

Ernst Otto Fischer und Alfred Riedel

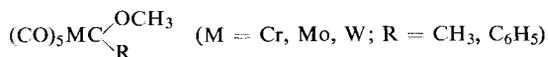
Übergangsmetall-Carben-Komplexe, III¹⁾

Cyclopentadienyl-alkyl- bzw. -arylmethoxycarben-dicarbonyl-rhenium-Komplexe und Cyclopentadienyl-methylhydroxycarben-dicarbonyl-rhenium²⁾

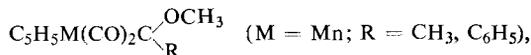
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München (Eingegangen am 17. Juli 1967)

Cyclopentadienyl-tricarbonyl-rhenium, $C_5H_5Re(CO)_3$, verhält sich gegenüber Organolithiumverbindungen LiR ($R = CH_3, n-C_4H_9, C_6H_5$) wie seine homologe Manganverbindung. Die durch nucleophile Addition der Carbanionen an das C-Atom eines CO-Liganden entstehenden anionischen 1:1-Addukte liefern nach Protonierung mit Säuren labile Alkyl- bzw. Arylhydroxycarben-Komplexe, die durch Methylierung mit Diazomethan Alkyl- bzw. Arylmethoxycarben-Komplexe des Rheniums ergeben. Als erster stabiler Hydroxycarben-Komplex konnte $C_5H_5Re(CO)_2C(OH)CH_3$ isoliert werden. Seine thermische Zersetzung liefert Acetaldehyd und $C_5H_5Re(CO)_3$. IR-, ¹H-NMR- und Dipolmessungen an den neuen Carbenkomplexen werden diskutiert.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktion von Übergangsmetall-carbonyl-Verbindungen mit Lithiumorganylanen hatten wir kürzlich Carben-Komplexe der Metalle der 6. Nebengruppe des Typs

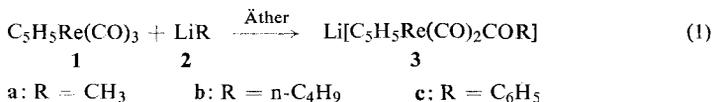


beschrieben¹⁾. Carben-Komplexe des Typs



in denen drei Kohlenmonoxid-Liganden durch den Cyclopentadienylrest ersetzt sind, waren aus Cyclopentadienyl-tricarbonyl-mangan erhältlich¹⁾.

Auch die analoge Umsetzung gemäß (1)



in Äther im Molverhältnis 1:1 führt zu stabilen Addukten. Wie schon im Falle der Manganverbindungen, erwiesen sich die Alkyladdukte als hydrolyseempfindlich.

¹⁾ II. Mittel.: E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

²⁾ A. Riedel, Dissertat., Techn. Hochschule München, 1965.

Nur **3c** war aus wäßriger Lösung als gelbes, diamagnetisches Tetramethylammoniumsalz isolierbar. Sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in D_2O zeigt mit den relativen Intensitäten 5 : 5 : 12 drei Signale bei -3.12 (C_6H_5), -4.72 (C_5H_5) und -7.17 ($[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$) ppm (δ -Werte, bezogen auf TMS als äußeren Standard).

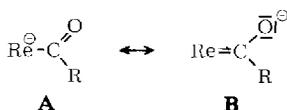
Die durch Addition der organischen Carbanionen gebildeten COR-Liganden unterscheiden sich eindeutig von an Übergangsmetallen gebundenen Acylgruppen. Während neutrale Verbindungen des Rheniums dieser Art, wie $\text{Re}(\text{CO})_5\text{COCH}_3$ oder $\text{Re}(\text{CO})_5\text{COC}_6\text{H}_5$, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Frequenzen bei 1601 bzw. 1562/cm aufweisen³⁾, sind bei den anionischen Komplexen im Gebiet von 1700–1500/cm keinerlei derartige Absorptionen zu beobachten.

In **3a–c** zeigt sich statt dessen neben den CO-Valenzschwingungen der zwei endständigen CO-Liganden eine starke Absorptionsbande zwischen 1130 und 1150/cm, die der Valenzschwingung einer CO-Einfachbindung zugeordnet werden muß (Tab. 1).

Tab. 1. IR-Absorptionsfrequenzen der anionischen Re-acyl-Komplexe im Bereich der C–O-Valenzschwingungen. Aufgenommen in Nujol; in cm^{-1}

Verbindung	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$
$\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{COCH}_3]$ 3a	1869 ss 1791 ss	1138 ss
$\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{CO}-n\text{-C}_4\text{H}_9]$ 3b	1873 ss 1796 ss	1135 ss
$\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{COC}_6\text{H}_5]$ 3c	1876 ss 1798 ss	1146 ss

Ihr Auftreten ist als Folge der anionischen Ladung der Komplexe zu verstehen, die sich schon in der Verschiebung der ν_{CO} -Schwingung von 2028 und 1938/cm (in C_6H_{12}) in **1** nach niedrigeren Wellenzahlen bei **3a–c** ausprägt und auf einen verstärkten Anteil der mesomeren Grenzstruktur **B** gegenüber **A**, wie schon früher dargestellt¹⁾, hindeutet⁴⁾.



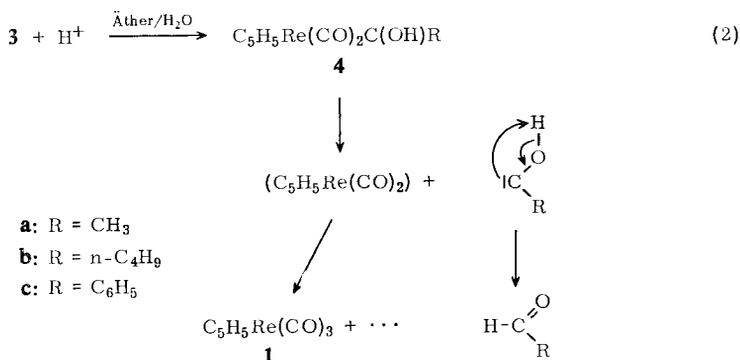
Protonierung und Methylierung der anionischen Komplexe führten zur Isolierung erster stabiler Carbenkomplexe mit dem Übergangsmetall Rhenium.

Frühere Versuche zur Isolierung der protonierten Verbindungen, die beim Einbringen der Anionen in Säure entstehen, waren ohne Erfolg geblieben, da beim Entfernen des Solvens Zersetzung unter Bildung von Aldehyd aus dem abgespaltenen Hydroxycarben und teilweise Rückbildung von Metallcarbonyl eintrat. Nun gelang erstmals die präparative und analytische Sicherung der Zwischenstufe. Nach (2) ließ

³⁾ *W. Beck, W. Hieber und H. Tengler, Chem. Ber.* **94**, 862 (1961).

⁴⁾ Diese Vorstellung wird durch den von *W. Hoppe* und *E. Hädicke*, Abteilung für Röntgenstrukturforschung, M. P. I. für Eiweiß- und Lederforschung, München, bei einer Röntgenstrukturanalyse an $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{COC}_6\text{H}_5]^-$ gefundenen C–O-Abstand in der COC_6H_5 -Gruppe von 1.30 Å (theoret. C–O 1.431 Å, C=O 1.215 Å) gestützt (persönl. Mitteil.).

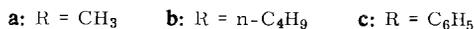
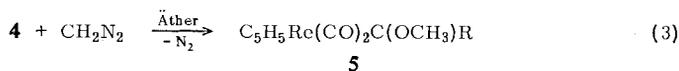
sich gelbes, diamagnetisches Cyclopentadienyl-methylhydroxycarben-dicarbonyl-rhenium (**4a**) isolieren. Es zersetzt sich bereits bei 50° zu **1** und Acetaldehyd, der gaschromatographisch durch seine Retentionszeit nachgewiesen wurde.



Das nicht sehr bandenreiche IR- wie auch das ¹H-NMR-Spektrum von **4a** beweisen das Vorliegen des Methylhydroxycarben-Liganden. Entsprechend der endständigen Metall-dicarbonyl-Anordnung treten zwei sehr intensive ν_{CO}-Banden bei 1944 und 1854/cm auf. Eine weitere starke Bande bei 3448/cm ordnen wir der ν_{O-H}-Schwingung, eine solche bei 1220/cm der ν_{C-OH}-Schwingung zu.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **4a**, aufgenommen in Benzol bei 60 MHz, zeigt drei Protonensignale im Verhältnis 5 : 1 : 3 bei -4.83 (C₅H₅), -4.49 (OH) und -1.94 (CH₃) ppm (δ-Werte, gemessen relativ zu C₆H₆, das auf TMS als äußeren Standard bezogen ist). Ein teildeutertes Produkt **4a**, dargestellt durch Umsetzung des Anionsalzes mit D₃PO₄, wies im IR-Spektrum eine starke Absorption bei 2510/cm auf, die wir der ν_{O-D}-Schwingung zuschreiben. Sein in der Intensität stark herabgesetztes Protonenresonanzsignal bei 4.49 ppm erklären wir uns durch geringe Mengen protonierter Verbindung, die durch in D₃PO₄ noch enthaltene, nur teildeuterte Säure entstanden war.

4b und **4c** waren in Substanz nicht zu isolieren. Jedoch ist ihre Existenz in Lösung dadurch bewiesen, daß die Methylierung mit Diazomethan gelingt. Sie führt gemäß (3) zu den diamagnetischen Alkyl- bzw. Arylmethoxycarben-Komplexen **5a**, **b** und **c**.



Die IR-Spektren lassen sich mit der vorgeschlagenen Carbenstruktur widerspruchlos vereinbaren. Die Dicarbonylgruppierung bedingt zwei intensive ν_{CO}-Banden. Daneben treten im Bereich zwischen 1250 und 900/cm einige starke Absorptionen auf, von denen in Anlehnung an frühere Ergebnisse der ν_{C-C} sowie der asymmetrischen und symmetrischen ν_{C-O-C}-Schwingung nachfolgende Banden versuchsweise zugeordnet werden (Tab. 2).

Tab. 2. IR-Absorptionen der Carbenkomplexe. Aufgenommen in Nujol/Hostaflon; in cm^{-1}

Verbindung	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$	$\nu_{\text{H}_3\text{C}-\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ 5a	1972 ss 1894 ss	1204 s	1003 m	900 s
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)n\text{-C}_4\text{H}_9$ 5b	1960 ss 1862 ss	1222 s	990 s	909 s
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ 5c	1976 ss 1892 ss	1190 s	1004 s	893 s

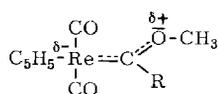
Es bedeuten: s = stark, ss = sehr stark, m = mittelstark.

Eine weitere Bestätigung der Carbenkomplex-Struktur ergibt sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 3).

Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Carbenkomplexe. Aufgenommen in Benzol (δ -Werte in ppm, gemessen relativ zu C_6H_6 , das auf TMS als äußeren Standard bezogen ist)

Verbindung	Zuordnung				
	C_6H_5	C_5H_5	OCH_3	CCH_3	$n\text{-C}_4\text{H}_9$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ 5a	—	-4.91	-4.16	-2.06	—
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)n\text{-C}_4\text{H}_9$ 5b	—	-5.05	-4.17	—	-1.39
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ 5c	-7.23	-4.92	-4.19	—	—

Die durch das Lithiumorganyl eingeführten Kohlenwasserstoffreste CH_3 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$ und C_6H_5 zeigen charakteristische Signale bei -2.06 , -1.39 und -7.23 ppm. Für den π -gebundenen C_5H_5 -Ring tritt in allen Verbindungen ein scharfes Signal bei ~ -4.9 bis ~ -5.1 ppm auf. Die Resonanzen der $\text{O}-\text{CH}_3$ -Protonen erscheinen im Vergleich zu Methoxyprotonen in Äthern (CH_3OCH_3 bei -3.24 ppm⁵⁾) bei bemerkenswert niedrigem Feld (~ -4.2 ppm). Die Werte stehen jedoch in guter Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen über die Bindung in Metall-carben-Komplexen. Die angenommene Polarisierung für **5a**, **b**, **c** im Sinne von



sollte eine Elektronendichteverminderung am O-Atom bewirken und damit eine geringere Abschirmung der Methylprotonen zur Folge haben.

Auch die an **1**, **5a** und den homologen Manganverbindungen gemessenen Dipolmomente (Tab. 4) stützen unsere Vorstellung. Ohne Zweifel liegt der negative Schwerpunkt des Dipols bei den $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) im Zentrum der Tricarbonylgruppierung. Die beobachtete Abnahme des Dipolmoments bei Substitution eines CO-Liganden durch den Carbenrest stimmt mit dem nach unserer Auffassung gegenüber CO wesentlich stärkeren Donor-, aber viel schwächeren Akzeptorvermögen des $\text{C}_R^{\text{OCH}_3}$ -Liganden überein¹⁾. **5a** zeigt mit zwei $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ -Absorptionen bei 1972 und 1894/cm gegenüber **1** (bei 2028 und 1938/cm) die dadurch bedingte verstärkte Ladungsübernahme durch die CO-Liganden. Die $\nu_{\text{C}_5\text{H}_5-\text{Re}}$ -Schwingung ist mit 340/cm bei **5a** gegenüber 347/cm bei **1** so gut wie unverändert.

⁵⁾ A. L. Allred und E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. **79**, 536 (1957).

Tab. 4. Dipolmomente in Debye, gemessen in Cyclohexan bei 25°

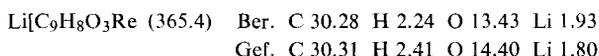
Verbindung		Verbindung	
$C_5H_5Re(CO)_3$ 1	3.88 ± 0.07	$C_5H_5Re(CO)_2C(OCH_3)CH_3$ 5a	2.85 ± 0.07
$C_5H_5Mn(CO)_3$	3.22 ± 0.05	$C_5H_5Mn(CO)_2C(OCH_3)CH_3$	2.25 ± 0.02

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für wertvolle Sachbeihilfen. Herrn Doz. Dr. H. P. Fritz und Dr. A. Maasböl sind wir für Diskussionen besonders verbunden.

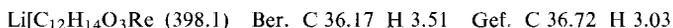
Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen müssen unter sorgfältigem Ausschluß von Luft durchgeführt werden. Absolute Lösungsmittel sind über CaH_2 getrocknet und destilliert. Durch längeres Kochen unter N_2 -Atmosphäre und Destillation sind alle Lösungsmittel sorgfältig von Luft zu befreien.

1. $Li[C_5H_5Re(CO)_2COCH_3]$ (**3a**): Zur Lösung von 3.4 g (10 mMol) $C_5H_5Re(CO)_3$ in 50 ccm absol. Äther gibt man unter Rühren tropfenweise 10 mMol einer ätherischen $LiCH_3$ -Lösung. Aus der gelben Reaktionslösung fällt gegen Ende der Zugabe ein gelber, feinkristalliner Niederschlag aus, der auf einer G4-Fritte abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Das Produkt ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Ausb. 3.1 g (84%).

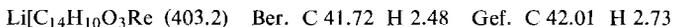


2. $Li[C_5H_5Re(CO)_2CO-n-C_4H_9]$ (**3b**): 5.0 g (16.0 mMol) $C_5H_5Re(CO)_3$ werden analog 1. mit 16 mMol ätherischer $Li-n-C_4H_9$ -Lösung umgesetzt. Man erhält ein gelbbraunes Öl, das i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 2.0 g (35%).

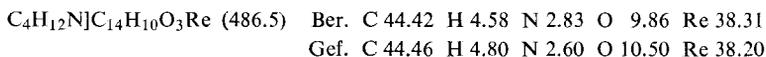


3. $[N(CH_3)_4][C_5H_5Re(CO)_2COC_6H_5]$ (**3c**, $N(CH_3)_4$ statt Li)

$Li[C_5H_5Re(CO)_2COC_6H_5]$ (**3c**): 3.4 g (10.0 mMol) $C_5H_5Re(CO)_3$ in 50 ccm Äther werden analog 1. mit 10.0 mMol ätherischer LiC_6H_5 -Lösung umgesetzt. Das gelbe, feinkristalline, sehr luftempfindliche Reaktionsprodukt wird i. Hochvak. bei 60° getrocknet. Ausb. 3.2 g (80%).

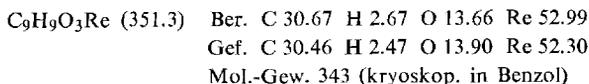


Fällung mit $[N(CH_3)_4]Br$: Durch Auflösen des gelben **3c** in wenig Wasser und Zugabe von überschüss. $[N(CH_3)_4]Br$ erhält man eine fast vollständige Fällung. Die gelben Kristalle werden mehrmals aus Wasser umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Zers.-P. 120°.



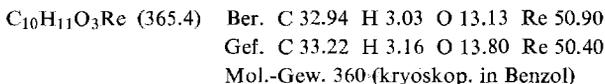
4. *Cyclopentadienyl-methylhydroxycarben-dicarbonyl-rhenium*, $C_5H_5Re(CO)_2C(OH)CH_3$ (**4a**): Man unterschichtet eine Suspension von 2.5 g (7 mMol) **3a** in 20 ccm Äther mit $2n H_2SO_4$. Durch kräftiges Schütteln wird für gute Durchmischung gesorgt. Die Ätherphase wird anschließend mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Man engt die Lösung auf etwa 10 ccm ein und fällt durch Zugabe von überschüss. n-Pentan und Kühlung auf -78° gelbe Kristalle aus. Zur Reinigung wird in Hexan/Benzol (1:1) gelöst und über Kieselgel mit Hexan/Benzol chromatographiert. Aus der 3. Frakt. erhält man nach Entfernen des

Lösungsmittels gelbe Kristalle, die noch aus Toluol/Pentan umgefällt werden. Zers.-P. 84° (unter Dunkelfärbung). Ausb. 450 mg (20%).

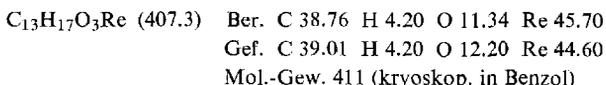


Gaschromatographische Analyse des Zersetzungsproduktes von 4a: Eine ätherische Lösung von **4a** wird in einen Perkin-Elmer-Fraktometer injiziert. Die Trennung erfolgt auf 2-m-Apiezonfett-M (32 S 37.14) bei 52° und 1 at Helium: 1.2 Min. Äther, 2.5 Min. *Acetaldehyd*.

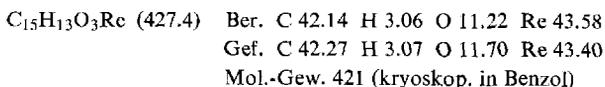
5. *Cyclopentadienyl-methylmethoxycarben-dicarbonyl-rhenium*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (**5a**): 600 mg (1.8 mMol) **4a** in 50 ccm absol. Äther werden unter Eiskühlung tropfenweise mit der stöchiometrischen Menge äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt. Nach beendeter Zugabe läßt man das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der braune Rückstand wird mit n-Hexan extrahiert und die Lösung an Kieselgel chromatographiert. Die 2. Frakt. wird auf 15–20 ccm eingengt. Durch Kühlung auf –90° erhält man gelbe Kristalle, die i. Hochvak. bei 60–70° sublimiert werden. Schmp. 101°. Ausb. 550 mg (83%).



6. *Cyclopentadienyl-n-butylmethoxycarben-dicarbonyl-rhenium*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{-n-C}_4\text{H}_9$ (**5b**): 2 g (ca. 5 mMol, nicht gereinigt) der nach 2. dargestellten gelbbraunen, öligen Verbindung **3b** werden in Äther gelöst und mit 2n H_2SO_4 unterschichtet. Durch kräftiges Schütteln wird für gute Durchmischung gesorgt. Die Ätherphase wird dann mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Man versetzt unter Eiskühlung tropfenweise mit 5 mMol äther. CH_2N_2 . Nach beendeter Zugabe wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, das Produkt in n-Hexan an Al_2O_3 (Akt.-St. III, neutral) chromatographiert und i. Hochvak. bei 60–65° destilliert. Aus einer Lösung des so erhaltenen gelben Öls in Hexan scheiden sich unter Tiefkühlung nach Tagen gelbe Kristalle (**5b**) vom Schmp. 30–32° aus. Ausb. 500 mg (25%).



7. *Cyclopentadienyl-phenylmethoxycarben-dicarbonyl-rhenium*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (**5c**): Aus 3.2 g (7.7 mMol) $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{COC}_6\text{H}_5]$ (**3c**) (nach 3. dargestellt) erhält man analog 6. durch Protonierung und Methylierung mit der entsprechenden Menge CH_2N_2 in Äther nach Reinigung durch Chromatographie an Al_2O_3 (Akt.-St. III, neutral), Sublimation i. Hochvak. bei 80° und Umkristallisieren aus n-Hexan gelbe Kristalle. Schmp. 106°. Ausb. 600 mg (20%).



[318/67]