 15%), 356 ($[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ReCl}]^+$, 100%). Korrekte C,H,Cl,P-Analysenwerte.
- [15] Anmerkung bei der Korrektur (2. April 1987): Bemerkenswert ist das Ausbleiben einer Mehrfachalkylierung von **1a,b** selbst bei Anwendung von $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ in großem Überschuß; der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CH}_3)_4]$ ist allerdings durch eine Grignard-Reaktion zugänglich: M. Flöel, E. Herdtweck, W. Wagner, J. Kulpe, P. Härter, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, im Druck.

Stereoelektronische Effekte und chirale Erkennung: Ein natürliches Verwandtschaftssystem chiraler Verbindungen basierend auf Selektivitäten bei der Acetalbildung

Von Christian R. Noe*, Max Knollmüller, Georg Göstl, Berndt Oberhauser und Horst Völlenkle

Stereoelektronische Effekte vom Typ des anomeren Effekts wurden seit dessen Formulierung durch R. U. Lemieux et al.^[1] ausführlich untersucht, und ihre grundlegende Bedeutung für die Kohlenhydratchemie ist unbestritten^[2]. Bei unseren Arbeiten mit terpenoiden Kohlenhydrat-Modellen vom Typ 1 haben wir uns vor allem mit dem Phänomen der Enantiomer-Selektivität^[3,4] befaßt und unter anderem eine Regel entwickelt, die – basierend auf dieser Selektivität – eine einfache Bestimmung der absoluten Konfiguration über charakteristische Signallagen in den Kernresonanzspektren ermöglicht. Die Regel wurde vor allem für sekundäre Alkohole vom Typ 2 (Schema 1)

[*] Univ.-Doz. Dr. C. R. Noe, Prof. Dr. M. Knollmüller, Dipl.-Ing. G. Göstl, Dr. B. Oberhauser
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Getreidemarkt 9, A-1060 Wien (Österreich)
Univ.-Doz. Dr. H. Völlenkle
Institut für Kristallographie und Mineralogie der Technischen Universität Getreidemarkt 9, A-1060 Wien (Österreich)