

Neue Perrhenate und Aminorheniumtrioxide mit Elementen der 14. und 15. Gruppe des Periodensystems

Uwe Wirringa, Herbert W. Roesky*, Hans-Georg Schmidt und Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 8. April 1992

Key Words: Rhenium(VII) compounds / Organooxides of elements of group 14 and 15

New Perrhenates and Aminorhenium Trioxides with Elements of Group 14. and 15. of the Periodic System

New perrhenates have been prepared by reaction of Re_2O_7 with triphenylstibin oxide and di-*n*-butyltin oxide, respectively. The single-crystal X-ray structure of $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OREO}_3)_2$ (**1**) is reported. The reaction of Ph_3SbO and $n\text{Bu}_2\text{SnO}$ with Re_2O_7

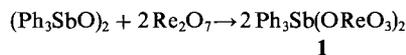
in 1:2 molar ratio gives $(\text{O}_3\text{ReOSbPh}_3)_2\text{O}$ (**2**) and $[\text{O}_3\text{ReOSn}(n\text{Bu})_2]_2\text{O}$ (**3**), respectively. A trimethylstannyl-substituted aminorhenium trioxide $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NReO}_3$ (**4**) has been prepared by reaction of $\text{Me}_3\text{SiOREO}_3$ and $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$.

Die Chemie kovalenter Perrhenate und Aminorheniumtrioxide mit Hauptgruppenelementen ist bisher wenig untersucht worden. Verbindungen mit mehreren Perrhenat-Einheiten pro Molekül konnten erst in neuerer Zeit synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Es handelt sich hierbei um siliziumhaltige Perrhenate^[1,2]. Bisher ist es nicht gelungen, entsprechende Verbindungen der schwereren Homologen der Gruppen 14 und 15 zu synthetisieren, in denen mehrere Perrhenat-Einheiten pro Molekül enthalten sind. Es liegen lediglich strukturelle Charakterisierungen von $\text{Me}_3\text{SnOREO}_3$ ^[3] und $[\text{Me}_4\text{Sb}]^+[\text{ReO}_4]^-$ ^[4] vor. Wir versuchten nun, durch Reaktion von Triphenylstibanoxid bzw. Di-*n*-butylzinnoxid mit Re_2O_7 Fragmente mit hochoxidierten Metallen an den schwereren Elementen der 14. und 15. Gruppe zu verankern.

Alternativ zu oxidischen Ausgangsmaterialien bieten sich Verknüpfungen von Rhenium(VII) mit Hauptgruppenelementorganen über Stickstoffbrücken an. Die in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Umsetzungen von silylierten Iminophosphoranen mit Re_2O_7 ^[5] stellen einen gangbaren Weg zu Verbindungen mit Rhenium – Stickstoff-Bindungen dar. Für die Synthese von Aminorheniumtrioxidien gingen wir vom $\text{Me}_3\text{SiOREO}_3$ aus, das mit $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ umgesetzt wurde.

Ergebnisse und Diskussion

Das dimere Triphenylstibanoxid reagiert mit Re_2O_7 im Molverhältnis 1:2 in Acetonitril bei Raumtemperatur zu $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{OREO}_3)_2$ (**1**).



Verbindung **1** fällt als weißes Pulver in einer Ausbeute von 74% an und schmilzt bei 230°C. Das EI-Massenspektrum zeigt als größtes Fragment den Molekülpeak minus Phenyl ($m/z = 777$). Durch Umkristallisieren aus Acetonitril

erhält man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle. Es konnte die in Abb. 1 gezeigte Struktur ermittelt werden.

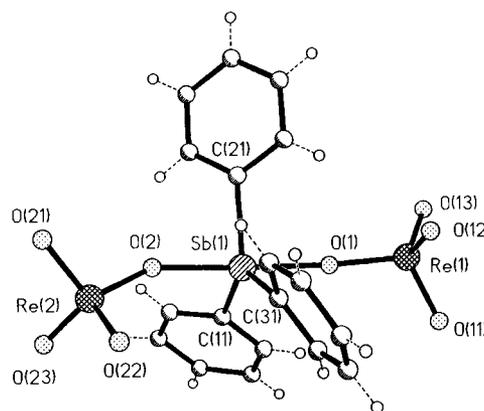


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **1**: Sb(1)–O(1) 212.5(6), Sb(1)–O(2) 207.2(6), Sb(1)–C(11) 207.6(9), Sb(1)–C(21) 209.0(10), Sb(1)–C(31) 207.0(9), O(1)–Re(1) 175.9(6), O(2)–Re(2) 178.2(6); O(1)–Sb(1)–O(2) 177.9(3), O(1)–Sb(1)–C(11) 87.8(3), O(2)–Sb(1)–C(11) 92.2(3), O(1)–Sb(1)–C(21) 90.0(3), O(2)–Sb(1)–C(21) 88.1(3), O(1)–Sb(1)–C(31) 87.0(3), C(11)–Sb(1)–C(21) 118.4(4), O(2)–Sb(1)–C(31) 114.3(4)

Es zeigt sich, daß das Molekül die erwartete trigonal-bipyramidale Geometrie hat, die Perrhenat-Einheiten befinden sich in *trans*-Position zueinander. Die Bindungslängen des Antimons zu den verbrückenden Sauerstoffatomen bewegen sich [212.5(6) bzw. 207.2(6) pm] im Rahmen von Antimon – Sauerstoff-Einfachbindungen^[6]. Es liegt also im Gegensatz zum $[\text{Me}_4\text{Sb}]^+[\text{ReO}_4]^-$ eine kovalente Verbindung vor. Die Perrhenat-Einheiten haben eine nur leicht verzerrte tetraedrische Geometrie.

Wird die Reaktion von Triphenylstibanoxid mit Re_2O_7 im Molverhältnis 1:1 durchgeführt, so erhält man nach Erhitzen in Acetonitril einen weißen Feststoff, der sich ab 280°C

zersetzt. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen erwartungsgemäß die Signale für die Protonen und Kohlenstoffkerne der Phenylgruppen. Das Massenspektrum ergibt als größtes Fragment $\text{Ph}_3\text{SbReO}_4$ ($m/z = 603$). Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung von **2**.



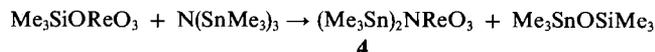
Die Ergebnisse zeigen, daß es möglich ist, eine Sauerstoff-Antimon-Bindung des Triphenylstibanoxids^[7] selektiv zu spalten.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen versuchten wir zu **1** und **2** analoge Verbindungen des Zinns zu synthetisieren. Die Reaktionen von Di-*n*-butylzinnoxid mit Re_2O_7 ergaben jedoch in allen Molverhältnissen das der Verbindung **2** entsprechende Perrhenat **3**.



Die Umsetzung von Di-*n*-butylzinnoxid mit Re_2O_7 (Molverhältnis 2:1) wurde in Acetonitril durchgeführt. Nach 14stündigem Erhitzen auf 70°C fiel **3** quantitativ als weißes Pulver an. Verbindung **3** schmilzt bei 180°C . Das EI-Massenspektrum zeigt als größtes Fragment den Molpeak minus einer Butylgruppe ($m/z = 925$). Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen sich die für *n*-Butylgruppen typischen Signale der Protonen und Kohlenstoffkerne. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung von **3**.

Eine Verankerung von ReO_3 Gruppen über Stickstoff an Zinn erreicht man bei der Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiOREO}_3$ mit $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ im Molverhältnis 1:1. Das Aminorheniumtrioxid **4** entsteht in einer Ausbeute von 90%. Die Verbindung **4** zersetzt sich bei 100°C .



Das Massenspektrum von **4** zeigt den Molekülpeak minus Methyl ($m/z = 560$). ^1H - und ^{13}C -NMR Spektrum zeigen jeweils das Signal der Protonen und Kohlenstoffkerne der Methylgruppen mit den dazugehörigen Kopplungen zu den Zinnkernen ($^3J[^1\text{H}, ^{117}\text{Sn}] = 66 \text{ Hz}$, $^3J[^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}] = 70 \text{ Hz}$, $^2J[^{13}\text{C}, ^{117}\text{Sn}] = 492 \text{ Hz}$, $^2J[^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}] = 514 \text{ Hz}$). Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum der Verbindung **4** findet man ein zur Ausgangsverbindung $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ tieffeldverschobenes Signal ($\delta = 6.74$).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der VW-Stiftung für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel trocknete man nach Standardmethoden. NMR: Bruker WP 80 SY, Bruker AM 250, Bruker MSL 450. — MS: Finnigan MAT System 8230, Varian MAT CH 5. — IR: BIO-RAD Digilab FTS 7. — Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie.

Triphenylstiboxandiyl-diperrhenat (1): 1.48 g (4.0 mmol) Ph_3SbO werden zusammen mit 1.94 g (4.0 mmol) Re_2O_7 in 100 ml MeCN gelöst. Man läßt das Reaktionsgemisch 14 h bei Raumtemp. rühren und filtriert den entstehenden Niederschlag ab. Der Feststoff wird in heißem MeCN (180 ml) gelöst und kristallisiert innerhalb von 14 h bei Raumtemp. in farblosen, vermeßbaren Kristallen aus. Die Ausb. nach Umkristallisation beträgt 2.5 g (2.9 mmol, 74%), Schmp. 230°C . — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 951 \text{ cm}^{-1}$ sst, 936 sst, 819 sst, 457 st. — ^1H -NMR (D_3CCN): $\delta = 7.48 - 7.94$ (m). — ^{13}C -NMR (D_3CCN): $\delta = 131.3$ (s), 131.5 (s), 132.0 (s), 132.4 (s), 133.8 (s), 134.5 (s), 135.0 (s), 135.1 (s). — EI-MS: m/z (%) = 777 (4) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 154 (100) [Ph_2].

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{Re}_2\text{Sb}$ (853.4) Ber. C 25.3 H 1.8 Gef. C 25.4 H 1.8

Einkristall-Strukturanalyse von 1^[8]: Die Datensammlung erfolgte auf einem STOE-Vierkreisdiffraktometer (AED 2, Rev. 6.2) mit graphitmonochromatisierter $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$). Es wurden profiloptimierte $2\Theta - \omega$ -Abtastungen im Bereich von 7 bis 45° durchgeführt. Die Strukturlösung und Verfeinerung wurde mit SHELXTL PLUS durchgeführt. Die Atomparameter sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) [$U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors]

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sb(1)	3277(1)	8063(1)	1163(1)	26(1)
O(1)	2770(5)	9726(5)	1479(5)	42(3)
Re(1)	1740(1)	10860(1)	1506(1)	40(1)
O(11)	1569(10)	11077(9)	2473(6)	89(4)
O(12)	2333(10)	12048(7)	1181(7)	82(4)
O(13)	401(8)	10572(10)	885(8)	104(5)
O(2)	3808(6)	6468(5)	827(4)	38(3)
Re(2)	3659(1)	4953(1)	843(1)	41(1)
O(21)	3644(8)	4420(6)	-84(6)	70(4)
O(22)	2318(8)	4610(8)	1118(7)	75(4)
O(23)	4850(10)	4330(7)	1499(7)	93(5)
C(11)	4773(8)	8160(8)	2139(6)	34(4)
C(12)	4716(10)	8853(9)	2804(7)	42(4)
C(13)	5764(12)	9002(10)	3410(7)	55(5)
C(14)	6822(11)	8435(13)	3349(9)	66(5)
C(15)	6882(9)	7722(12)	2701(8)	61(5)
C(16)	5871(9)	7605(10)	2101(8)	49(4)
C(21)	3485(7)	8674(7)	32(6)	29(3)
C(22)	2576(9)	9380(9)	-423(8)	46(4)
C(23)	2754(13)	9782(11)	-1148(9)	63(5)
C(24)	3784(13)	9486(11)	-1432(8)	60(5)
C(25)	4646(11)	8780(12)	-984(9)	61(5)
C(26)	4531(10)	8381(10)	-266(8)	48(4)
C(31)	1499(8)	7565(7)	1198(6)	29(3)
C(32)	1021(8)	7789(9)	1878(7)	41(4)
C(33)	-196(11)	7536(11)	1845(8)	63(5)
C(34)	-923(12)	7104(12)	1181(10)	69(6)
C(35)	-477(10)	6902(10)	483(9)	57(5)
C(36)	750(10)	7140(9)	506(7)	47(4)

1: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{Re}_2\text{Sb}$; Molmasse 853.4; monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 1110.1(2)$, $b = 1170.9(2)$, $c = 1680.6(4) \text{ pm}$, $\beta = 102.18(2)^\circ$, $V = 2.1353(11) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho = 2.655 \text{ Mg/m}^3$, Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha} = 12.772 \text{ mm}^{-1}$, Kristallgröße $0.7 \times 0.7 \times 0.6 \text{ mm}^3$, max./min. Transmission 0.25/0.43, Reflexe: gemessen 7422 mit $-11 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 12$, $-18 \leq l \leq 18$, symmetrieeunabhängig 2769, beobachtet 2612 mit Signifikanzgrenze $F > 3.0\sigma(F)$, Anzahl der Parameter: 263, $R = 0.0439$, $R_w = 0.0506$, Wichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F) + 0.0002F^2]$, Restelektronendichte $+1.7/-2.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Hexaphenyldistiboxandiyl-diperrhenat (**2**): 0.74 g (2.0 mmol) Ph_3SbO werden zusammen mit 0.48 g (1.0 mmol) Re_2O_7 in 40 ml MeCN gelöst und 6 h auf 80 °C erhitzt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert. Man erhält 0.8 g (60%) **2**, Zers.-P. 280 °C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 936 \text{ cm}^{-1}$ sst, 927 sst, 868 sst, 754 sst, 735 st, 456 sst. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.45\text{--}7.47$ (m), 7.64–7.66 (m), 7.95–7.97 (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 130.9$ (s), 131.2 (s), 133.4 (s), 133.6 (s), 134.2 (s), 134.5 (s), 135.0 (s), 135.2 (s). — EI-MS: m/z (%) = 603 (10) [$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{SbReO}_4$], 198 (100) [SbPh].

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{Re}_2\text{Sb}_2$ (1222.7) Ber. C 35.4 H 2.5 Gef. C 35.0 H 2.6

Tetra-n-butyl-distannoxandiyl-diperrhenat (**3**): 1.00 g (4.0 mmol) $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ werden zusammen mit 0.97 g (2.0 mmol) Re_2O_7 in 50 ml MeCN gelöst und 14 h auf 70 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend eingengt und der entstehende Niederschlag abfiltriert. Die bei 180 °C schmelzende Verbindung **3** fällt in einer Ausb. von 1.9 g (100%) an. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 956 \text{ cm}^{-1}$ sst, 910 sst, 874 sst, 838 sst, 684 st. — $^1\text{H-NMR}$ (D_3CCN): $\delta = 0.95$ (t, $^3J[^1\text{H},^1\text{H}] = 14$ Hz, CH_3), 1.40 (qt, $^3J[^1\text{H},^1\text{H}] = 14$ Hz, CH_2), 1.65–1.80 (m, CH_2CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (D_3CCN): 14.0 (s, CH_3), 26.5 (s, $^2J[^{13}\text{C},\text{Sn}] = 136$ Hz, CH_2), 27.8 (s, $^2J[^{13}\text{C},\text{Sn}] = 50$ Hz, CH_2), 35.2 (s, $^2J[^{13}\text{C},^{117}\text{Sn}] = 663$ Hz, $^2J[^{13}\text{C},^{119}\text{Sn}] = 695$ Hz, CH_2). — EI-MS: m/z (%) = 925 (10) [$\text{M}^+ - \text{Bu}$], 368 (100) [$\text{M}^+ - 2$ ($\text{Bu} - 2$ (ReO_4))].

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_9\text{Re}_2\text{Sn}_2$ (982.3) Ber. C 19.6 H 3.7 Gef. C 19.5 H 3.7

N,N-[Bis(trimethylstannyl)]aminorheniumtrioxid (**4**): 0.64 g (2.0 mmol) $\text{Me}_3\text{SiOReO}_3$ werden in 25 ml THF gelöst und auf –78 °C gekühlt. Anschließend tropft man eine Lösung von 1.20 g (2.0 mmol) $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ in 20 ml THF hinzu. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmen und erhitzt dann 2 h unter Rückfluß. Der entstehende weiße Feststoff fällt in einer Ausb. von

1.1 g (1.8 mmol, 90%) an, Zers.-P. 100 °C. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1062 \text{ cm}^{-1}$ sst, 890 st, 854 st, 739 sst, 555 st ($\text{Sn}-\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_7]\text{DMF}$): $\delta = 0.47$ (s, $^2J[^1\text{H},^{117}\text{Sn}] = 66$ Hz, $^2J[^1\text{H},^{119}\text{Sn}] = 70$ Hz, CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_7]\text{DMF}$): $\delta = -0.63$ (s, $^2J[^{13}\text{C},^{117}\text{Sn}] = 492$ Hz, $^2J[^{13}\text{C},^{119}\text{Sn}] = 514$ Hz, CH_3). — $^{119}\text{Sn-NMR}$ ($[\text{D}_7]\text{DMF}$): $\delta = 6.74$ (s). — EI-MS: m/z (%) = 560 (10) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 398 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me} - \text{SnMe}_3$].

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{ReSn}_2$ (575.8) Ber. C 12.5 H 3.2 N 2.4

Gef. C 12.8 H 3.1 N 2.2

^[1] H. W. Roesky, A. Mazzah, D. Hesse, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 519–521.

^[2] N. Winkhofer, Diplomarbeit, Universität Göttingen, **1991**.

^[3] E. Herdtweck, W. A. Herrmann, P. Kiprof, J. G. Kuchler, I. Degnan, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 937–942.

^[4] P. K. Burkert, M. Grommelt, T. Pietraß, J. Lachmann, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 725–730.

^[5] H. W. Roesky, D. Hesse, M. Rietzel, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 72–76.

^[6] G. O. Doak, G. G. Long, L. D. Freedman, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 82–91.

^[7] J. Bordner, G. O. Doak, T. S. Everett, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4206–4213.

^[8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56268, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[162/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 142656-49-3 / **2**: 142656-50-6 / **3**: 142656-51-7 / **4**: 142656-52-8 / Ph_3SbO : 4756-75-6 / Re_2O_7 : 1314-68-7 / $n\text{Bu}_2\text{SnO}$: 818-08-6 / $\text{Me}_3\text{SiOReO}_3$: 16687-12-0 / $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$: 9014-10-1