

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, CXXV¹⁾**Sekundäre ein- und zweikernige Alkoxy- und Dimethylamino-carben-Komplexe des Rheniums***Ernst Otto Fischer**, *Paul Rustemeyer* und *Klaus Ackermann*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 10. März 1982

Die kationischen Silylcarbin-Komplexe des Rheniums [π -C₅H₅(CO)₂ReCSi(C₆H₅)₃]BF₄ (**1**) und ax-[(CO)₉Re₂CSi(C₆H₅)₃]AlX₄ (X = Cl **6**, X = Br **7**) reagieren mit Alkoholen (Methanol, Ethanol, 2-Propanol, *tert*-Butylalkohol) oder Dimethylamin nicht nur zu den erwarteten Alkoxy-(silyl)carben- bzw. Dimethylamino(silyl)carben-Komplexen (**2**, **4**), sondern auch zu sekundären Alkoxy- und Dimethylaminocarben-Komplexen (**3**, **5**, **8** – **11**, **14**). Als Zwischenprodukte lassen sich bei der Umsetzung von **6** und **7** Halogen(silyl)carben-Komplexe (**12** und **13**) isolieren. Eigenschaften und spektroskopische Daten sowie die Röntgenstrukturanalyse von eq-(CO)₉Re₂C(H)-OCH₃ (**8**) werden beschrieben.

Transition Metal Carbene Complexes, CXXV¹⁾**Secondary Mono- and Dinuclear Alkoxy- and Dimethylaminocarbene Complexes of Rhenium**

The reaction of cationic silylcarbyne complexes of rhenium [π -C₅H₅(CO)₂ReCSi(C₆H₅)₃]BF₄ (**1**) and ax-[(CO)₉Re₂CSi(C₆H₅)₃]AlX₄ (X = Cl **6**, X = Br **7**) with alcohols (methanol, ethanol, 2-propanol, *tert*-butylalcohol) or dimethylamine yields not only the expected alkoxy(silyl)carbene- and dimethylamino(silyl)carbene complexes (**2**, **4**) but also secondary alkoxy- and dimethylaminocarbene complexes (**3**, **5**, **8** – **11**, **14**). In case of the reactions of **6** and **7**, halogen(silyl)carbene complexes (**12**, **13**) are isolated as intermediates. Properties, spectroscopic results, and the X-ray structure analysis of eq-(CO)₉Re₂C(H)OCH₃ (**8**) are reported.

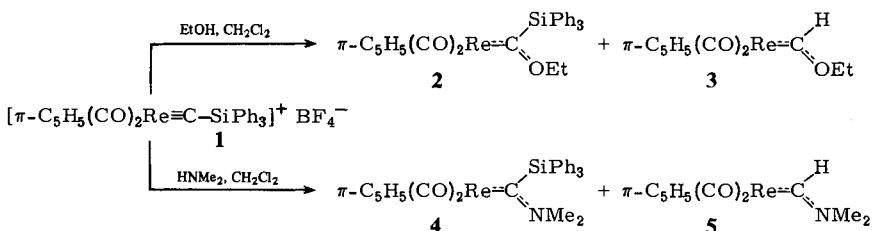
Sekundäre*) Carben-Komplexe wurden bisher hauptsächlich durch die Anlagerung eines Hydrid-Anions an einen kationischen Carbin-Komplex dargestellt^{3,4)}. Die relativ geringe Zahl verschiedener kationischer Carbin-Komplexe schränkt deshalb die Möglichkeit zur Synthese von sekundären Carben-Komplexen mit unterschiedlichen Substituenten am C_{carben} stark ein.

Nun wurden durch eine Spaltung der Si – C_{carben}-Bindung kationischer Silylcarben-Komplexe mittels Alkoholen sekundäre Alkoxy-carben-Komplexe erhalten. Diese sind besonders in Hinblick auf die Synthese eines Carbin(„Methin“-)Komplexes von Interesse.

*) Nomenklatur nach Lit.²⁾.

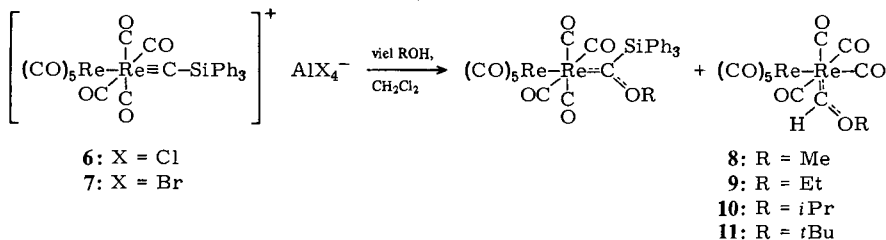
Präparative Ergebnisse

Wird $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReCSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{BF}_4$ (**1**)⁴⁾ bei -78°C mit einem Überschuss an Ethanol umgesetzt, so entsteht neben dem zu erwartenden gelben Dicarboxyl(π -cyclopentadienyl)[ethoxy(triphenylsilyl)carben]rhenium (**2**) blaßgelbes Dicarboxyl(π -cyclopentadienyl)(ethoxycarben)rhenium (**3**) als Parallelprodukt. In analoger Weise bilden sich bei der Umsetzung von **1** mit Dimethylamin rotes Dicarboxyl(cyclopentadienyl)-[(dimethylamino)(triphenylsilyl)carben]rhenium (**4**) und farbloses Dicarboxyl(cyclopentadienyl)[(dimethylamino)carben]rhenium (**5**).



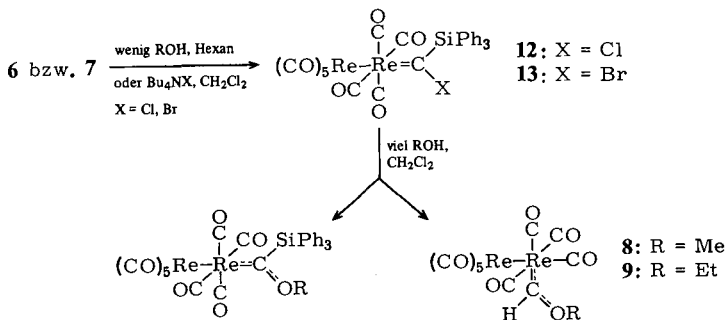
Die diamagnetischen Komplexe **2–5** sind in Pentan nur mäßig, in Ether, THF, Dichlormethan oder Toluol hingegen gut löslich. Sie können in Lösung bis -10°C ohne Zersetzung gehandhabt werden.

Dieser an der einkernigen Verbindung **1** beobachtete Reaktionstyp läßt sich auch auf zweikernige kationische Silylcarbin-Komplexe des Rheniums übertragen. So reagiert ax- $[(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{AlX}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **6**, $\text{X} = \text{Br}$ **7**)⁵⁾ mit überschüssigem Alkohol (Methanol, Ethanol, 2-Propanol, *tert*-Butylalkohol) zu einem Gemisch aus orangefarbenen axialen [Alkoxy(triphenylsilyl)carben]nonacarbonyldirhenium-Komplexen⁵⁾ und gelben äquatorialen (Alkoxy-carben)nonacarbonyldirhenium-Komplexen **8–11**.



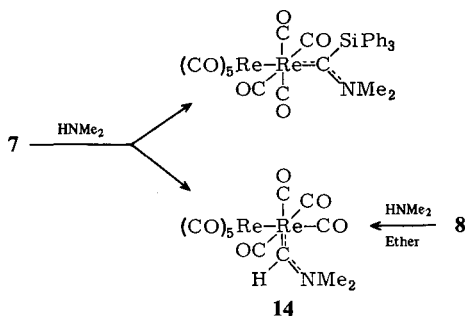
Die sekundären (Alkoxy-carben)dirhenium-Komplexe **8–11** kristallisieren aus Aceton in gelben, für kurze Zeit raumtemperaturstabilen Prismen; in Pentan, Dichlormethan, Ether, THF und Toluol sind sie gut löslich.

Wird die Reaktion der kationischen Carbin-Komplexe **6** und **7** in Hexan und unter vorsichtiger Alkoholzugabe durchgeführt, so können als Zwischenstufe tief blau gefärbte axiale Nonacarbonyl[halogen(triphenylsilyl)carben]dirhenium-Komplexe ($\text{X} = \text{Cl}$ **12** und $\text{X} = \text{Br}$ **13**) isoliert werden. Der Alkohol setzt bei dieser Reaktion primär aus den Tetrahalogenoaluminat-Anionen Halogenid frei, welches sich dann an den kationischen Silylcarbin-Komplex addiert. Die Verbindungen **12** und **13** entstehen auch, wenn zu einer Lösung von **6** oder **7** in Dichlormethan portionsweise festes Tetrabutylammonium-chlorid oder -bromid zugegeben wird.



Bei Zugabe von Methanol oder Ethanol reagieren die Silylhalogen-carben-Komplexe **12** und **13** weiter zu Silylalkoxy-carben-Komplexen und den sekundären Alkoxy-carben-Komplexen **8** bzw. **9**.

Auch bei der Umsetzung von Dimethylamin mit dem kationischen Carbin-Komplex **7** entsteht neben dem erwarteten gelben $(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ⁵⁾ wiederum ein sekundärer Carben-Komplex, farbloses Nonacarbonyl[(dimethylamino)carben]dirhenium (**14**).



14 entsteht auch bei der Aminolyse von **8**.

Die farblosen, raumtemperaturstabilen Kristalle der Verbindung **13** sind in Pentan nur sehr schlecht, in Ether und Dichlormethan hingegen gut löslich.

Spektroskopische Befunde

In den *IR-Spektren* der Komplexe **2–5** (Tab. 1) finden sich entsprechend der Dicarboxyl-Struktur je zwei gleich intensive $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungsbanden, eine symmetrische kurzwelligere (A_1) und eine antisymmetrische längerwellige (B_1)⁶⁾.

Die IR-Spektren der sekundären eq-Nonacarbonylcarben-dirhenium-Komplexe **8–11** (Tab. 1) ähneln sich hinsichtlich der Bandenlagen und der Intensitäten der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen^{7,8)} sehr stark. Dies läßt auf einen übereinstimmenden Gerüstaufbau schließen. Bei den Komplexen **10**, **11**, **14** mit den größeren $\text{C}(\text{H})\text{O}i\text{Pr}$ -, $\text{C}(\text{H})\text{O}t\text{Bu}$ - und $\text{C}(\text{H})\text{NMe}_2$ -Carben-Liganden werden jeweils eine bzw. zwei zusätzliche $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachtet – vermutlich deshalb, weil hier aus sterischen Gründen die Gerüstsymmetrie gestört wird.

Tab. 1. IR-Spektren der Carben-Komplexe 2–5 und 8–14 im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen in Pentan (a) bzw. Dichlormethan (b)

Verbindung		Absorptionen	
2	$\pi\text{-C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$	1957 vs 1880 vs	(b)
3	$\pi\text{-C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{OEt})\text{H}$	1962 vs 1880 vs	(b)
4	$\pi\text{-C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{NMe}_2)\text{SiPh}_3$	1905 vs 1835 vs	(b)
5	$\pi\text{-C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{NMe}_2)\text{H}$	1874 vs 1845 vs	(b)
8	$\text{eq}(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{H})\text{OMe}$	2120 w 2050 m 2008 vs	(a)
9	$\text{eq}(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{H})\text{OEt}$	2109 w 2044 m 2000 vs	(a)
10	$\text{eq}(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{H})\text{iPr}$	2114 w 2053 s 2020 s	1978 w 1960 s
11	$\text{eq}(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{H})\text{tBu}$	2114 w 2057 s 2012 vs	2000 vs 1976 s
12	$\text{ax}(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{Cl})\text{SiPh}_3$	2118 w 2061 w 2055 s	2020 vs 1988 s
13	$\text{ax}(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{Br})\text{SiPh}_3$	2114 w 2053 w 2044 s	2016 vs 1984 s
14	$\text{eq}(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{H})\text{NMe}_2$	2105 w 2032 m 1966 vs	1938 s (a)

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Carben-Komplexe 2–5 und 8–14; chemische Verschiebung relativ $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ 2.10 ppm, -20°C (A), rel. CD_2Cl_2 5.4 ppm, -30°C (B)

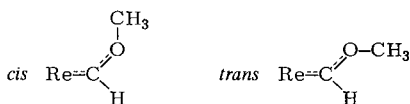
	δH	δPh	$\delta\text{C}_3\text{H}_5$	$\delta\text{OR}/\text{NR}_2$	
2					A
3	13.83 (s, 1)	7.52 (m, 15)	5.21 (s, 5)	4.7 (q, 2)	1.4 (t, 3)
4			5.63 (s, 5)	4.43 (q, 2)	1.50 (t, 3)
5	11.86 (s, 1)	7.54 (m, 15)	5.62 (s, 5)	4.13	3.38 (ds, 6)
8	15.11 14.85 (ds, 1)		5.44 (s, 5)	3.43	3.33 (ds, 6)
9	13.82 13.50 (ds, 1)			4.53 (ds, 3)	A
10	14.32 14.00 (ds, 1)			4.50 (dq, 2)	1.53 (dt, 3)
11	13.80 (s, 1)			4.27 (dq, 1)	1.57 (dd, 6)
12		7.62 (m)		1.60 (s, 9)	A
13		7.65 (m)			B
14	11.96 (s, 1)				B
				3.63 (d, 6)	A

In den $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der sekundären Carben-Komplexe **3**, **5**, **8** – **11**, **14** (Tab. 2) sind wie zu erwarten die Signale des am C_{carben} gebundenen Wasserstoffatoms sehr stark entschirmt⁹⁾. Die nun am $\pi\text{-C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Re}$ -Gerüst synthetisierten sekundären Carben-Komplexe ermöglichen einen Vergleich der H_{carben} -Resonanzen (gemessen in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$):

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{H})\text{NMe}_2$	$\delta = 11.86$
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{H})\text{OEt}$	13.83
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{H})\text{Ph}$	16.60 ³⁾
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{H})\text{SiPh}_3$	20.30 ⁴⁾

Dieser Anstieg der diamagnetischen Verschiebung der H_{carben} -Signale zeigt, daß eine Dimethylamino-Gruppe etwas mehr, eine Phenyl- oder Triphenylsilylgruppe wesentlich weniger Elektronendichte an das C_{carben} abführen kann, als ein Ethoxy-Rest.

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ des $\text{eq}(\text{CO})_3\text{Re}_2\text{C}(\text{H})\text{OCH}_3$ (**8**) sind die zu erwartenden Singulets für die Methoxy-Gruppe und das H_{carben} zu Dubletts aufgespalten. Mit 0.05 ppm ist diese Aufspaltung der CH_3 -Signale vergleichsweise gering, so daß eine eq/ax -Isomerie wohl ausgeschlossen werden kann⁵⁾. Da die Intensitätsverhältnisse der beiden Signalpaare vom Lösungsmittel und von der Temperatur abhängig sind, dürfte die Signalaufspaltung von **8** die Folge einer cis/trans -Isomerisierung des Carben-Liganden sein.



Bei sukzessiver Vergrößerung der Alkoxy-Gruppe (OEt, OiPr) nimmt die Intensität des jeweils bei höherem Feld gelegenen Signals zu, bis schließlich beim sperrigen $\text{C}(\text{H})\text{OtBu}$ -Liganden in **11** keine Signalaufspaltung mehr zu beobachten ist, weil hier der Carben-Ligand nur noch die sterisch günstigere trans -Form einnimmt.

Die N -Methyl-Resonanzen der sekundären Dimethylaminocarben-Komplexe **5** und **14** treten jeweils als zwei gleich intensive Signale auf, da in diesen Verbindungen die Rotation um die $\text{C}_{\text{carben}}-\text{N}$ -Achse eingeschränkt ist, und die N -Methyl-Gruppen deshalb in cis - oder trans -Position zum H_{carben} fixiert sind¹⁰⁾.

Die $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ der Carben-Komplexe **3**, **9** und **12** (Tab. 3) stehen in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.

Einen Beweis dafür, daß an das Carben-Kohlenstoffatom ein Wasserstoff gebunden ist, liefert im Protonenkopplungsspektrum von **3** die Aufspaltung des C_{carben} -Signals in ein Dublett. Vergleicht man die C_{carben} -Verschiebungen der sekundären Alkoxy-carben-Komplexe mit denen der Silyl(ethoxy)carben-Komplexe, so ist zu erkennen, daß die $\text{C}_{\text{silylcarben}}$ -Atome stärker entschirmt sind als die $\text{C}_{\text{sek.-carben}}$ -Atome:

$(\text{CO})_3\text{Re}_2\text{C}(\text{OEt})\text{H}$ (9)	$\delta = 301.81$ in CD_2Cl_2
$(\text{CO})_3\text{Re}_2\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$	377.03
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{OEt})\text{H}$ (3)	273.93
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{OME})\text{SiPh}_3$	319.92

In der Reihenfolge der C_{carben} -Resonanzen von

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{H})\text{SiPh}_3$	$\delta = 302.45$ ⁴⁾
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{H})\text{Ph}$	277.06 ³⁾
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{H})\text{OEt}$ (3)	273.93

spiegelt sich der ^1H -NMR-spektroskopische Befund wider, daß eine Ethoxy-Gruppe trotz des elektronegativen Sauerstoffatoms als besserer Donor wirkt als ein Phenyl- oder gar ein Triphenylsilyl-Rest.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Spektren der Carben-Komplexe **3**, **9** und **12** in CD_2Cl_2 bei -30°C ; chemische Verschiebung rel. CD_2Cl_2 54.16 ppm

	$\delta\text{C}_{\text{carben}}$	$\delta\text{C}_{\text{CO}}$	$\delta\text{C}_{\text{SiPh}_3}$	$\delta\text{C}_{\text{Cp}}$	$\delta\text{C}_{\text{OEt}}$
3	273.93	204.02		89.01	75.53 15.11
3 ^{a)}	278.57 268.90	203.93		95.11 83.17	76.18 66.72 19.09 10.64
9	301.81	197.13 197.95 ^{b)}			85.16 15.43
12	324.70	194.11 178.59	136.77 132.46 130.68 128.56		

a) Spektrum mit Protonenkopplung. – b) Breites, strukturiertes Signal.

Die axiale Anordnung des Chlor(triphenylsilyl)carben-Liganden in **12** folgt aus dem ^{13}C -CO-Signalmuster, das für die acht äquatorialen CO-Gruppen einen intensiven, und für die axiale CO-Gruppe einen kleineren Peak bei etwas höherem Feld aufweist.

Durch eine Röntgenstrukturuntersuchung¹⁰⁾ konnte die äquatoriale Lage des Methoxycarben-Liganden in **8** bestätigt werden (siehe Abb.).

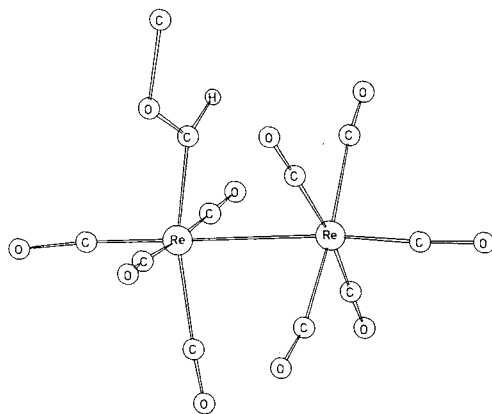


Abb.: Molekülstruktur von **8**

Für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren sind wir Herrn Privatdozent Dr. F. R. Kreißl sehr verbunden. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für wertvolle Sachmittel.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und mit N_2 gesättigt. – 1H -NMR-Spektren: Varian EM 360 bzw. Jeol C-60 HL-Gerät. – ^{13}C -NMR-Spektren: Jeol FX 60 mit Zusatz für Tieftemperaturmessungen. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 283 b. – Massenspektren: Varian MAT 311 A-Spektrometer. – Ausgangsverbindungen: $[\pi-C_5H_5(CO)_2ReCSi(C_6H_5)_3]BF_4$ (1) Lit. ⁴⁾, $[(CO)_9Re_2CSi(C_6H_5)_3]AlX_4$ (6, 7) Lit. ⁵⁾.

1) *Dicarbonyl(cyclopentadienyl)ethoxy(triphenylsilyl)carben]rhenium* (2): 4.0 g (6.0 mmol) $[\pi-C_5H_5(CO)_2ReCSi(C_6H_5)_3]BF_4$ (1) werden in 40 ml auf $-78^\circ C$ vorgekühltem Dichlormethan gelöst und rasch unter heftigem Rühren mit 10 ml vorgekühltem Ethanol versetzt. Die ursprünglich gelbe Reaktionslösung nimmt hierbei einen orangen Farbton an. Zum Reaktionsprodukt gibt man 30 g Kieselgel und entfernt das Lösungsmittel bis zur Staubtrockne i. Vak. Sodann wird das mit den Reaktionsprodukten beladene Kieselgel auf eine Chromatographiesäule ($\varnothing = 3$ cm, $l = 40$ cm, $T = -25^\circ C$) aufgegeben. Mit Pentan/ CH_2Cl_2 (20:10) laufen zwei gelbe Zonen, von denen die erste aus $\pi-C_5H_5(CO)_2ReC(H)OC_2H_5$ (3) (weitere Aufarbeitung siehe 2)), und die nachfolgende blaßgelbe Zone aus 2 besteht. Letztere wird durch Umkristallisieren aus Pentan als gelbes, feinkristallines Produkt erhalten. Schmp. $162^\circ C$, Ausb. ca. 2.4 g (64%, bez. auf 1).

$C_{28}H_{25}O_3ReSi$ (623.8) Ber. C 53.91 H 4.05 Re 29.85 Si 4.50
Gef. C 54.08 H 4.03 Re 29.70 Si 4.50
Molmasse 624 (MS, bez. auf ^{187}Re)

2) *Dicarbonyl(cyclopentadienyl)ethoxycarben]rhenium* (3): Die hellgelbe Zone, die bei der Chromatographie in 1) zuerst eluiert wird, engt man i. Vak. auf 50 ml ein und kühlt langsam auf $-78^\circ C$. Hierbei kristallisiert 3 in Form von blaßgelben Blättchen, die noch 6 h bei $0^\circ C$ i. Hochvak. getrocknet werden. Schmp. $162^\circ C$ (Zers.), Ausb. 0.6 g (29%, bez. auf 1).

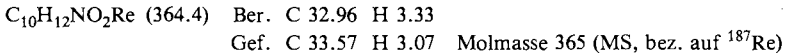
$C_{10}H_{11}O_3Re$ (365.4) Ber. C 32.87 H 3.07 O 13.12 Re 50.96
Gef. C 32.45 H 3.05 O 13.11 Re 51.70
Molmasse 366 (MS, bez. auf ^{187}Re)

3) *Dicarbonyl(cyclopentadienyl)((dimethylamino)(triphenylsilyl)carben]rhenium* (4): 3.0 g (4.5 mmol) 1 werden in 30 ml auf $-78^\circ C$ gekühltem Dichlormethan gelöst und unter starkem Rühren mit 5 ml Dimethylamin versetzt. Aus der ursprünglich gelben Suspension entsteht hierbei eine klare, zinnberrote Lösung. Man läßt noch 30 min bei $-30^\circ C$ rühren und entfernt dann das Lösungsmittel zusammen mit dem überschüssigen Amin i. Hochvak. Der ölige, rote Rückstand wird dreimal mit je 300 ml Pentan extrahiert und an einer Kieselgelsäule ($\varnothing = 3$ cm, $l = 30$ cm) mit Pentan bei $-20^\circ C$ chromatographiert. Das erwartete Reaktionsprodukt 4 trennt sich hierbei als dunkelrote Zone von einer langsamer laufenden hellgelben Zone mit dem Komplex 5 ab (weitere Aufarbeitung siehe 4)). Das Eluat der dunkelroten Zone wird auf 50 ml eingengt und der darin enthaltene Komplex durch langsames Abkühlen auf $-78^\circ C$ zur Kristallisation gebracht. Zinnberrotes Kristallpulver, Schmp. $170^\circ C$, Ausb. ca. 1.9 g (69%, bez. auf 1).

$C_{28}H_{26}NO_2ReSi$ (622.8) Ber. C 53.99 H 4.22 N 2.25 Re 29.90 Si 4.51
Gef. C 53.87 H 4.32 N 2.23 Re 30.30 Si 4.10
Molmasse 623 (MS, bez. auf ^{187}Re)

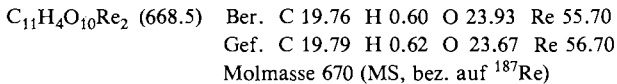
4) *Dicarbonyl(cyclopentadienyl)((dimethylamino)carben]rhenium* (5): Die hellgelbe Zone, die bei der Chromatographie von 3) sehr langsam läuft, wird zusammen mit dem Kieselgel in eine auf $-20^\circ C$ gekühlte D3-Fritte übergeführt und mit Dichlormethan eluiert. Die resultierende Lösung wird auf 2 ml eingengt, mit 10 ml Pentan verdünnt, bei $0^\circ C$ vom Niederschlag dekantiert und

langsam auf -78°C abgekühlt. Der Komplex **5** kristallisiert hierbei als hellgelbes Pulver, das noch 8 h i. Hochvak. bei 0°C getrocknet wird. Schmp. 137°C , Ausb. 0.4 g (24%, bez. auf **1**).

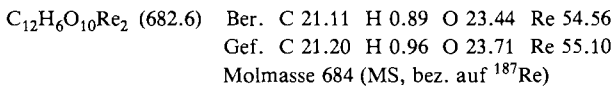


5) *Äquatoriales Nonacarbonyl(methoxycarben)dirhenium(Re-Re) (8)*: Eine Lösung von 3.0 g (2.4 mmol) $[(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{AlCl}_4$ (**6**) in 100 ml Dichlormethan wird bei -40°C unter kräftigem Rühren mit 10 ml Methanol versetzt. Die ursprünglich rote Lösung verfärbt sich hierbei sofort tiefblau (**12**), dann allmählich grün (Mischfarbe) und schließlich nach 1 stdg. Rühren bei -20°C schmutzig gelb. Dieser gelben Reaktionslösung fügt man 30 g Kieselgel hinzu und verdampft das Lösungsmittel i. Vak. Das hierdurch mit den Reaktionsprodukten beladene Kieselgel wird auf eine Chromatographiesäule ($\varnothing = 3.5 \text{ cm}$, $l = 40 \text{ cm}$) aufgebracht und mit Pentan/Ether (20:1) bei -20°C chromatographiert. Es trennt sich eine schmale, orange Zone mit $\text{ax}-(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OMe})\text{SiPh}_3$ von einer schneller laufenden hellgelben Zone. Letztere wird aufgefangen, i. Vak. auf 50 ml eingengt und bei -78°C zur Kristallisation gebracht. Gelbe, radialstrahlige Kristallaggregate, Schmp. 99°C , Ausb. ca. 0.8 g (50%, bez. auf **6**).

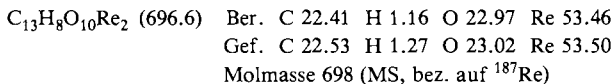
Kristalle ($0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}$, aus Pentan): Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1586(1)$, $b = 2295(2)$, $c = 1341(1) \text{ pm}$, $\beta = 101.91(6)^{\circ}$, $V = 4780 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ($Z = 12$).



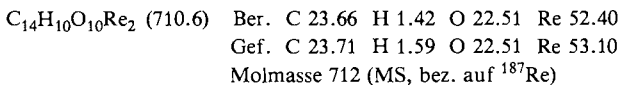
6) *Äquatoriales Nonacarbonyl(ethoxycarben)dirhenium(Re-Re) (9)*: Wie in 5) werden 3.0 g (2.4 mmol) **6** in 100 ml Dichlormethan gelöst und bei -40°C mit 15 ml Ethanol zur Reaktion gebracht. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Pentan/Ether (20:1) chromatographiert und die gelbe Zone nach Einengung zur Trockne aus Pentan umkristallisiert. Gelbe Nadeln, Schmp. 95°C , Ausb. 0.9 g (55%, bez. auf **6**).



7) *Äquatoriales Nonacarbonyl(isopropoxycarben)dirhenium(Re-Re) (10)*: Entsprechend 5) werden 2.0 g (1.6 mmol) **6** in 80 ml Dichlormethan gelöst, bei -100°C mit 12 ml Isopropylalkohol versetzt und 2 h bei -20°C gerührt. Die weitere Reinigung erfolgt analog 5) durch Chromatographie mit Pentan/Ether (10:1) und Umkristallisation aus Pentan. Gelbe Kristalle, Schmp. 93°C , Ausb. ca. 0.7 g (63%, bez. auf **6**).



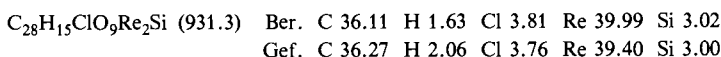
8) *Äquatoriales (tert-Butoxycarben)nonacarbonyl-dirhenium(Re-Re) (11)*: Analog 5) werden 2.0 g (1.6 mmol) **6** in 50 ml Dichlormethan gelöst und bei -78°C mit 10 ml *tert*-Butylalkohol umgesetzt. Nach der Chromatographie mit Pentan/Ether (5:1) und Umkristallisation aus Pentan fällt **11** in Form von gelben Nadeln an. Schmp. 89°C , Ausb. ca. 1.1 g (60%, bez. auf **6**).



9) *Axiales Nonacarbonyl[chlor(triphenylsilyl)carben]dirhenium(Re-Re) (12)*

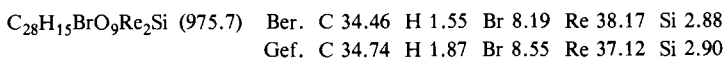
a) *Darstellung aus 6 mit Ethanol*: 3.0 g (2.4 mmol) **6** werden bei -40°C durch kräftiges Rühren in 300 ml Pentan suspendiert. Nun tropft man langsam eine 5proz. Lösung von Ethanol in

Pentan so lange zu, bis die rote Suspension völlig in eine intensiv azurblaue Lösung übergegangen ist. Die Reaktionslösung wird auf -78°C abgekühlt und das hierbei anfallende Reaktionsgemisch rasch mit 200 ml Pentan bei -10°C extrahiert. Beim Abkühlen auf -30°C fallen beige Nebenprodukte aus; die überstehende blaue Lösung wird dekantiert und erneut langsam auf -78°C abgekühlt. Hierbei kristallisiert **12** in schönen azurfarbenen, fächerförmigen Kristallaggregaten, die beim Trocknen i. Hochvak. bei -30°C unter Abgabe von eingebautem Lösungsmittel zu einem hellblauen Pulver verwittern. Zersetzung bei -10°C , Ausb. ca. 1.4 g (63%, bez. auf **6**).



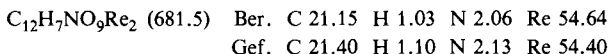
b) *Darstellung aus 6 mit Tetrabutylammonium-chlorid*: 1.0 g (0.8 mmol) **6** wird in 10 ml Dichlormethan bei -60°C gelöst. Danach wird portionsweise festes Tetrabutylammoniumchlorid zugegeben, bis die Lösung tiefblau geworden ist. Das Lösungsmittel wird dann bei -30°C i. Hochvak. entfernt und das Reaktionsgemisch nach Einengen zur Trockne wie bei **9a**) durch Umkristallisieren mit je 150 ml Pentan gereinigt.

10) *Axiales [Brom(triphenylsilyl)carben]nonacarbonyldirhenium(Re-Re) (13)*: 4.0 g (3.2 mmol) $[(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{CSiPh}_3]\text{AlBr}_4$ (**7**) werden analog zu **9a**) in 300 ml Pentan bei -40°C mit einer 5proz. Lösung von Ethanol in Pentan umgesetzt und ebenfalls durch Umkristallisation aus Pentan gereinigt. Blaue Nadeln, Zersetzung bei -15°C , Ausb. ca. 2.2 g (70%, bez. auf **7**).



11) *Äquatoriales Nonacarbonyl[(dimethylamino)carben]dirhenium(Re-Re) (14)*

a) *Darstellung aus $[(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{CSiPh}_3]\text{AlBr}_4$ (7)*: Das Eluat der hellgelben Zone, die bei der Chromatographie des Reaktionsproduktes aus **4 g** (3 mmol) **7** und 10 ml Dimethylamin am schnellsten wandert, wird vom Lösungsmittel befreit, in möglichst wenig Pentan gelöst und langsam abgekühlt. Hierbei kristallisiert **14** in fast farblosen, etwas gelbstichigen Kristallplättchen. Schmp. 122°C , Ausb. ca. 0.6 g (30%, bez. auf **7**).



b) *Darstellung aus $(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{H})\text{OMe}$ (8)*: Eine Lösung von 3.0 g (4.5 mmol) **8** in 100 ml Pentan wird bei -30°C mit 5 ml Dimethylamin versetzt. Man rührt die Lösung 10 h, wobei sich die ursprünglich gelbe Lösung nahezu entfärbt, und kühlt dann zur Kristallisation auf -78°C ab. Die resultierenden Kristallblättchen werden 1 d i. Hochvak. bei -10°C getrocknet. Ausb. ca. 2.6 g (86%, bez. auf **8**).

-
- 1) CXXIV. Mitteil.: E. O. Fischer, W. Röhl, N. Hoa Tran Huy und K. Ackermann, Chem. Ber. **115**, 2951 (1982).
 2) M. F. Lappert, J. Organomet. Chem. **100**, 139 (1975).
 3) E. O. Fischer und A. Frank, Chem. Ber. **111**, 3740 (1978).
 4) E. O. Fischer, P. Rustemeyer und D. Neugebauer, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1083 (1980).
 5) E. O. Fischer und P. Rustemeyer, J. Organomet. Chem. **225**, 265 (1982).
 6) L. M. Haines und M. B. H. Stiddard, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **12**, 53 (1969).
 7) M. L. Ziegler, H. Haas und R. Sheline, Chem. Ber. **98**, 2454 (1965).
 8) E. W. Post und K. L. Watters, Inorg. Chim. Acta **26**, 29 (1978).
 9) B. Cetinkaya, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin und K. Turner, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 1591.
 10) K. Ackermann, unveröffentlichte Ergebnisse.