

Ekkehard Lindner und Rudolf Grimmer

SO₃-Einschiebungsreaktionen bei Organopentacarbonylrhenium(I)-Verbindungen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 3. November 1970)

Durch Einschiebung von SO₃ in die Metall-Kohlenstoff-Bindung von CH₃Re(CO)₅ (1), C₆H₅Re(CO)₅ (2) und *p*-CH₃-C₆H₄Re(CO)₅ (3) gelingt gemäß Gl. (1) die Darstellung der noch unbekanntenen Sulfonato-Komplexe CH₃SO₃Re^I(CO)₅ (4), C₆H₅SO₃Re^I(CO)₅ (5) und *p*-CH₃-C₆H₄SO₃Re^I(CO)₅ (6). Die Zusammensetzung und Struktur dieser Verbindungen wurde mit Hilfe von ¹H-NMR-, massen- und IR-spektroskopischen Untersuchungen ermittelt.

SO₃-Insertion into Organopentacarbonylrhenium(I) Compounds

The hitherto unknown sulfonato complexes CH₃SO₃Re^I(CO)₅ (4), C₆H₅SO₃Re^I(CO)₅ (5), and *p*-CH₃-C₆H₄SO₃Re^I(CO)₅ (6) are obtained according to equation (1) by insertion of SO₃ into the metal-carbon bond of CH₃Re(CO)₅ (1), C₆H₅Re(CO)₅ (2), and *p*-CH₃-C₆H₄Re(CO)₅ (3). The composition and the structure of these compounds result from ¹H n. m. r., mass, and i. r. spectroscopic investigations.

Während SO₂-Einschiebungsreaktionen^{1,2)} inzwischen bei vielen Organoverbindungen von Elementen der 3. und 4. Hauptgruppe sowie auch von zahlreichen Übergangsmetallen bekannt geworden sind, beschränkt sich die Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung mit SO₃ im wesentlichen auf Organoderivate der 4. Hauptgruppe³⁻⁸⁾. Über die Umsetzung von SO₃ mit Diphenylquecksilber berichtete bereits Otto⁹⁾ vor 100 Jahren, während die analoge SO₃-Insertion in Dimethylquecksilber erst in neuerer Zeit von Salib und Senior¹⁰⁾ durchgeführt wurde. Nachdem die Spaltung von typischen Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen bisher noch nicht untersucht wurde, lag es nahe, solche Umsetzungen an Organopentacarbonylrhenium-Komplexen zu studieren, zumal sich gerade diese Spezies für solche Versuche als sehr günstig erwiesen hat.

¹⁾ G. Vitzthum und E. Lindner, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. internat. Edit.*, im Druck.

²⁾ W. Kitching und C. W. Fong, *Organometallic Chemistry Reviews* [Amsterdam] A, **5**, 281 (1970).

³⁾ C. Eaborn und T. Hashimoto, *Chem. and Ind.* **1961**, 1081.

⁴⁾ R. W. Bott, C. Eaborn und T. Hashimoto, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 3906.

⁵⁾ R. W. Bott, C. Eaborn und T. Hashimoto, *J. organomet. Chem.* **3**, 442 (1965).

⁶⁾ R. Gelius und R. Müller, *Z. anorg. allg. Chem.* **351**, 42 (1967).

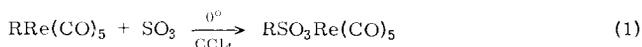
⁷⁾ H. Schmidbaur, L. Sechser und M. Schmidt, *J. organomet. Chem.* **15**, 77 (1968).

⁸⁾ H. Schmidbaur, L. Sechser und M. Schmidt, *Chem. Ber.* **102**, 376 (1969).

⁹⁾ R. Otto, *J. prakt. Chem.* **1**, 183 (1870).

¹⁰⁾ K. A. R. Salib und J. B. Senior, *Chem. Commun.* **1970**, 1259.

Läßt man eine CCl₄-Lösung von Schwefeltrioxid auf eine solche von Pentacarbonylmethyl- (1), Pentacarbonyl-phenyl- (2) oder Pentacarbonyl-*p*-tolyl-rhenium(I) (3) bei 0° einwirken, so scheiden sich sofort an der Wand des Reaktionsgefäßes farblose, gallertartige Niederschläge ab, die sich nach dem Reinigen als *Pentacarbonylmethansulfonato-rhenium(I)*, CH₃SO₃Re(CO)₅ (4) (Schmp. 94°, Zers.), *Pentacarbonylbenzolsulfonato-rhenium(I)*, C₆H₅SO₃Re(CO)₅ (5) (Schmp. 87°, Zers.) bzw. *Pentacarbonyl-*p*-toluolsulfonato-rhenium(I)*, *p*-CH₃-C₆H₄SO₃Re(CO)₅ (6) (Schmp. 98°, Zers.) erwiesen.



	R	
1	CH ₃	4
2	C ₆ H ₅	5
3	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	6

Die monomeren, thermisch und gegenüber Sauerstoff recht stabilen Sulfonato-Komplexe des Rheniums 4–6 sublimieren im Hochvakuum unter teilweiser Zersetzung und lösen sich nur in polaren organischen Solvenzien, wie chlorierten Kohlenwasserstoffen, Aceton und Acetonitril. Durch Zutritt geringster Feuchtigkeitsmengen während der SO₃-Einschiebung und die chlorierende Wirkung des Lösungsmittels (CCl₄) erfolgt auch Bildung von ClRe(CO)₅, welches sich, einmal entstanden, von den Sulfonato-Komplexen 4–6 praktisch nicht mehr quantitativ abtrennen läßt. Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß die Ausbeute des Nebenproduktes ClRe(CO)₅ der Feuchtigkeitsmenge proportional ist und sich bereits bei den Analysenwerten von 5 und 6 bemerkbar macht. Infolge des stark hygroskopischen Charakters von SO₃ konnte trotz sorgfältiger Vorsichtsmaßnahmen kein absoluter Feuchtigkeitsausschluß erzielt werden.

¹H-NMR- und Massenspektren

Das ¹H-NMR-Spektrum von CH₃SO₃Re(CO)₅ (4) zeigt bei τ 7.29 (in Aceton-d₆) ein Singulett für die Methylprotonen; es liegt im erwarteten Bereich, verglichen mit CH₃HgSO₃CH₃¹⁰) und CH₃SO₂Re(CO)₅¹¹). Daß im *p*-CH₃-C₆H₄SO₃Re(CO)₅ (6) die Methylgruppe tatsächlich *p*-ständig gebunden ist, geht eindeutig aus dem zwischen τ 2.0 und 3.0 auftretenden, für einen *p*-substituierten Benzolring charakteristischen „Quartett“ hervor. Das Signal der *p*-ständigen Methylgruppe von 6 erscheint als Singulett bei τ 7.55 (in Aceton-d₆). Gegenüber der Ausgangsverbindung 3 sind somit sämtliche Peaks nach niedrigen Feldern verschoben¹²).

Die neu dargestellten Sulfonato-Komplexe des Rheniums 4 und 5 wurden auch durch Massenspektren identifiziert (Tab. 1). Entsprechend den beiden Rheniumisotopen 185 und 187 sind alle Rhenium enthaltenden Fragmente durch zwei Peaks charakterisiert, die dem natürlichen Isotopenverhältnis entsprechen. Neben den be-

¹¹) F. A. Hartman und A. Wojcicki, Inorg. Chem. 7, 1504 (1968).

¹²) E. Lindner und R. Grimmer, J. organomet. Chem. 25, 493 (1970).

Tab. 1. Massenspektren von $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ (**4**) und $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ (**5**) (I = beobachtete Intensität)

m/e	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ (4) I	Zuordnung	m/e	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ (5) I	Zuordnung
420, 422	7, 14	$[\text{M}]^{\ddagger}$	482, 484	1, 1.8	$[\text{M}]^{\ddagger}$
405, 407	0.2, 0.4	$\text{SO}_3\text{Re}(\text{CO})_5^+$	454, 456	2, 3.4	$[\text{M} - \text{CO}]^{\ddagger}$
392, 394	26, 47	$[\text{M} - \text{CO}]^{\ddagger}$	450, 452	1.2, 2.4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SORe}(\text{CO})_5^{\ddagger}$
364, 366	59, 96.5	$[\text{M} - 2\text{CO}]^{\ddagger}$	426, 428	4.8, 7	$[\text{M} - 2\text{CO}]^{\ddagger}$
360, 362	4.5, 10	$\text{CH}_3\text{SORe}(\text{CO})_4^{\ddagger}$	422, 424	11, 19	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SORe}(\text{CO})_4^{\ddagger}$
336, 338	31, 51.5	$[\text{M} - 3\text{CO}]^{\ddagger}$	405, 407	0.5, 1	$\text{SO}_3\text{Re}(\text{CO})_5^+$
332, 334	4.7, 10.8	$\text{CH}_3\text{SORe}(\text{CO})_3^{\ddagger}$	398, 400	0.5, 1	$[\text{M} - 3\text{CO}]^{\ddagger}$
325, 327	13.2, 23.7	$\text{Re}(\text{CO})_5^+$	394, 396	13.5, 22.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SORe}(\text{CO})_3^{\ddagger}$
308, 310	2, 3	$[\text{M} - 4\text{CO}]^{\ddagger}$	370, 372	0.2, 0.4	$[\text{M} - 4\text{CO}]^{\ddagger}$
304, 306	2.7, 6.2	$\text{CH}_3\text{SORe}(\text{CO})_2^{\ddagger}$	366, 368	9.5, 16.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SORe}(\text{CO})_2^{\ddagger}$
297, 299	12.5, 23	$\text{Re}(\text{CO})_4^+$	342, 344	0.5, 1	$[\text{M} - 5\text{CO}]^{\ddagger}$
286, 288	2.2, 4.1	$\text{HORe}(\text{CO})_3^{\ddagger}$	325, 327	8.5, 16	$\text{Re}(\text{CO})_5^{\ddagger}$
285, 287	6.1, 11	$\text{ORe}(\text{CO})_3^{\ddagger}$	297, 299	5, 9.5	$\text{Re}(\text{CO})_4^{\ddagger}$
280, 282	26, 39.2	$[\text{M} - 5\text{CO}]^{\ddagger}$	286, 288	19, 31	$\text{HORe}(\text{CO})_3^{\ddagger}$
276, 278	6.7, 14.2	$\text{CH}_3\text{SORe}(\text{CO})^{\ddagger}$	285, 287	1.5, 3	$\text{ORe}(\text{CO})_3^{\ddagger}$
273, 275	13.2, 22.5	$\text{O}_2\text{Re}(\text{CO})_2^+$	269, 271	10, 19	$\text{Re}(\text{CO})_3^+$
269, 271	14.2, 24	$\text{Re}(\text{CO})_3^+$	257, 259	3.5, 7.8	$\text{ORe}(\text{CO})_2^+$
265, 267	1.8, 4.2	$\text{SO}_3\text{Re}^{\ddagger}$	241, 243	6, 11	$\text{Re}(\text{CO})_2^+$
257, 259	16.5, 30	$\text{ORe}(\text{CO})_2^+$	229, 231	4, 8	$\text{ORe}(\text{CO})^+$
250, 252	30, 40	HOSORe^{\ddagger}	213, 215	4, 7.5	$\text{Re}(\text{CO})^+$
245, 247	6.9, 12	$\text{O}_2\text{Re}(\text{CO})^+$	201, 203	4, 7	ReO^+
241, 243	7.7, 14.2	$\text{Re}(\text{CO})_2^+$	197, 199	4, 8.5	ReC^+
229, 231	25.8, 47.8	$\text{ORe}(\text{CO})^+$	185, 187	14, 26	Re^+
217, 219	9.8, 14.8	ReO_2^+	105	76	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$
213, 215	5.5, 14.8	$\text{Re}(\text{CO})^{\ddagger}$	77	56	$\text{C}_6\text{H}_5^{\ddagger}$
201, 203	25, 46.3	ReO^+			
19, 199	2.5, 6	ReC^+			
185, 187	16, 28	Re^+			

treffenden Molekülpeaks, die auf die monomere Zusammensetzung von **4** und **5** hinweisen, beobachtet man unter anderem die jeweils um eine CO-Gruppe ärmeren Bruchstücke. Interessant erscheint, daß speziell im Spektrum von **5** bei m/e 105 das recht stabile $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ -Kation auftritt.

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Rhenium-Komplexe **4**–**6** zeigen im 5μ -Bereich, besonders in Lösung, drei CO-Absorptionen der Rassen $2A_1 + E$ (Punktgruppe Pseudo- C_{4v}). Damit ist das zentrale Rheniumatom pseudooktaedrisch von fünf CO- und einem RSO_3^- -Liganden umgeben. Auffallend sind in den Spektren die den betreffenden SO_3 -Gruppen zuzuschreibenden SO_2 - bzw. SO -Valenzschwingungen, die in den drei Verbindungen zwischen 1315 und 985/cm (vgl. Tab. 2) erscheinen. Auf Grund der recht kurzwelligen Lage der asymmetrischen und symmetrischen SO_2 -Valenzschwingungen, die in der gleichen Größenordnung wie diejenigen von organischen Sulfonen absorbieren^{13,14)}, geht eindeutig hervor, daß das Rhenium stets über Sauerstoff an Schwefel gebunden ist. Hierfür gibt es noch einen weiteren Beweis; im KBr-Spektrum von **4** erscheint nämlich bei 780/cm eine Bande mittlerer Intensität, die zweifelsfrei

¹³⁾ R. J. Gillespie und E. A. Robinson, Canad. J. Chem. **40**, 644 (1962).

¹⁴⁾ T. Birchall und R. J. Gillespie, Spectrochim. Acta **22**, 681 (1966).

nur einer C—S-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Die für die Methylgruppe verantwortlichen Valenz- und Deformationsschwingungen wurden wie folgt festgelegt: $\nu_s(\text{CH}_3) = 2970$ ss, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 2930$ ss—s, $\nu_s(\text{CH}_3) = 2860$ ss (Aufhebung der Entartung); $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3) = 1423$ s, $\delta_s(\text{CH}_3) = 1328$ s; $\rho(\text{CH}_3) = 968$ s—m (in cm⁻¹, fest/KBr). Die zwischen 600 und 500/cm auftretenden Banden entsprechen den Re—C—O- (598 st, 575 m, 562 s—m; Lösung in CH₂Cl₂) und SO₂-Deformationsschwingungen (534 s; Lösung in CH₂Cl₂).

Tab. 2. $\nu(\text{C—O})$ -, $\nu(\text{SO}_2)$ - und $\nu(\text{SO})$ -Valenzschwingungen (in cm⁻¹) von 4—6

Verbindung	$\nu(\text{C—O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	$\nu_s(\text{SO}_2)$	$\nu(\text{SO})$	Phase
CH ₃ SO ₃ Re(CO) ₅ (4)	2160 m (A ₁) 2065 sch } (E) 2033 sst } 1979 st (A ₁)	1266 m	1147 m	1007 m—st	fest in KBr
	2163 s (A ₁) 2051 sst (E) 1994 st (A ₁)	1283 m, b	1149 m	1002 m—st	Lösung in CH ₂ Cl ₂ *)
C ₆ H ₅ SO ₃ Re(CO) ₅ (5)	2162 s (A ₁) 2053 sst (E) 1998 m—st (A ₁)	1315 m 1290 m	1180 m—st 1166 m—st	985 st	Lösung in CH ₂ Cl ₂ *)
	p-CH ₃ —C ₆ H ₄ SO ₃ Re(CO) ₅ (6)	2162 s (A ₁) 2052 sst (E) 1998 m—st (A ₁)	1314 sch 1287 m, b	1182 m 1163 m—st	985 st

*) Kompensiert mit CH₂Cl₂.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Behrens danken wir herzlich für die Förderung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt weiterhin der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren danken wir Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Geibel vom Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg. Herrn Dr. A. Haag, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, sind wir für die Aufnahme der Massenspektren sehr zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N₂-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel müssen getrocknet und mit N₂ gesättigt sein. Das eingesetzte Schwefeltrioxid wurde mehrmals über P₄O₁₀ destilliert.

Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Massenspektrometer, Modell CH 4, der Firma Varian MAT GmbH, Bremen. Für die ¹H-NMR-Spektren wurde ein JNM-C-60 H-Spektrometer der Firma Japan Electron Optics Laboratory & Co. verwendet. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7-Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich (unter 700/cm) diente eine CsJ-Austauschoptik.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4—6: Zur Lösung des entsprechenden *Pentacarbonylrhenium-Komplexes* in CCl₄ wird bei 0° ein Überschuß von SO₃, gelöst in CCl₄, gegeben. Der *Sulfonato-Komplex* scheidet sich sofort als farbloser, gallertartiger Niederschlag an der Gefäßwand ab. Es wird filtriert bzw. dekantiert und der Rückstand mit 100 ccm CCl₄ portionsweise gewaschen bzw. eluiert. Zur weiteren Reinigung empfiehlt es sich, den Niederschlag in CH₂Cl₂ zu lösen und mit der gleichen Menge Wasser 5 Min. im Scheidetrichter zu schütteln. Die CH₂Cl₂-Phase wird abgetrennt und mit CaCl₂ getrocknet. Nach dem Abziehen des CH₂Cl₂ erhält man die gewünschte Verbindung als weiße, feste Substanz.

Pentacarbonyl-methansulfonato-rhenium(I) (4): Mit 1.0 g (2.93 mMol) **1**, 100 ccm CCl₄. Ausb. 50% **4**. Schmp. 94° (Zers.).

C₆H₃O₈ReS (421.3) Ber. C 17.10 H 0.72 Re 44.19 S 7.61

Gef. C 17.66 H 0.85 Re 45.50 S 7.01

Mol.-Gew. 422 (massenspektroskopisch, bezogen auf ¹⁸⁷Re)

Pentacarbonyl-benzolsulfonato-rhenium(I) (5): Mit 2.2 g (5.45 mMol) **2**, 120 ccm CCl₄. Ausb. 40% **5**. Schmp. 87° (Zers.). ClRe(CO)₅ konnte nicht quantitativ abgetrennt werden.

C₁₁H₅O₈ReS (483.4) Ber. C 27.33 H 1.04 S 6.63

Gef. C 25.86 H 1.04 S 6.23

Mol.-Gew. 484 (massenspektroskopisch, bezogen auf ¹⁸⁷Re)

Pentacarbonyl-p-toluolsulfonato-rhenium(I) (6): Mit 1.9 g (4.55 mMol) **3**, 80 ccm CCl₄. Ausb. 40% **6**. Schmp. 98° (Zers.).

C₁₂H₇O₈ReS (497.4) Ber. C 28.97 H 1.42 S 6.45 Gef. C 27.49 H 1.53 S 6.80

[384/70]