

Formylrhenium-Komplexe

Christoph Sontag^a, Olli Orama^b und Heinz Berke^{**}

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz^a,

Postfach 5560, D-7750 Konstanz

University of Helsinki, Department of Inorganic Chemistry^b,

SF-00100 Helsinki 10, Finland

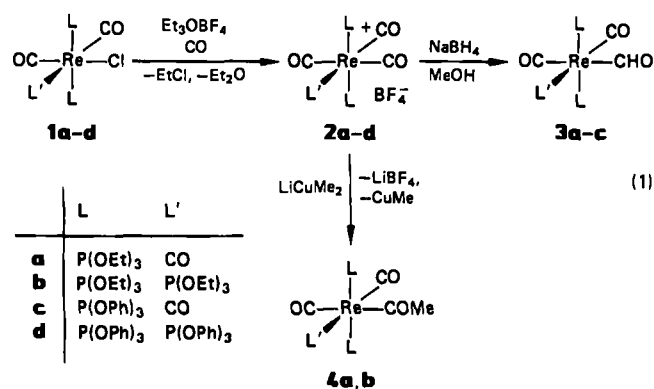
Eingegangen am 18. September 1986

Die Darstellung von Phosphit-substituierten Kationverbindungen $[(OC)_nL_{6-n}Re]BF_4$, $n = 4$, $L = P(OEt)_3$ (**2a**), $L = P(OPh)_3$ (**2c**); $n = 3$, $L = P(OEt)_3$ (**2b**), $L = P(OPh)_3$ (**2d**) wird beschrieben. Diese Komplexe werden mit Borhydrid-Reagenzien zu Formyl-Verbindungen $(OC)_nL_{5-n}ReCHO$, $n = 3$, $L = P(OEt)_3$ (**3a**), $L = P(OPh)_3$ (**3c**), $n = 2$, $L = P(OEt)_3$ (**3b**), $L = P(OPh)_3$ (**3d, e**) umgesetzt. Mit dem $LiCuMe_2$ -System erhält man aus **2a** und **2b** entsprechende Acetyl-Derivate $(OC)_n[P(OEt)_3]_{5-n}ReCOCH_3$, $n = 3$ (**4a**), $n = 2$ (**4b**). Der Aufbau von **3b** wurde durch eine Röntgenstrukturuntersuchung belegt.

Während Acetyl-Komplexe im allgemeinen stabile Verbindungen darstellen, erweisen sich Formyl-Komplexe besonders mit homoleptischen Carbonylübergangsmetall-Fragmenten^{1,2} als sehr unbeständig. In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, daß eine Substitution von Kohlenoxid durch Phosphit-Liganden Formylmangan-Systeme stabilisiert^{3,4}. Um diese Aussage weiter zu belegen, war nun die Synthese Phosphit-substituierter Formylrhenium-Verbindungen beabsichtigt.

Resultate und Diskussion

Formyl-Komplexe lassen sich am günstigsten über Hydrid-Additionsreaktionen an kationische Carbonylkomplexe erhalten⁵. Zur Realisierung eines solchen Synthesewegs wurde zunächst der Zugang zu Phosphit-substituierten Carbonylrhenium-Kationen **2** entwickelt. Nach Gleichung (1) setzt sich Triethyloxonium-tetrafluoroborat in CH_2Cl_2 bei $80^\circ C$ und 80 bar CO mit den bekannten Di- oder Triphosphitcarbonylhalogenrhenium-Komplexen **1** in glatter Reaktion um⁶. Unter Bildung von Ethylchlorid wird der Halogenligand durch Kohlenoxid ausgetauscht.

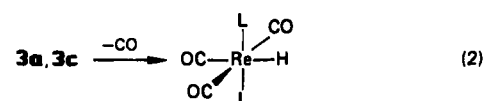


Formylrhenium Complexes

The synthesis of cationic phosphite-substituted compounds $[(OC)_nL_{6-n}Re]BF_4$, $n = 4$, $L = P(OEt)_3$ (**2a**), $L = P(OPh)_3$ (**2c**); $n = 3$, $L = P(OEt)_3$ (**2b**), $L = P(OPh)_3$ (**2d**); is described. With boron hydride reagents these complexes are transformed into formyl compounds $(OC)_nL_{5-n}ReCHO$, $n = 3$, $L = P(OEt)_3$ (**3a**), $L = P(OPh)_3$ (**3c**), $n = 2$, $L = P(OEt)_3$ (**3b**), $L = P(OPh)_3$ (**3d, e**). The reactions of lithium dimethylcuprate with **2a** and **2b** affords the corresponding acetyl derivatives $(OC)_n[P(OEt)_3]_{5-n}ReCOCH_3$, $n = 3$ (**4a**), $n = 2$ (**4b**). The structure of **3b** is confirmed by an X-ray investigation.

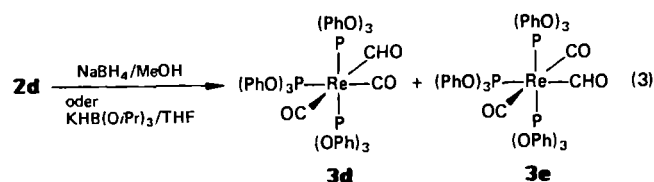
Die Zusammensetzung und der Aufbau der Verbindungen **2** mit einem *trans*- bzw. meridionalen Phosphit-Substitutionsmuster kann zweifelsfrei aus den elementaranalytischen und spektroskopischen Daten abgeleitet werden. Die Komplexe sind farblose Feststoffe, die sich in Methylenechlorid, Aceton und THF gut lösen.

Die Umsetzung der Kationen **2** mit $NaBH_4$ in Methanol führt gemäß Gl. (1) zu Phosphit-substituierten Formyl-Komplexen **3**. Von diesen farblosen bis gelben kristallinen Verbindungen erwiesen sich die trisubstituierten Derivate als die stabileren. NMR-spektroskopisch konnte nach Gl. (2) bei Raumtemp. eine langsame Decarbonylierung von **3a** und **3c** in entsprechende *trans*-Diphosphit-substituierte Hydrid-Verbindungen beobachtet werden.



Für **3b, d** war in Lösung bei Raumtemp. unter Sauerstoffausschluß auch nach Wochen keine Zersetzung feststellbar. Nachdem in **2a** und **2c** alle CO-Positionen für einen nucleophilen Angriff gleichwertig erscheinen, mußten unter der Voraussetzung, daß Hydrid-Additionsreaktionen unter Erhaltung der Stereochemie ablaufen, *mer*-Tricarbonyl-Isomere, wie **3a** und **3c**, gebildet werden. Bei der Umsetzung zu **3b** mit der Formylgruppe senkrecht zur meridionalen Ebene der Phosphit-Liganden erfolgte der nucleophile Angriff vermutlich kinetisch kontrolliert an den elektrophileren *trans*-ständigen CO-Liganden in **2b** (vgl. Lit.^{3,4}). Die Konstitution von **3b** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Die Umsetzung von **2d** mit $NaBH_4$ in Methanol oder mit $KHB(OiPr)_3$ in THF führte gemäß Gl. (3) zu einem Gemisch von stellungsisomeren Verbindungen, deren Tren-

nung oder Anreicherung durch fraktionierte Kristallisation nicht gelang.



Der jeweilige Aufbau konnte aber eindeutig aus den spektroskopischen Daten abgeleitet werden. Im Vergleich zur analogen Reaktion von **2b** wird im System **2d** mit sterisch anspruchsvolleren Phosphit-Liganden der nucleophile Angriff eines Hydridteilchens auch an der elektronisch weniger begünstigten aber räumlich besser zugänglichen CO-Position beobachtet.

Zur vergleichenden Darstellung von Acetyl-Komplexen sollten die Kationen **2a** und **2b** zunächst mit Methylolithium umgesetzt werden. Es konnte jedoch auch bei höheren Temperaturen keine Reaktion festgestellt werden. Erst die Aktivierung des carbanionischen Reagenzes durch Zugabe von CuI (Molverhältnis $\text{CH}_3\text{Li}/\text{CuI}$ 2:1)⁷⁾ trugen zur Überwindung kinetischer Barrieren des nucleophilen Angriffs bei, so daß entsprechend Gl. (1) ein Acetyl-*mer*-tricarboxylbis(triethylphosphit)rhenium- (**4a**) bzw. ein Acetyl-*cis*-dicarboxyl-tris(triethylphosphit)rhenium-Komplex (**4b**) in Form farbloser Kristalle isoliert werden konnte. Nach den spektroskopischen Eigenschaften erwiesen sich diese Verbindungen im prinzipiellen Aufbau vergleichbar mit den Formylsystemen **3a** und **3b**.

Spektroskopische Eigenschaften

Der Aufbau der Kationen **2** kann zweifelsfrei aus den IR- und ¹H-NMR-Spektren abgeleitet werden. Für die disubstituierten Verbindungen **2a** und **2c** belegen die ¹H-NMR-Spektren die chemische Äquivalenz der beiden Phosphit-Substituenten (vgl. Tab. 2). Im IR-Spektrum (vgl. Tab. 1) beobachtet man zwei $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden, deren erheblicher Intensitätsunterschied nur mit einer äquatorialen Anordnung der CO-Liganden vereinbar ist.

Tab. 1. IR-Spektren der Verbindungen **2–4** im Bereich 2100–1500 cm^{-1}

Verb.	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ bzw. $\nu(>\text{C}=\text{O})$ [cm^{-1}]	Lösung
2a	2060 (s), 2014 (sst)	CH_2Cl_2
2b	2075 (s), 1975 (sst)	CH_2Cl_2
2c	2068 (s), 2028 (sst)	CH_2Cl_2
2d	2090 (s), 2028 (st), 2004 (sst)	CH_2Cl_2
3a	2035 (m), 1915 (sst), 1860 (Sch), 1574 (m)	THF
3b	1962 (sst), 1867 (sst), 1570 (m)	n-Hexan
3c	2062 (s), 1963 (sst), 1943 (Sch), 1578 (st)	CH_2Cl_2
3d	1982 (st), 1919 (st), 1578 (st)	CH_2Cl_2
3e	2034 (s), 1935 (sst), 1563 (st)	CH_2Cl_2
4a	2048 (s), 1931 (sst), 1918 (s), 1571 (m)	n-Hexan
4b	1963 (sst), 1887 (sst), 1555 (m)	n-Hexan

Die meridionale Anordnung der Phosphit-Liganden wird in dem pseudooktaedrischen Komplex **2b** ¹H-NMR-spektroskopisch durch Resonanzgruppen zweier chemisch verschiedener Phosphit-Reste und durch das Auftreten von zwei IR-Banden im $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bereich belegt, wobei die intensivere Absorption erfahrungsgemäß eine Überlagerung zweier Banden darstellt. Bei **2d** mit analogem Aufbau findet man die Banden der vergleichbaren $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen mit 24 cm^{-1} aufgespalten. Die IR-Spektren der disubstituierten Formyl-Verbindungen **3a** und **3c** weisen drei $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen im Einklang mit C_s -Lokalsymmetrie auf. Für die Komplexe **3b** und **3d** geht aus den IR-Spektren mit zwei gleich starken Banden die *cis*-Stellung der CO-Liganden klar hervor; ebenso eindeutig läßt sich für **3e** eine *trans*-Anordnung dieser Ligandeneinheiten zuordnen.

In den Spektren aller Formyl-Systeme **3** werden starke bis mittelstarke Banden um 1570 cm^{-1} beobachtet, die Absorptionen der Acyl-Funktionen zugeschrieben werden. In den ¹H-NMR-Spektren von **3** (vgl. Tab. 2) wurden die jeweiligen Resonanzen um 16 ppm den Protonen der Formyl-Reste zugeordnet.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **2–4**

	δ rel. TMS [ppm] (Gruppierung)	J_{HH} [Hz] (Multiplizität)	Lösung/ Temp.
2a	4.18 (CH_2) 1.42 (CH_3)	(m) 7 (3)	CDCl_3 , 23°C
2b	4.08 (CH_2) 1.35 (CH_3) 1.34 (CH_3)	(m) 7 (3) 7 (3)	CDCl_3 , 23°C
2c	7.42 7.38	(m) (m)	CDCl_3 , 23°C
2d	7.36	(m)	CDCl_3 , 23°C
3a	16.1 (CHO) 3.92 (CH_2) 1.1 (CH_3)	(1) (m) 7 (3)	$[\text{D}_8]$ Toluol, 0°C
3b	16.3 (CHO) 4.06 (CH_2) 1.19 (CH_3) 1.17 (CH_3)	(1) (m) 7 (3) (3)	$[\text{D}_8]$ Toluol, 23°C
3c	15.12 (CHO) 7.22 (Ph)	(1) (m)	$[\text{D}_6]$ Aceton, 0°C
3d	15.7 (CHO) 7.2 (Ph)	6.6 (2) (m)	$[\text{D}_6]$ Aceton, 23°C
3e	15.0 (CHO) 7.2 (Ph)	24.2 (m) (m)	$[\text{D}_6]$ Aceton, 23°C
4a	4.0 (CH_2) 2.41 (COCH_3) 1.29 (CH_3)	(m) (1) (3)	$[\text{D}_8]$ Toluol, 23°C
4b	4.05 (CH_2) 2.42 (COCH_3) 1.27 (CH_3) 1.26 (CH_3)	(m) (1) 7 (3) 7 (3)	$[\text{D}_8]$ Toluol, 23°C

3d und **3e** zeigen unterschiedlich starke Kopplung mit jeweils einem Phosphorkern. Für **3e** mit einem zur Formyl-Einheit *trans*-ständigen Phosphit-System ist die relativ große Kopplungskonstante einsichtig. Dagegen muß für die Erklärung der Kopplungsstärke in **3d**, wie für **3b**, eine stärkere Verzerrung der pseudooktaedrischen Koordination um

das Rhenium-Zentrum angenommen werden mit einem Winkel $>90^\circ$ zwischen einem Phosphit-Liganden und der Formyl-Einheit. Es fällt auf, daß die Phenylphosphit-substituierten Derivate keine signifikante Anisotropieverschiebung der Formyl-Signale zeigen, obwohl eine räumliche Abschirmung der Formyl-Reste durch die Phenyl-Kerne wie in analogen Mn-Komplexen anzunehmen ist³⁾.

Die chemischen Verschiebungen der Formyl-Resonanzen der di- und trisubstituierten Reihe sind dagegen deutlich verschieden. Durch die stärkere Ladungsakkumulation am Zentralmetall wird in den höher substituierten Verbindungen erwartungsgemäß eine Verschiebung dieser Signale zu höherem Feld beobachtet.

Die $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Bandenmuster von **4a** und **4b** sind im Bereich von $2200-1500\text{ cm}^{-1}$ (vgl. Tab. 1) nach Lage und Intensität sehr gut vergleichbar mit denjenigen von **3a** und **3b**, so daß man von einer ähnlichen engeren Koordination um das Rheniumatom ausgehen kann. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4a** und **4b** (vgl. Tab. 2) sind im Bereich der Phosphitresonanzen im Vergleich zu denjenigen von **3a** und **3b** nur durch eine kleine Tieffeldverschiebung der Signale der Methylgruppen charakterisiert ($\approx 0.1\text{ ppm}$). Die Methylsignale der Acetyleinheiten erscheinen in beiden Fällen in einem für solche metallgebundenen Gruppierungen typischen Absorptionsbereich um 2.4 ppm .

In Tab. 3 sind die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Formyl-Komplexe **3a** und **b** denjenigen von **4a** und **4b** gegenübergestellt. Die Resonanzen der Acyl-Kohlenstoffkerne erscheinen relativ lagekonstant und sind gut vergleichbar mit tabellierten Werten⁸⁾. Für die trisubstituierten Derivate **3b** und **4b** beobachtet man die Signale der Re-gebundenen Acyl-C-Kerne bei etwas tieferem Feld. Die ^{31}P -Kopplungen der Resonanzen der CO-Liganden stehen in **3a** und **3b** im Einklang mit der *cis*-Ständigkeit der Phosphor-Substituenten. Die Signale der CO-Liganden in **4b** und **4c** können aufgrund von Überlagerungseffekten nicht einfach interpretiert werden. Die Resonanzen der Organoreste der Phosphit-Liganden zeigen

Tab. 3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **3a, b** und **4a, b**

	δ rel. TMS [ppm] (Gruppierung)	J_{PC} [Hz] (Multiplizität)	Lösungs- mittel/Temp.
3a	259.9 (CHO)	(1)	[D ₈]Toluol, -10°C
	192.9 (CO)	12.5 (3)	
	61.2 (CH ₂)	(1)	
	15.9 (CH ₃)	(1)	
3b	271.2 (CHO)	(1)	[D ₈]Toluol, 20°C
	198.7 (CO)	(m)	
	60.4 (CH ₂)	(1)	
	16.1 (CH ₃)	(1)	
4a	256.9 (COCH ₃)	(1)	[D ₈]Toluol, 20°C
	192.6 (CO)	12.2 (3)	
	62.0 (CH ₂)	(1)	
	55.3 (COCH ₃)	(1)	
	16.3 (CH ₃)	(1)	
4b	265.9 (COCH ₃)	(1)	[D ₈]Toluol, 20°C
	196.0 (CO)	10 (4)	
	60.5 (CH ₂)	(1)	
	55.8 (COCH ₃)	(1)	
	16.8 (CH ₃)	(1)	

keine Kopplung mit den Phosphorkernen und praktisch keinen Einfluß einer veränderten chemischen Umgebung in den Verbindungen **3** und **4**.

Struktur von **3b**

Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten von **3b** erbrachten keine eindeutigen Aussagen über den Bau dieser Verbindung; insbesondere konnte die Stellung der *mer*-Phosphit-Gruppierung zur Formyl-Einheit nicht zweifelsfrei geklärt werden. Deshalb wurden Kristalle von **3b** einer Röntgenstrukturuntersuchung unterzogen.

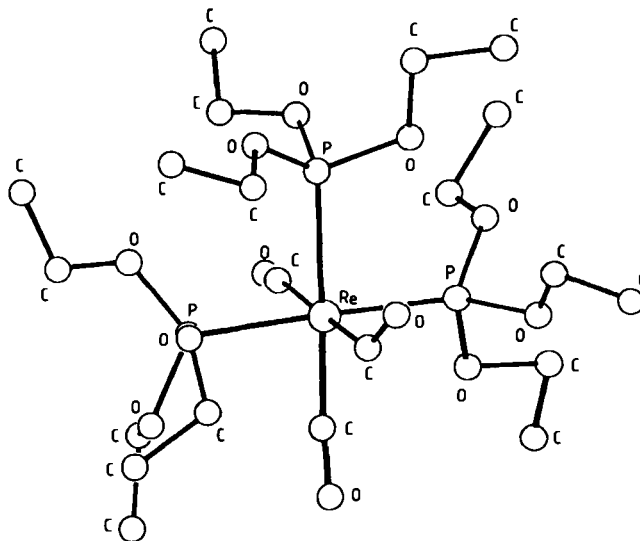


Abb. 1. Strukturmodell des Komplexes **3b**

Aus Abb. 1, dem Strukturmodell des am besten aufgelösten unabhängigen Moleküls in der Kristallstruktur von **3b**, geht hervor, daß die CHO-Gruppierung (wurde der am stärksten gewinkelten CO-Einheit zugeordnet) senkrecht auf der Ebene der meridionalen Anordnung von Phosphorliganden steht. Weitergehende Aussagen zum Aufbau von **3b** sind aufgrund der hohen Standardabweichungen in den Bindungsparametern nicht möglich.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Der verwendete Petroether siedet im Bereich von $40-60^\circ\text{C}$. — ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Geräte Bruker HX 90 FT bzw. WM 250 FT.

1. *Tricarbonylchloro-trans-bis(triethylphosphit)rhenium (1a)* und *cis-Dicarbonylchloro-mer-tris(triethylphosphit)rhenium (1b)*: In Analogie zu Lit.⁶⁾ werden $5.0\text{ g Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (13.8 mmol) und genau 2 Äquivalente $\text{P}(\text{OEt})_3$ (4.77 ml , 27.6 mmol) unter Luftausschluß in ca. 50 ml Toluol 15 h unter Rückfluß gekocht. Danach entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert das Rohprodukt aus Petroether um. Ausb. an **1a**: 7.6 g (86%), Schmp. 83°C .

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{ClO}_9\text{P}_2\text{Re}$ (643.7) Ber. C 28.23 H 4.7 P 9.72
Gef. C 28.30 H 4.69 P 9.91

Setzt man analog dazu dieselbe Menge $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit 8.4 ml (48.4 mmol) $\text{P}(\text{OEt})_3$ um, so erhält man nach Umkristallisieren 9.6 g **1b** (89%), Schmp. 59°C.

$\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{ClO}_{11}\text{P}_3\text{Re}$ (856.7) Ber. C 30.94 H 5.8 P 11.99
Gef. C 31.06 H 5.71 P 11.76

2. *Tricarbonylchloro-trans-bis(triphenylphosphit)rhenium (1c) und cis-Dicarbonylchloro-mer-tris(triphenylphosphit)rhenium (1d)*: Nach Lit.⁶⁾ wird eine Mischung aus 5.0 g $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ (13.8 mmol), 8.58 g (27.65 mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$ und 1.5 g NaBH_4 in ca. 50 ml Toluol 15 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird über Kieselgur abfiltriert, das Toluol i. Vak. entfernt und **1c** mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Einengen und Zugabe von Petrolether kann **1c** bei -80°C auskristallisiert werden, Ausb. 9.6 g (74.6%), Schmp. 179°C.

$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{ClO}_9\text{P}_2\text{Re}$ (926.2) Ber. C 50.53 H 3.24
Gef. C 50.16 H 3.33

Nach Lit.⁶⁾ wurden zur Darstellung von **1d** 3.0 g (8.3 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, 8.11 g (26.15 mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$ und 1.0 g NaBH_4 in 50 ml Toluol 15 h unter Rückfluß gekocht. Nach analoger Aufarbeitung wird das Lösungsmittel abgezogen und **1d** aus Ether bei -80°C auskristallisiert. Ausb. 6.79 g (68%), Schmp. 138°C.

$\text{C}_{56}\text{H}_{45}\text{ClO}_{11}\text{P}_3\text{Re}$ (1208.5) Ber. C 55.60 H 3.72
Gef. C 54.93 H 3.75

3. *Tetracarbonyl-trans-bis(triethylphosphit)rhenium-tetrafluoroborat (2a), Tetracarbonyl-trans-bis(triphenylphosphit)rhenium-tetrafluoroborat (2c) und mer-Tricarbonyl-tris(triethylphosphit)rhenium-tetrafluoroborat (2b), mer-Tricarbonyl-tris(triphenylphosphit)rhenium-tetrafluoroborat (2d)*: Zur Lösung von 5.0 g **1a** (7.8 mmol) bzw. **1c** (5.35 mmol) in ca. 200 ml Methylenchlorid wird der vierfache Überschuß an Meerweinsalz Et_3OBF_4 (5.9 g bzw. 4.1 g) gegeben. Diese Mischung läßt man im Rühr- oder Schüttelautoklaven unter 80 atm CO-Druck und bei $80-90^\circ\text{C}$ 20 h unter Rühren reagieren. Die erhaltene Lösung wird zur Abtrennung überschüssigen Meerweinsalzes mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt. Die Methylenchloridphase wird mit Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und **2a** bzw. **2c** mit Ether gewaschen.

Die Verbindungen **2b** und **2d** erhält man, wenn man analog 5.0 g **1b** (6.4 mmol) bzw. 2.0 g **1d** (1.65 mmol) und 5.9 g bzw. 1.3 g Et_3OBF_4 unter gleichen Bedingungen unter CO-Druck umsetzt. **2d** wird jedoch statt mit Ether mit Petrolether gewaschen.

2a: 4.2 g (76%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{BF}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Re}$ (716.8) Ber. C 26.77 H 4.18 P 8.64
Gef. C 26.67 H 4.32 P 8.69

2b: 4.5 g (82%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{BF}_4\text{O}_{12}\text{P}_3\text{Re}$ (854.8) Ber. C 29.47 H 5.26 P 10.88
Gef. C 29.57 H 5.65 P 11.02

2c: 3.6 g (67%).

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{BF}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Re}$ (1005.4) Ber. C 47.74 H 2.98
Gef. C 47.65 H 2.94

2d: 1.65 g (77%).

$\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{BF}_4\text{O}_{12}\text{P}_3\text{Re}$ (1287.7) Ber. C 53.12 H 3.50
Gef. C 52.79 H 3.30

4. *Tricarbonylformyl-trans-bis(triethylphosphit)rhenium (3a) und Tricarbonylformyl-trans-bis(triphenylphosphit)rhenium (3c)*: Die Lösung von 0.50 g **2a** (0.775 mmol) bzw. 1.0 g **2c** (1.0 mmol) in ca. 40 ml Methanol wird im Trockeneisbad auf -78°C abgekühlt. Dazu gibt man einen Überschuß NaBH_4 (ca. 0.1 g). Nach kurzer Zeit beobachtet man Gasentwicklung und Gelbfärbung der Lösung. Man läßt 1 h unter Kühlung weiterrühren, bis im IR kein Ausgangsprodukt mehr feststellbar ist. Danach entfernt man das Me-

thanol unter Eiskühlung i. Vak. und extrahiert **3a** mit kaltem Petrolether, **3c** mit kaltem Ether aus dem Rückstand. Im Falle von **3a** erhält man das reine Produkt nach Einengen und Kaltstellen der Lösung bei -80°C als blaßgelben Niederschlag. Das Produkt **3c** dagegen muß in Etherlösung noch kalt über Kieselgur filtriert werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird zur Beseitigung von Bornebenprodukten zweimal bei 5°C mit Wasser und schließlich mit Petrolether gewaschen. Ausbeuten: 0.40 g (81%) **3a**, 0.80 g (87%) **3c**.

Beide Verbindungen decarbonylieren, vor allem in Lösung, innerhalb weniger min zu farblosem $\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{H}$, so daß keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden konnte.

5. *cis-Dicarbonylformyl-mer-tris(triethylphosphit)rhenium (3b) und cis,trans-Dicarbonylformylbis(triphenylphosphit)rhenium (3d, e)*: 0.50 g **2b** (0.59 mmol) bzw. 1.0 g (0.78 mmol) **2d** werden in ca. 40 ml Ethanol gelöst bzw. aufgerührt. Man kühlt im Eisbad ab, gibt wieder einen Überschuß NaBH_4 (ca. 0.05 g) zu und läßt bei Raumtemp. 1 h rühren. Auch diese Lösungen zeigen leichte Gasentwicklung und Gelbfärbung. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. ganz entfernt und im Falle von **3b** das Produkt mit Petrolether aus dem Rückstand extrahiert. Aus dem eingengten Extrakt kristallisiert **3b** bei -80°C aus. Zur Isolierung von **3d** wurde der Rückstand zunächst mit 50 ml Wasser versetzt, das Produkt daraus mit Ether extrahiert und nach Entfernen dieses Lösungsmittels mit Petrolether gewaschen. Anstelle von reinem **3d** erhält man nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auch **3e** im Verhältnis von ca. 3:2. Ausbeuten: 0.35 g (76%) **3b**, Schmp. 83°C , 0.90 g (96%) **3d, e**. Beide Verbindungen sind auch in Lösung über mehrere Stunden bei Raumtemp. stabil, ehe auch sie decarbonylieren.

6. *3d, e aus 2d und $\text{KHB}(\text{O-}i\text{Pr})_3$* : Die Lösung von 0.65 g (0.50 mmol) **2d** in ca. 40 ml THF wird im Trockeneisbad auf -78°C gekühlt. Danach werden 0.6 ml einer 1 M $\text{KHB}(\text{O-}i\text{Pr})_3$ -Lösung zugespritzt, und die Lösung wird auf Raumtemp. aufgewärmt. Man beobachtet wieder Gasentwicklung und Gelbfärbung. Nach insgesamt 1 h wird das THF entfernt, der Rückstand in Toluol gelöst und über Kieselgel abfiltriert. Durch Versetzen mit Petrolether fällt das Gemisch aus **3d** und **3e** im gleichen Verhältnis bei -80°C aus, Ausb. 0.50 g (84%).

7. *Acetyl-mer-tricarbonyl-trans-bis(triethylphosphit)rhenium (4a)*: Zur Darstellung der Acylverbindungen wird das Organylkupfer-Reagens $(\text{CuMe}_2)^-\text{Li}^+$ verwendet⁷⁾: Die Suspension von 0.35 g (1.93 mmol) CuI in ca. 40 ml THF wird im Eisbad abgekühlt. Dazu gibt man 2 Äquivalente Methylithium als etherische Lösung (3.85 mmol). Es entsteht eine blaßgelbe, klare Lösung, zu der unter weiterer Kühlung 0.50 g (0.775 mmol) **2a** gegeben werden, woraufhin sich rasch ein fast schwarzer Niederschlag bildet. Man läßt noch 1 h unter Kühlung weiterrühren, bis im IR kein Ausgangsprodukt mehr zu sehen ist. Dann hydrolysiert man überschüssiges Kupferorganyl durch Zugabe von ca. 2 ml Wasser und filtriert unter Luftausschluß über Kieselgur. Das intensiv gelbe Filtrat wird i. Vak. zur Trockene gebracht und **4a** mit Petrolether extrahiert. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 und Einengen auf ca. 3 ml resultieren bei -80°C gelbe Kristalle. Ausb. 0.35 g (70%), Schmp. 36°C .

8. *Acetyl-cis-dicarbonyl-mer-tris(triethylphosphit)rhenium (4b)*: Wie beschrieben stellt man aus 0.29 g CuI (1.47 mmol) und 2.95 mmol Methylithium eine Kupferorganyl-Lösung in THF her und gibt dazu bei Raumtemp. 0.50 g **2b** (0.59 mmol). Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. bricht man die Umsetzung durch Zugabe von ca. 2 ml Wasser ab und filtriert über Kieselgur. Nach Abziehen des Lösungsmittels extrahiert man das Produkt mit Petrolether, trocknet mit Na_2SO_4 und engt stark ein. Bei -80°C fällt **4b** als gelber Niederschlag an. Ausb. 0.43 g (91.5%).

9. *Strukturbestimmung von cis-Dicarbonylformyl-mer-tris(triethylphosphit)rhenium (3b)*: Geeignete Kristalle von **3b** (0.2 × 0.3 × 0.4 mm) wurden durch langsames Abkühlen einer ungesättigten Pentanlösung auf -70 °C erhalten. Die Bestimmung der Kristallstruktur war mit großen Schwierigkeiten verbunden. Aufgrund von Überstrukturphänomenen (Orientierung der Phosphitsubstituenten) konnten nur Elementarzellen mit relativ großen Dimensionen der Strukturlösung zugrunde gelegt werden, so daß die Auflösung der Bindungsparameter wegen einer zu großen Zahl freier Parameter nicht ganz zufriedenstellend war. Mit *R*-Faktoren $R_1 = 0.044$ und $R_2 = 0.051$ konnte jedoch die Topologie der Nichtwasserstoffatome in einigen kristallographisch unabhängigen Molekülen ausreichend gesichert werden. Zelle: $a = 19.334$, $b = 16.029$, $c = 22.753$ Å; $\beta = 116.3^\circ$; Raumgruppe $P2_1$; $Z = 8$; $T = -50^\circ\text{C}$.

CAS-Registry-Nummern

1a: 106232-62-6 / **1b**: 106232-63-7 / **1c**: 67145-42-0 / **1d**: 106293-90-7 / **2a**: 106232-65-9 / **2b**: 106232-67-1 / **2c**: 106232-69-3 / **2d**: 106232-71-7 / **3a**: 106232-72-8 / **3b**: 106232-73-9 / **3c**: 106232-74-0 / **3d**: 106232-75-1 / **3e**: 106293-91-8 / **4a**: 106232-76-2 / **4b**:

106232-77-3 / $\text{P}(\text{OEt})_3$: 122-52-1 / $\text{P}(\text{OPh})_3$: 101-02-0 / $\text{Re}(\text{CO})_5$: 53796-42-2 / $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$: 14099-01-5 / $\text{KHB}(\text{O-}i\text{Pr})_3$: 42278-67-1 / LiCuMe_2 : 15681-48-8

- ¹⁾ W. Tam, G.-Y. Lin, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1** (1982) 525.
- ²⁾ R. A. Fiato, J. L. Vidal, R. L. Pruett, *J. Organomet. Chem.* **172** (1979) C4; G. Doyle, *ibid.* **224** (1982) 355.
- ³⁾ H. Berke, G. Weiler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 150; H. Berke, G. Huttner, O. Scheidsteiger, G. Weiler, *ibid.* **96** (1984) 693; **23** (1984) 735.
- ⁴⁾ H. Berke, G. Weiler, G. Huttner, O. Orama, *Chem. Ber.* **120** (1987) 297; H. Berke, G. Weiler, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- ⁵⁾ C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, W. D. Jones, S. G. Harsy, *J. Mol. Catal.* **13** (1981) 43; J. A. Gladysz, *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1982) 1.
- ⁶⁾ R. H. Reimann, E. Singleton, *J. Organomet. Chem.* **59** (1973) 309.
- ⁷⁾ J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **241** (1983) 45.
- ⁸⁾ B. E. Mann, B. F. Taylor, *¹³C-NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1981.

[223/86]