

Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen, XXI¹⁾Über eine einfache Synthese der Rhenium-Halbsandwich-Komplexe
($\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{X}$)Re(CO)₃ [X = Cl, Br, I]

Wolfgang A. Herrmann

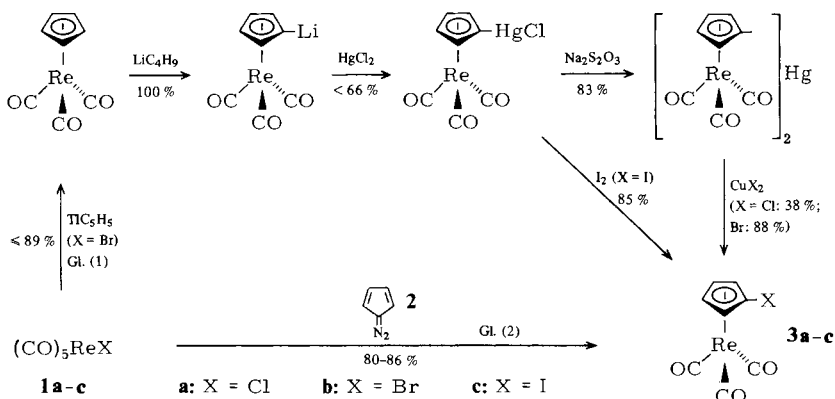
Chemisches Institut der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg 1

Eingegangen am 22. Dezember 1977

Complex Chemistry of Reactive Organic Compounds, XXI¹⁾On a Simple Synthesis of the Halbsandwich Rhenium Complexes
($\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{X}$)Re(CO)₃ [X = Cl, Br, I]

Tricarbonyl(η -chlorocyclopentadienyl)rhenium (**3a**), (η -bromocyclopentadienyl)tricarbonylrhenium (**3b**), and tricarbonyl(η -iodocyclopentadienyl)rhenium (**3c**) are formed in one-step, high-yield syntheses by cyclopentadienylation of the corresponding pentacarbonylrhenium halides (CO)₅ReX [X = Cl (**1a**), Br (**1b**), I (**1c**)] with diazocyclopentadiene (**2**).

Die (η -Halogenocyclopentadienyl)rhenium-Komplexe ($\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{X}$)Re(CO)₃ (**3a–c**) sind von Nesmeyanov und Mitarbb. ausgehend von Bromopentacarbonylrhenium (**1b**) in 4- bzw. 5-stufigen



Synthesen mit Gesamtausbeuten unter 50% dargestellt worden (X = Cl: <18.5%, X = Br: <43%, X = I: <50%)^{2,3)}. Das in Gl. (1) skizzierte Verfahren ist durch eine über mehrere metallierte Spezies verlaufende H/X-Substitution des π -gebundenen Cyclopentadienyl-Ringes von Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)rhenium charakterisiert.

¹⁾ XX. Mittell.: W. A. Herrmann, B. Reiter und M. Huber, J. Organomet. Chem. **139**, C4 (1977).

²⁾ A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov und Yu. V. Makarova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1969**, 357 [Chem. Abstr. **70**, 115308 (1969)]; vgl. Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci. **1969**, 308.

³⁾ A. N. Nesmeyanov, N. E. Kolobova, Yu. V. Makarova und K. N. Anisimov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1969**, 1992 [Chem. Abstr. **72**, 21761 (1970)]; vgl. Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci. **1969**, 1842.

Durch direkte Cyclopentadienylierung der Pentacarbonylrhenium-halogenide **1a–c** mit dem leicht zugänglichen Diazocyclopentadien (**2**) können die Halbsandwich-Komplexe **3a–c** jetzt in einstufiger Synthese nach Gl. (2) bereitet werden. Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit nimmt zwar in der Reihe Cl > Br > I stark ab, doch laufen die Umsetzungen bei geeigneter Reaktionsführung mit vergleichbaren Ausbeuten ab (80–86%).

Die hier beschriebene Methode überbietet das herkömmliche Verfahren sowohl an Ergiebigkeit als auch an Einfachheit: Der Zeitaufwand ist nicht größer als allein die erste Stufe des von Nesmeyanov beschriebenen Syntheseweges, und die weit besseren Ausbeuten bedeuten angesichts der hohen Edelmetallpreise eine beträchtliche Kostenersparnis.

Herrn Prof. Dr. H. Brunner sei für die Überlassung wertvoller Rhenium-Präparate herzlich gedankt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeit durch Sachmittel.

Experimenteller Teil

Die zu **3a–c** führenden Reaktionen wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser durchgeführt; die Aufarbeitung der Produkte kann an der Luft erfolgen. Destillationen: Glasrohrföhen Büchi GKR-50; Schmelzpunkte: Büchi SMP-20 (abgeschmolzene Kapillaren; Aufheizgeschwindigkeit 1–2°C/min); IR: Beckman-IR 4240; ¹H-NMR: Varian T 60-A (+33°C; int. TMS); ¹³C-NMR: Bruker WH 90 (+30°C; int. TMS); MS: Varian MAT CH 5 (70 eV; Em 300 µA; Direkteinlaß; *m/e*-Werte bezogen auf ¹⁸⁵Re, ³⁵Cl, ⁷⁹Br; Intens.: ΣRe + X).

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Pentacarbonylrhenium-halogenide **1a–c** werden durch Umsetzung von Decacarbonyldirhenium⁴⁾ mit Chlor, Brom bzw. Iod dargestellt. Zur Bereitung von (CO)₅ReCl (**1a**) wird eine eisgekühlte Suspension von 3.26 g (5 mmol) Re₂(CO)₁₀ in 80 ml CCl₄ unter kräftigem Röhren tropfenweise mit 35 ml Cl₂-gesättigtem CCl₄ versetzt, das feinkristalline Produkt nach weiteren 12 h Röhren bei Raumtemp. abgesaugt, mit wenig eiskaltem CCl₄ gewaschen und abschließend kurzzeitig i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 3.18 g (88%). (CO)₅ReBr (**1b**) wird durch Umsetzung äquimolarer Mengen Re₂(CO)₁₀ und Br₂ in CCl₄ nach Lit.⁵⁾ dargestellt. Zur Darstellung von (CO)₅ReI (**1c**) werden 3.92 g (6 mmol) in einer Kugelmühle gepulvertes Re₂(CO)₁₀ mit 1.52 g (6 mmol) doppelt sublimiertem Iod im evakuierten Einschlußrohr (100 ± 5°C; 15 h) in ein Gemisch aus (CO)₅ReI und [(CO)₄ReI]₂ übergeführt, das sich durch Behandeln mit Kohlenmonoxid (100-ml-Autoklav; 150°C; 12 h; Betriebsdruck ca. 300 bar) in (CO)₅ReI (**1c**) umwandeln läßt (vgl. Lit.⁶⁾); wenig unverbrauchtes Re₂(CO)₁₀ wird aus dem Produkt bei 35°C i. Hochvak. absublimiert; Ausb. 4.79 g (88%). **1a–c** lassen sich alternativ über die von Hieber⁷⁾ und Schulten⁸⁾ beschriebenen Direktsynthesen gewinnen.

1. Tricarbonyl(η-chlorcyclopentadienyl)rhenium (**3a**): 2.89 g (8 mmol) **1a** werden mit 15 mmol Diazocyclopentadien (**2**)⁹⁾ in 60 ml Benzol 3 h bei 90°C (Badtemp.) umgesetzt, wobei sich das anfangs gelbe Reaktionsgemisch unter Gasentwicklung braun färbt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird i. Wasserstrahlvak. zur Trockene gebracht, der schwarze, pulverige Rückstand zweimal mit je 40 ml Petrolether (40–60°C) ausgezogen und der gelbe Extrakt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels (Wasserstrahlvak.) im rotierenden Kugelrohr destilliert (Hochvak., Luftbadtemp. 105°C). Das gelbliche Destillat erstarrt bei Raumtemp. zu einem blaßgelben Feststoff, der aus n-Pentan umkristallisiert wird. Farblose Nadeln. Ausb. 2.40 g (81%). Schmp. 41 bis 42°C [Lit.³⁾: 38.5–39.5°C].

⁴⁾ Präparat der Fa. Pressure Chemical Co., 25 Smallman Street, Pittsburgh/Pa. 15201 (USA).

⁵⁾ E. W. Abel und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1959**, 1501; vgl. D. Vitali und F. Calderazzo, Gazz. Chim. Ital. **102**, 587 (1972).

⁶⁾ E. W. Abel, G. B. Hargreaves und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1958**, 3149.

⁷⁾ W. Hieber, R. Schuh und H. Fuchs, Z. Anorg. Allg. Chem. **248**, 243 (1941).

⁸⁾ H. Schulten, Z. Anorg. Allg. Chem. **243**, 164 (1939).

⁹⁾ M. Regitz und A. Liedhegener, Tetrahedron **23**, 2701 (1967); die Reinigung des Rohprodukts erfolgt nach: W. A. Herrmann und M. Huber, Chem. Ber., im Druck (XXII. Mittel.).

IR [νCO ; n-Hexan]: 2031 sst, 1952 cm^{-1} sst [Lit.³⁾: 2034 sst, 1947 sst, 1944 cm^{-1} sst (Cyclohexan)]. – $^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3]: τH^{a} 4.48, τH^{b} 4.78 (Pseudotriplets gleicher Intensität) [Lit.¹⁰⁾: τH^{a} 4.22, τH^{b} 4.46 ($[\text{D}_6]$ Aceton; int. Hexamethyldisiloxan)]. – $^{13}\text{C-NMR}$ [CDCl_3]: δCO 192.96, $\delta\text{C}^{\text{a}}$ 104.31, $\delta\text{C}^{\text{b}}$ 83.14, $\delta\text{C}^{\text{c}}$ 83.08. – MS [T_{Q} 80°C, T_{E} 10°C]: M^{\ddagger} ($m/e = 368$, rel. Int. 84%), $[\text{M} - \text{CO}]^{\ddagger}$ (340, 31), $[\text{M} - 2\text{CO}]^{\ddagger}$ (312, 74), $[\text{M} - 3\text{CO}]^{\ddagger}$ (284, 100), $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClRe}^{\ddagger}$ (258, 75), $\text{C}_5\text{H}_3\text{Re}^{\ddagger}$ (248, 15), $\text{C}_3\text{HRe}^{\ddagger}$ (222, 53), Re^+ (185, 16).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{ClO}_3\text{Re}$ (369.8) Ber. C 25.99 H 1.09 N 0.00

Gef. C 26.04 H 1.05 N 0.00 Molmasse 373 (osmometr. in CHCl_3)

2. (η -Bromcyclopentadienyl)tricarbonylrhenium (**3b**): 4.06 g (10 mmol) **1b** werden mit 25 mmol Diazocyclopentadien (**2**)⁹⁾ in 120 ml Benzol 12 h unter schwachem Rückfluß umgesetzt. Das anfangs gelbe Reaktionsgemisch färbt sich unter schwacher Gasentwicklung braun. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird i. Wasserstrahlvak. zur Trockene eingengt, der schwarzbraune, pulvrige Rückstand unter kräftigem Schütteln mehrmals mit je 30 ml Petrolether (40–60°C) ausgezogen, der gelbe Extrakt auf etwa 50 ml eingengt und anschließend bei –35 bis –78°C der Kristallisation überlassen. Die weißlichen, zentimeterlangen, meist noch etwas klebrigen Nadeln werden durch Hochvak.-Destillation im rotierenden Kugelrohr nachgereinigt (Luftbadtemp. 90–110°C). Das vollkommen luftstabile Destillat erstarrt zu einer farblosen, harten, grobkristallinen Masse. Ausb. 3.56 g (86%). Schmp. 61–62°C; wasserklare Schmelze bis ca. 170°C, darüber rasch Braunfärbung unter teilweiser Zersetzung [Lit.³⁾: Schmp. 58–59°C].

IR [νCO ; n-Hexan]: 2029 sst, 1951 cm^{-1} sst [Lit.¹¹⁾: 2034 sst, 1946 cm^{-1} sst (Cyclohexan)]. – $^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3]: τH^{a} 4.45, τH^{b} 4.77 (Pseudotriplets gleicher Intensität) [Lit.¹⁰⁾: τH^{a} 4.05, τH^{b} 4.38 ($[\text{D}_6]$ Aceton; int. Hexamethyldisiloxan)]. – $^{13}\text{C-NMR}$ [CDCl_3]: δCO 193.02, $\delta\text{C}^{\text{a}}$ 84.25, $\delta\text{C}^{\text{b}}$ 86.07, $\delta\text{C}^{\text{c}}$ 84.49. – MS [T_{Q} 80°C, T_{E} 10°C]: M^{\ddagger} ($m/e = 412$, rel. Int. 92%), $[\text{M} - \text{CO}]^{\ddagger}$ (384, 42), $[\text{M} - 2\text{CO}]^{\ddagger}$ (356, 71), $[\text{M} - 3\text{CO}]^{\ddagger}$ (328, 100), $(\text{C}_3\text{H}_3\text{Br})\text{Re}^{\ddagger}$ (302, 67), $\text{C}_5\text{H}_3\text{Re}^{\ddagger}$ (249, 10), $\text{C}_3\text{H}_2\text{Re}^{\ddagger}$ (246, 11), $\text{C}_3\text{H}_3\text{Re}^{\ddagger}$ (224, 18), $\text{C}_3\text{H}_2\text{Re}^{\ddagger}$ (223, 28), Re^+ (185, 9).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{BrO}_3\text{Re}$ (414.2) Ber. C 23.20 H 0.97 N 0.00

Gef. C 23.27 H 0.84 N 0.00 Molmasse 414 (osmometr. in CHCl_3)

3. Tricarbonyl(η -iodcyclopentadienyl)rhenium (**3c**): Die Umsetzung erfolgt wie unter 2. beschrieben [4.53 g (10 mmol) **1c** und 18 mmol Diazocyclopentadien (**2**)⁹⁾; Reaktionsdauer 15 h]. Das Rohprodukt wird mit 4 × 25 ml Petrolether (40–60°C) extrahiert und durch Hochvak.-Destillation im rotierenden Kugelrohr (Luftbadtemp. 130–145°C) sowie anschließende Kristallisation aus n-Pentan (–35°C) aufgearbeitet. Farblose Nadeln. Ausb. 3.69 g (80%). Schmp. 68°C [Lit.²⁾: 67–68°C].

IR [νCO ; n-Hexan]: 2029 sst, 1952 cm^{-1} sst [Lit.¹¹⁾: 2033 sst, 1945 cm^{-1} sst (Cyclohexan)]. – $^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3]: τH^{a} 4.43, τH^{b} 4.77 (Pseudotriplets gleicher Intensität) [Lit.¹⁰⁾: τH^{a} 4.09, τH^{b} 4.43 ($[\text{D}_6]$ Aceton; int. Hexamethyldisiloxan)]. – MS [T_{Q} 120°C, T_{E} 10°C]: M^{\ddagger} ($m/e = 460$, rel. Int. 100%), $[\text{M} - \text{CO}]^{\ddagger}$ (432, 37), $[\text{M} - 2\text{CO}]^{\ddagger}$ (404, 50), $[\text{M} - 3\text{CO}]^{\ddagger}$ (376, 76), $\text{C}_3\text{H}_2\text{IRe}^{\ddagger}$ (350, 50), Re^+ (185, 5).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{IO}_3\text{Re}$ (461.2) Ber. C 20.83 H 0.87 N 0.00

Gef. C 20.99 H 0.92 N 0.00 Molmasse 461 (osmometr. in CHCl_3)

¹⁰⁾ É. I. Fedin, P. V. Petrovskii, L. A. Fedorov, Yu. V. Makarov, N. E. Kolobova und K. N. Anisimov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1973**, 2142 [Chem. Abstr. **80**, 59042 (1974)]; vgl. Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci. **1973**, 2093.

¹¹⁾ B. V. Lokshin, Yu. V. Makarov, Z. S. Klemenkova, N. E. Kolobova und K. N. Anisimov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1974**, 710 [Chem. Abstr. **81**, 18816 (1974)]; vgl. Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Sci. **1974**, 676.