

## Notizen

### Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XLIII<sup>1)</sup>

## Reduktion einer Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung

Ernst Otto Fischer\* und Albin Frank

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

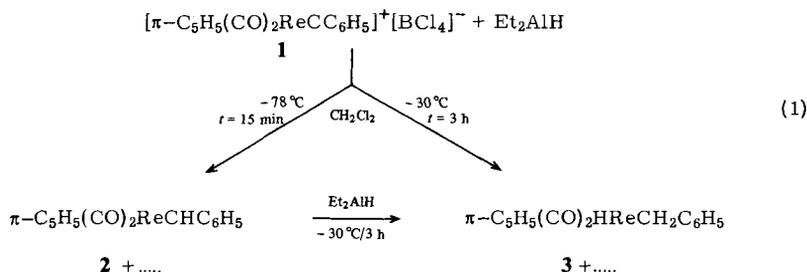
Eingegangen am 6. April 1978

### Transition Metal Carbyne Complexes, XLIII<sup>1)</sup>

#### Reduction of a Metal-Carbon Triple Bond

Reaction of  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReCC}_6\text{H}_5]^+[\text{BCl}_4]^-$  with  $\text{Et}_2\text{AlH}$  yields – depending on reaction conditions – the novel secondary carbene complex  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReCHC}_6\text{H}_5$  (2) or the  $\sigma$ -benzylhydrido complex  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{HReCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (3). The reaction is the first example of a stepwise reduction of a metal-carbon triple bond to a single bond.

Die Reaktion kationischer Carbinkomplexe mit Nucleophilen erwies sich als ein weithin anwendbarer Weg zur Synthese von Carbenkomplexen, die sonst nur schwer oder gar nicht dargestellt werden konnten. So gelang beispielsweise die Darstellung von Halogen- und Pseudohalogen-carbenkomplexen durch nucleophile Addition am Carbinkohlenstoff<sup>2-4)</sup>. Durch Umsetzung von  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReCC}_6\text{H}_5]^+[\text{BCl}_4]^-$  (1)<sup>5)</sup> mit Diethylaluminiumhydrid gelang uns nun erstmals die vollständige schrittweise Reduktion einer  $\text{MC}_{\text{Carbin}}\text{-Dreifachbindung}$  in einem Carbinkomplex bis zur  $\text{MC}_{\text{Alkyl}}\text{-Einfachbindung}$ . Die Reaktion verläuft gemäß Gl. (1).



<sup>1)</sup> XLII. Mitteil.: E. O. Fischer, W. Kleine, U. Schubert und D. Neugebauer, J. Organomet. Chem. **149**, C 40 (1978).

<sup>2)</sup> E. O. Fischer, W. Kleine, F. R. Kreißl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Hutner, J. Organomet. Chem. **128**, C 49 (1977).

<sup>3)</sup> E. O. Fischer, P. Stückler und F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. **129**, 197 (1977).

<sup>4)</sup> E. O. Fischer und K. Scherzer, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>5)</sup> E. O. Fischer, R. L. Clough und P. Stückler, J. Organomet. Chem. **120**, C 6 (1976).

Mit einem leichten Unterschub des Hydrids entsteht in guten Ausbeuten der sekundäre Carbenkomplex **2**. Ein Überschub führt zur Bildung des  $\sigma$ -Benzyl-Hydridokomplexes **3**, der auch aus dem primär gebildeten Carbenkomplex synthetisiert werden kann.

Die neuen Verbindungen sind diamagnetisch, bilden tiefrote (**2**) bzw. hellgelbe (**3**) Kristalle und sind in Hexan mäßig, in polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich. Sowohl in Lösung als auch in Substanz tritt bei Raumtemperatur langsam (**2**) bzw. rasch (**3**) Zersetzung ein.

## Spektroskopische Untersuchungen

a) Im *Infrarotspektrum* treten im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich die für Dicarboxylkomplexe typischen Schwingungen der Rassen  $A_1$  und  $B_1$  als sehr starke Banden auf (Tab. 1).

Die bei etwa  $2000\text{ cm}^{-1}$  erwartete schwache Absorption der  $\text{Re}-\text{H}$ -Streckschwingung konnte im Spektrum von **3**, wie bei anderen Rheniumhydridverbindungen<sup>6)</sup>, nicht beobachtet werden.

Tab. 1. IR-Lösungsspektren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich der Komplexe **1–3**, Absorptionen in  $\text{cm}^{-1}$ , Solvens  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Komplex	$\nu(\text{CO}) A_1$	$B_1$
<b>1</b>	2089 ss	2038 ss
<b>2</b>	1965 ss	1885 ss
<b>3</b>	2000 ss	1922 ss

Aufgrund der Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von **2** kann man die  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptoreigenschaften des Phenyl-Hydrid-Carbenliganden abschätzen. Sie entsprechen etwa denen, die für den Isothiocyanato-Phenyl-Carbenkomplex<sup>3)</sup> gefunden wurden. Gegenüber anderen  $\alpha$ -heteroatom-substituierten Phenyl-Carbenkomplexen mit Ausnahme der analogen Cyanidverbindung<sup>7)</sup> sind die Banden kurzweilig verschoben.

Die *Protonenspektren* der neuen Verbindungen (Tab. 2) stehen im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen. Die Tieffeldverschiebung der aromatischen Protonen in **2** gegenüber den entsprechenden Signalen in Alkoxy-Carbenkomplexen<sup>7)</sup> bestätigt das bereits aus den IR-Daten gefolgerte geringe  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhalten des sekundären Carbenliganden. Das Signal des  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatoms wird bei extrem tiefem Feld beobachtet ( $\delta = 16.6$ ), woraus auf einen stark aciden Charakter geschlossen werden kann.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen von **2** und **3** in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  relat. extern TMS

Verb.	$\delta \text{C}_6\text{H}_5$	$\delta \text{C}_5\text{H}_5$	$\delta \text{C}-\text{H}$	$\delta \text{Re}-\text{H}$	$\delta \text{Re}-\text{CH}_2-$
<b>2</b>	7.54 (m, 5)	5.96 (s, 5)	16.6 (s, 1)	—	—
<b>3</b>	7.16 (m, 5)	5.49 (s, 5)	—	-11.12 (t, 1)	3.21 (d, 2)

Daß der ehemalige Hydridwasserstoff einen erheblichen stabilisierenden Einfluß auf das  $\text{C}_{\text{Carben}}$ -Atom besitzt, beweist auch dessen  $^{13}\text{C}$ -Chemische Verschiebung: Das Carbenkohlenstoffsignal wird bei 277.1 ppm beobachtet und ist damit im Vergleich zu Methoxy-Carbenkomplexen um etwa 12 ppm diamagnetisch verschoben. Demzufolge wird das Elektronendefizit am Carbenkohlenstoff durch hydridische Substitution mindestens ebenso abgeschwächt wie durch Alkoxy-substituenten.

<sup>6)</sup> M. Freni, D. Giusto und P. Romiti, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 4093 (1971).

<sup>7)</sup> P. Stückler, Dissertation, Techn. Univ. München 1976.



Tab. 4. Kristalldaten, Lage- und Temperaturparameter \*) sowie wichtige Abstände und Winkel von 3  
 Kristalldaten:  $C_{14}H_{13}O_2Re$ , Molmasse 349,4,  $d_{ker.}$  2,2 g cm<sup>-3</sup>, orthorhombisch, Raumgruppe  
 $P2_12_12_1$ ,  $a = 704.0$ ,  $b = 1806.7$ ,  $c = 963.5$  pm,  $V = 1225.6 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ .

Lage- und Temperaturparameter \*\*)

Atom	x/a	y/b	z/c	B
Re	0.03522 (8)	0.13686 (3)	0.19703 (5)	
HH	-0.02 (2)	0.06 (1)	0.08 (1)	3.0 (0)
C 1	0.085 (2)	0.034 (1)	0.330 (1)	
C 11	0.173 (2)	-0.030 (1)	0.256 (1)	2.1 (3)
C 12	0.063 (2)	-0.085 (1)	0.193 (1)	2.8 (3)
C 13	0.154 (2)	-0.147 (1)	0.134 (1)	2.0 (3)
C 14	0.343 (2)	-0.158 (1)	0.139 (1)	2.4 (3)
C 15	0.449 (2)	-0.103 (1)	0.200 (1)	2.6 (3)
C 16	0.369 (2)	-0.042 (1)	0.260 (1)	2.6 (3)
C 5	0.325 (2)	0.131 (1)	0.093 (2)	3.2 (3)
C 6	0.356 (2)	0.154 (1)	0.234 (1)	2.1 (3)
C 7	0.264 (2)	0.225 (1)	0.253 (1)	2.7 (3)
C 8	0.182 (2)	0.243 (1)	0.124 (2)	2.6 (3)
C 9	0.222 (2)	0.187 (1)	0.029 (2)	2.8 (3)
O 22	-0.212 (2)	0.032 (1)	0.022 (1)	
C 22	-0.127 (2)	0.072 (1)	0.090 (2)	
O 21	-0.244 (1)	0.165 (1)	0.438 (1)	
C 21	-0.138 (2)	0.154 (1)	0.347 (1)	
H 1	-0.052	0.015	0.370	3.0
H 2	0.177	0.049	0.415	3.0
H 5	0.372	0.078	0.047	3.0
H 6	0.436	0.124	0.311	3.0
H 7	0.258	0.256	0.348	3.0
H 8	0.101	0.293	0.102	3.0
H 9	0.179	0.186	-0.078	3.0
H 12	-0.090	-0.080	0.191	3.0
H 13	0.066	-0.187	0.081	3.0
H 14	0.408	-0.207	0.096	3.0
H 15	0.603	-0.107	0.200	3.0
H 16	0.459	-0.001	0.312	3.0

Atom	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Re	1.71 (2)	1.70 (2)	1.62 (2)	-0.26 (2)	-0.11 (2)	-0.03 (2)
C 1	1.7 (7)	1.6 (6)	1.7 (6)	-0.2 (5)	1.2 (5)	0.0 (5)
O 22	4.8 (7)	5.8 (7)	3.6 (5)	-3.2 (6)	-1.3 (6)	-1.6 (5)
C 22	0.8 (6)	5.4 (9)	3.0 (7)	1.1 (6)	0.0 (6)	1.7 (7)
O 21	2.8 (5)	3.3 (5)	2.0 (4)	0.5 (4)	1.2 (4)	-0.4 (4)
C 21	1.6 (7)	1.4 (7)	3.7 (7)	0.5 (5)	-1.7 (5)	-0.6 (5)

Abstände und Winkel

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel (°)
Re-C 1	229 (1)	C 21-Re-C 22	97.3 (6)
Re-C(CO)	193 (1)	C 21-Re-C 1	78.8 (5)
Re-C(CP)	229 (2)	C 22-Re-C 1	84.2 (5)
C 1-C 11	149 (2)	Re-C 1-C 11	114.8 (8)
C(CO)-O(CO)	115 (2)		
C(Ph)-C(Ph)	138 (2)		
C(Cp)-C(Cp)	142 (2)		

\*) Isotrope Temperaturfaktoren in  $10^4$  pm<sup>3</sup>. Der anisotrope Temperaturfaktor berechnet sich nach  
 $T = \exp(-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + \dots + 2hka^* b^* B_{12} + \dots))$ .

\*\*) Standardabweichung in Einheiten der letzten angegebenen Stelle in Klammern.

in **3** eine Annäherung des hydridischen Wasserstoffs an einen Carbonylkohlenstoff. Auf eine Interpretation dieser Tatsache muß aufgrund der Unsicherheit der Lageparameter des Hydridatoms verzichtet werden. Ebenfalls konträr zur Silylverbindung ist der  $C_{CO}-Re-C_{CO}$ -Winkel in **3** aufgeweitet ( $97.3^\circ$ ), während die  $C_{CO}-Re-C_{CH_2}$ -Winkel mit  $84.2$  bzw.  $78.8^\circ$  gestaucht erscheinen.

Der Abstand zwischen dem zentralen Rheniumatom und dem nahezu ideal  $sp^3$ -hybridisierten ehemaligen Carbinkohlenstoff beträgt  $229(1)$  pm. Aus der Summe der Einfachbindungsradien von Rhenium<sup>10)</sup> ( $151$  pm) und C ( $77$  pm) berechnet sich ein theoretischer  $Re-C$ -Einfachbindungsabstand zu  $228$  pm, der gut mit dem beobachteten Wert übereinstimmt. Alle anderen Abstände und Winkel entsprechen üblichen Werten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung, Herrn Dr. F. R. Kreißl für die Aufnahme des  $^{13}C$ -Spektrums.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät Perkin-Elmer, Modell 21, LiF-Optik. NMR-Spektren: Jeol C 60 HL und Varian EM 360. Es wurden gesättigte Lösungen vermessen.  $^{13}C$ -NMR-Spektren: Bruker HFX-90 bei  $22.63$  MHz.

Alle Arbeiten wurden in Schutzgasatmosphäre (gereinigtes  $N_2$ ) sowie mit getrockneten stickstoffgesättigten Lösungsmitteln ausgeführt.

1. *Dicarbonylcyclopentadienyl(hydridophenylcarben)rhenium (2)*:  $1.0$  g ( $1.8$  mmol) **1**<sup>7)</sup> werden in  $50$  ml  $CH_2Cl_2$  bei  $-78^\circ C$  gelöst. Dazu tropft man rasch unter Rühren  $0.15$  ml (ca.  $1.8$  mmol)  $Et_2AlH$ . Die gelbe Lösung färbt sich momentan rot. Nach  $15$  min frittet man bei  $-78^\circ C$  über eine dünne Kieselgelschicht. Die weitere Reinigung erfolgt durch Chromatographie auf einer kühlbaren Säule ( $l = 25$  cm,  $d = 2$  cm) an Kieselgel bei  $-45^\circ C$  (Laufmittel Pentan/Methylenchlorid  $1:1$ ). Nach Umkristallisieren aus demselben Gemisch fällt **2** als tiefrotes feinkristallines Pulver an. Ausb.  $0.43$  g ( $74\%$ , bez. auf **1**). Schmp.  $148.5^\circ C$ .

$C_{14}H_{11}O_2Re$  (397.4) Ber. C 42.31 H 2.99 O 8.04 Re 46.85

Gef. C 41.79 H 2.85 O 7.85 Re 47.15

Molmasse: Ber. 398.0318 (bez. auf  $^{187}Re$ )

Gef. 398.0291 (Massenspektrometer Varian 311 A)

2. *Benzylidicarbonyl(cyclopentadienyl)rheniumhydrid (3)*: Wie unter 1. werden zu  $1.1$  g **1** in  $50$  ml  $CH_2Cl_2$  ca.  $0.5$  ml Diethylaluminiumhydrid (ca.  $6$  mmol) zugegeben. Der primär gebildete Komplex **2** reagiert mit weiterem  $Et_2AlH$  unter Gelbfärbung der zunächst roten Lösung zur Verbindung **3** weiter ( $-30^\circ C$ ,  $3$  h). Die Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsgemischs erfolgt wie unter 1. Aus Methylenchlorid/Pentan erhält man hellgelbe säulenartige Kristalle. Ausb.  $0.44$  g ( $54\%$ , bez. auf **1**), Schmp.  $61^\circ C$  (Zers.).

$C_{14}H_{13}O_2Re$  (399.4) Ber. C 42.09 H 3.28 Molmasse  $400.0$  (bez. auf  $^{187}Re$ )

Gef. C 41.78 H 3.26  $400.0481$

3. Analoge Umsetzungen führen mit etwas geringeren Ausbeuten zu gleichen Produkten, wenn  $(t-Bu)_4N^+BH_4^-$  eingesetzt wird. Mit  $LiAlH_4$  kann keine Reaktion beobachtet werden.

<sup>10)</sup> N. I. Gapotchenko, N. V. Alekseev, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov, I. A. Ronova und A. A. Johannson, *J. Organomet. Chem.* **35**, 319 (1972).