

Metallorganische Lewis-Säuren

XXXVII *. Kationische Pentacarbonyl(phosphan)rheniumkomplexe und deren Reaktionen mit Nucleophilen **

Peter Steil, Wolfgang Sacher, Peter M. Fritz und Wolfgang Beck *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 21. Juli 1988)

Abstract

The reactions of pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium, $(OC)_5ReFBF_3$, with PH_3 , PPh_3 , PPh_2H , and chlorphosphanes lead to cationic complexes $[(OC)_5RePR_3]^+BF_4^-$ (1). Nucleophiles react with the chlorphospane ligands of 1 to give the ionic complexes $[(OC)_5RePR_{3-n}R'_n]^+BF_4^-$ ($R' = OH, OMe, OEt$). Reaction of $[(OC)_5RePPh_2Cl]^+BF_4^-$ with OH^- yields the bridged $[(OC)_5ReP(Ph)_2-O-(Ph)_2PRe(CO)_5]^{2+}2BF_4^-$, whereas with $[(OC)_5RePEt_2Cl]^+BF_4^-$ and OH^- the complex $[(OC)RePEt_2OH]^+BF_4^-$ is formed. The azide ion is added to a *cis*-carbonyl ligand of $[(OC)_5RePPh_2Cl]^+BF_4^-$ to form the neutral isocyanato complex $(OC)_4(ClPh_2P)ReNCO$. The hydroxycarbonyl complexes *cis*- $(OC)_4Re(PPh_2R)(COOH)$ are obtained from the reaction of $[(OC)_5RePPh_2R]^+BF_4^-$ ($R = Ph, H$) with hydroxide. The reactions of $[(OC)_5ReL]^+$ with $M(CO)_5^-$ ($L = PPh_3, P(OMe)_3, CN^-Bu$; $M = Mn, Re$) give the nonacarbonyl dimetal compounds $L(OC)_4Re-M(CO)_5$.

Zusammenfassung

Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium, $(OC)_5ReFBF_3$, setzt sich mit PH_3 , PPh_3 , PPh_2H und Chlorphosphanen zu den kationischen Komplexen $[(OC)_5RePR_3]^+BF_4^-$ (1) um. Nucleophile reagieren mit den Chlorphosphanliganden von 1, wobei die ionischen Komplexe $[(OC)_5RePR_{3-n}R'_n]^+BF_4^-$ ($R' = OH, OMe, OEt$) entstehen. Die Reaktion von $[(OC)_5RePPh_2Cl]^+BF_4^-$ mit OH^- liefert den verbrückten Komplex $[(OC)_5ReP(Ph)_2-O-(Ph)_2PRe(CO)_5]^{2+}2BF_4^-$, während mit $[(OC)_5RePEt_2Cl]^+BF_4^-$ und OH^- der Komplex $[(OC)_5ReEt_2OH]^+BF_4^-$ erhalten wird. Das

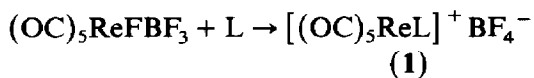
* XXXVI. Mitteilung s. Ref. 1.

** Herrn Professor Dr. Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet.

Azidion addiert sich am Kohlenstoffatom eines *cis*-ständigen Carbonylliganden von $[(OC)_5RePPh_2Cl]^+ BF_4^-$ unter Bildung des neutralen Isocyanato-Komplexes $(OC)_4(CIPh_2P)ReNCO$. Mit $[(OC)_5RePPh_2R]^+$ ($R = Ph, H$) und Hydroxid werden die Hydroxycarbonyl-Komplexe *cis*- $(OC)_4Re(PPh_2R)(COOH)$ isoliert. Die Umsetzung von $[(OC)_5ReL]^+$ mit $M(CO)_5^-$ ($L = PPh_3, P(OMe)_3, CN^-tBu$; $M = Mn, Re$) führt zu den Nonacarbonyldimetallverbindungen $L(OC)_4Re-M(CO)_5$.

Kationische Pentacarbonyl(chlorphosphan)rhenium-Komplexe 1

Der Tetrafluoroboratoligand ist in $(OC)_5ReFBF_3$ nur sehr schwach an das Metallatom koordiniert und läßt sich daher leicht durch σ - und π -Donoren verdrängen [2,3]. $(OC)_5ReFBF_3$ ist ein ausgezeichnetes Synthon für kationische $[(OC)_5ReL]^+$ -Komplexe. So setzt sich $(OC)_5ReFBF_3$ unter milden Reaktionsbedingungen mit Phosphanen zu den kationischen Pentacarbonylphosphan-Komplexen um.

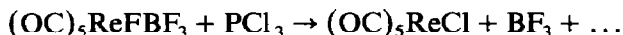


	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g
L	PH ₃	PPh ₃	PPh ₂ H	PPh ₂ Cl	PEt ₂ Cl	P(OEt) ₂ Cl	PPhCl ₂

Durch die Koordination wird die Hydrolyseneigung der eingesetzten Chlorphosphate deutlich herabgesetzt [4]; die Verbindungen **1d–g** sind auch an feuchter Luft längere Zeit stabil.

Phosphankomplexe $[(OC)_5MPPh_3]^+$ ($M = Mn, Re$) wurden auf anderem Wege schon früher erhalten [5]. PH₃-Komplexe wurden vor allem von E.O. Fischer et al. beschrieben [6].

Die Umsetzung von $(OC)_5ReFBF_3$ mit PCl₃ ergibt $(OC)_5ReCl$, das auch durch sein Massenspektrum nachgewiesen wurde:



Die NMR-Spektren der Komplexe **1d–g** bestätigen deren Konstitution. Durch Kopplung mit dem Phosphorkern werden die Protonensignale von **1c** und **1e** in Dupletts aufgespalten. Bei Verbindung **1f** koppeln nur noch die dem Sauerstoffatom benachbarten Methylenprotonen mit dem Phosphoratom. In allen Fällen werden die ³¹P-Resonanzen der Chlorphosphate in **1d–f** gegenüber denen der freien Liganden hochfeldverschoben; der Phosphorkern wird also insgesamt stärker abgeschirmt [7].

Reaktionen der Phosphankomplexe 1 mit Nucleophilen

Im allgemeinen nimmt die Reaktivität halogener Phosphate durch Koordination an ein Metallzentrum ab [8]. Dennoch ist an einer Vielzahl von Beispielen die Reaktivität der P–Hal-Bindung koordinierter Halogenphosphate dokumentiert [9].

Von Interesse ist, ob Nucleophile – wie im Falle der Isonitril-Komplexe $(OC)_5ReCNR^+ BF_4^-$ [10] – bevorzugt an einem Carbonyl- oder an dem Phosphanliganden angreifen.

Tabelle 1

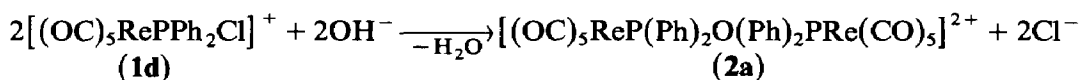
IR-spektroskopische Daten von 1–4 (in cm^{-1}) in CH_2Cl_2

	$\nu(\text{CO})$				Sonstige Absorptionen
1a	2158m		2030vs		2460w (PH) ^a
1b	2158m	2097w	2065sh	2048vs	
1c	2162m	2102w	2065sh	2052vs	
1d	2162w	2152w	2092sh	2054vs	465m (PCl)
1e	2161w	2152w	2090m	2050vs	2040sh
1f	2165m	2150w	2085sh	2050vs	1985m
1g	2162m		2100m	2054vs	460m (PCl)
2a	2155m	2092m	2035vs	1987m	850m (POP)
2b	2152m	2092m	2036vs		3200br (OH) ^a
2c	2150m	2085m	2040sh	2010vs ^a	
2d	2090m	2002m	1982s	1960s	1570m 1575w (C=O) ^a
					2260w (OH) ^a
2e	2090m	2000sh	1990vs	1960m	1590m (C=O) 2260w (OH) ^a
2f	2080m	1990m	1972vs	1949s	1620m (C=O) ^a
3a	2161m	2102m		2047vs ^b	
3b	2160m	2100m		2047vs ^b	
3c	2163s	2103m	2080sh	2051vs ^b	
3d	2160m	2100m	2085m	2044vs ^b	
3e	2165m	2102m	2082sh	2047vs ^b	
3f	2164m	2102m	2080sh	2051vs ^b	
4	2105m	2010vs	1945vs		2250s 2220s (NCO)
5a	2105s	2034m	1996vs	1960w	1938m ^b
5b	2105m	2040s	1998vs	1952sh	1932m ^b
5c	2090m	2040s	1990vs	1965sh	1935m ^b
5d	2097m	2021s	2003vs	1957m	1922m ^b
					2170m (CN)

^a In Nujol. ^b In CHCl_3 .*Umsetzungen von 1 mit Hydroxid*

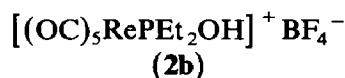
Durch Umsetzung von Chlorphosphan-Komplexen mit Hydroxidionen lassen sich im freien Zustand nicht beständige Phosphorverbindungen stabilisieren [9], wie z.B. die tautomere Form $\text{P}(\text{OH})_3$ der Phosphorigen Säure am $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment [11].

Die Reaktion von 1d mit Hydroxidionen liefert das Dikation 2a mit einer Tetraphenyldiphosphoxan-Brücke:



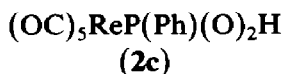
Von diesen, in freier Form nicht stabilen Diphosphoxanen sind einige stabile Metallkomplexe bekannt [9]. Sie werden durch stark elektronenziehende Reste stabilisiert [12]. Durch die Koordination an ein metallisches Zentrum wird die Basizität des Phosphoratoms so stark erniedrigt, daß eine Michaelis–Arbusow-Umlagerung nicht mehr eintreten kann [13].

Wird 1e mit der äquimolaren Menge wäßriger Natronlauge zur Reaktion gebracht, so bildet sich der stabile Diethylhydroxyphosphankomplex 2b:



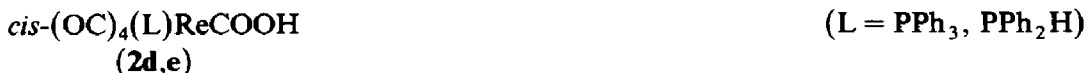
Auch der in **2b** koordinierte Phosphorligand ist im freien Zustand nicht beständig. Die geringe Acidität von **2b** verhindert eine zu **2a** analoge Kondensation [14].

Durch Umsetzung von **1g** mit Natronlauge wird ein Produkt erhalten, dem auf Grund der spektroskopischen und Analyse-Daten vermutlich folgende Konstitution mit intra- oder intermolekularen Wasserstoffbrücken zukommt:



Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind bei einigen vergleichbaren Komplexen beobachtet worden [15].

Die Umsetzung von **1b** und **1c** mit wäßriger Kaliumhydroxidlösung führt unter Angriff des Nucleophils an einen *cis*-ständigen Carbonylliganden zur Bildung der neutralen Hydroxycarbonylkomplexe **2d** und **2e**:



Der entsprechende Mangan-Komplex $(\text{OC})_4\text{Mn}(\text{PPh}_3)(\text{COOH})$ wurde von Gibson et al. beschrieben [16].

In einer bekannten Reaktion [17] entstehen aus **2d,e** mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ wieder die Ausgangsverbindungen **1b,c**.

Der nucleophile Angriff von Methanolat führt, wie bereits an einer Reihe von kationischen Carbonylmangan- und -rhenium-Komplexen gezeigt [18], zu *cis*- $(\text{OC})_4\text{Re}(\text{PPh}_3)(\text{COOMe})$ (**2f**).

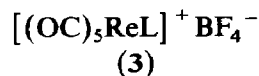
Im *IR-Spektrum* erscheint die asymmetrische P–O–P-Streckschwingung von **2a** als breite Bande bei 850 cm^{-1} [19]. Das Vorliegen einer freien OH-Gruppe in **2b** wird durch die Absorption bei 3200 cm^{-1} bewiesen. Deren vergleichsweise tiefe Lage zeigt jedoch die Existenz starker Wasserstoffbrückenbindungen an [20]. Die nach kleineren Wellenzahlen verschobene $\nu(\text{CO})$ -E-Bande von **2c** ist charakteristisch für Neutralkomplexe. Eine OH-Absorption konnte im IR-Spektrum nicht beobachtet werden.

Die vier $\nu(\text{CO})$ -Banden weisen **2d,e** und **f** als neutrale *cis*-Tetracarbonyle aus. Die Carboxylgruppe absorbiert bei 1600 cm^{-1} , was auf einen erheblichen Rückbindungsanteil vom Metall zum Carboxylkohlenstoffatom zurückzuführen ist.

Das *¹H-NMR-Spektrum* von **2b** zeigt bei etwa 6 ppm ein breites Signal für die OH-Resonanz. Die für **2c** vorgeschlagene Struktur mit Wasserstoffbrückenbindungen wird durch ein breites Signal bei 10 ppm gestützt. Das Protonensignal von **2e** wird durch Kopplung mit dem Phosphoratom zu einem Duplett aufgespalten (*J* 385 Hz). Die Phosphorresonanzen der Verbindungen **2a** und **2b** sind gegenüber den Ausgangskomplexen nur geringfügig verschoben; der Phosphorkern wird durch das Sauerstoffatom also vergleichbar stark entschirmt wie durch das Chloratom [21].

Reaktionen der Chlorphosphankomplexe mit Alkoholaten und Alkoholen

Die Alkoholyse der P–Cl-Bindungen bei den Verbindungen **1d–g** führt zu folgenden Alkoxyarylphosphan- bzw. Phosphitkomplexen:



	3a	3b	3c	3d	3e	3f
L	PPh_2OMe	PPh_2OEt	$\text{PPh}(\text{OMe})_2$	$\text{PPh}(\text{OEt})_2$	$\text{P}(\text{OEt})_2\text{OMe}$	$\text{P}(\text{OEt})_3$

Tabelle 2

¹H-NMR-spektroskopische Daten von 1–4 (δ in ppm) (in CD₂Cl₂, Lösungsmittel als interner Standard)

Komplex	Ph	CH ₂ /CH ₃	OCH ₂ /OCH ₃	Sonstige
1b	7.8–7.5(m)			
1c	7.8–7.5(m)			7.4(d) (PH)
1d	7.8–7.5(m)			
1e		1.42(dt) 2.98(dq)		
1f		1.34(t)	4.43(qui)	
2a	7.5–7.6(m)			
2b		1.29(dt) 2.49(m)		6.0(br) (OH)
2c	7.3–7.7(m)			10.5(br) (OH)
2d	7.3–7.6(m)			
2e	7.3–7.6(m)			6.9(d) (P–H)
2f	7.4–7.7(m)			4.4(s) (OCH ₃)
3a	7.5–7.8(m)		3.49(d)	
3b	7.6–7.8(m)	1.27(t)	3.71(qui)	
3c	7.7–7.9(m)		4.17(d)	
3d	7.9–7.7(m)	1.50(t)	4.32(qui)	
3e		1.45(t)	4.43(qui)	4.02(d) (OCH ₃)
3f		1.45(t)	4.25(qui)	
4	7.9–7.4(m)			

Reiff et al. zeigten, daß bei der Alkoholyse das im ersten Schritt gebildete Produkt noch schneller reagiert, als das Edukt. Zwischenstufen konnten daher nicht gefaßt werden [22]. Die Komplexe **3** wurden auch durch mehrständiges Rückflußkochen von **1d–g** in dem entsprechenden Alkohol erhalten.

Die zum Sauerstoffatom α -ständigen Protonen werden, wie die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **3** zeigen, infolge des Anisotropieeffekts der Phenylringe abgeschirmt. Je mehr Phenylgruppen am Phosphoratom gebunden sind, desto größer ist der Hochfeldshift, den diese Protonen erfahren [23]. In **3** erfahren die Phosphor-NMR-Resonanzen nur eine leichte Verschiebung gegenüber den Ausgangsverbindungen, was auf eine vergleichbare Abschirmung durch das Sauerstoffatom zurückzuführen ist.

Reaktion von **1d** mit dem Azid-Ion

In einigen neutralen Chlorphosphan-Komplexen läßt sich Chlorid durch Pseudohalogenide substituieren [24]. Die Reaktion von **1d** mit Azid liefert jedoch als Hauptprodukt den Isocyanatokomplex (OC)₄Re(PPh₂Cl)(NCO) (**4**) ($\nu_{as}(\text{NCO})$ 2250 cm⁻¹) [25]. Im Gegensatz zu den basischen Nucleophilen OH⁻ und OR⁻ erfolgt also eine nucleophile Addition an einem Carbonylliganden. Eine Bande von **4** mit geringer Intensität bei 2135 cm⁻¹, die der asymmetrischen Azidstretschwingung

Tabelle 3

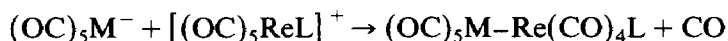
³¹P-NMR-spektroskopische Daten von 1–3 (δ in ppm) (in CH₂Cl₂, H₃PO₄ als externes Lösungsmittel)

1d : 71 (br); 1e : 98 (br); 1f : 116 (br); 2a : 63 (br); 2b : 90 (br);
2c : 69 (br); 3a : 63 (br); 3b : 60 (br); 3c : 124 (br); 3d : 123 (br);
3e : 96 (br); 3f : 93 (br).

entsprechen könnte [24], ist ein Hinweis, daß in einer Nebenreaktion auch eine Halogensubstitution stattgefunden hat. Hierfür spricht auch ein etwas zu hoher Stickstoffgehalt von 4.

Reaktionen mit Carbonylmetallaten

Die Umsetzung der Carbonylmetallate $M(\text{CO})_5^-$ ($M = \text{Mn}, \text{Re}$) mit substituierten Pentacarbonylrheniumkationen $[(\text{OC})_5\text{ReL}]^+$ ($L = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{CN}^t\text{Bu}$) führt zur Bildung neutraler Dimetallnonacarbonyle:



	M	L
5a	Re	PPh_3
5b	Re	$\text{P}(\text{OMe})_3$
5c	Re	CN^tBu
5d	Mn	PPh_3

Als Nebenprodukte entstehen bei diesen Umsetzungen unter Abspaltung des Liganden L die entsprechenden Decacarbonyle. Auf diesem Wege konnten von Kruck et al. bereits früher gemischte Metallcarbonyle wie $(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{Re}(\text{CO})_5$ und $(\text{OC})_4\text{Co}-\text{Re}(\text{CO})_5$ synthetisiert werden [17,26]. Nach Kochi et al. verlaufen diese Reaktionen über Carbonylmetall-Radikale [27]. Die Komplexe **5a–c** wurden von Coville et al. auch in einer katalysierten Umsetzung des neutralen Decacarbonyls mit dem Liganden L dargestellt [28]. Das Auftreten von fünf $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum der Verbindungen **5a–d** legt eine axiale, d.h. zur Metall–Metall-Bindung *trans*-ständige Anordnung des Liganden L nahe [29]. Die ^1H -NMR-Daten beweisen die Koordination der Liganden L, liefern aber ansonsten keine weiteren Aussagen.

Die zu **1b**, **2d**, **4** analogen Komplexe mit AsPh_3 - und SbPh_3 - anstelle von PR_3 -Liganden wurden ebenso dargestellt [34].

Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel waren, sofern die Reaktionen nicht in Wasser durchgeführt wurden, nach Standardverfahren absolutiert worden [30]. Als Schutzgas wurde bei Umsetzungen unter Wasserausschluß über einem Molekularsieb getrockneter Stickstoff verwendet. $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ wurden nach [31], $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ und $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ nach [32] dargestellt.

Pentacarbonyl(phosphan)rhenium-tetrafluoroborat (**1a**)

PH_3 wird aus Phosphoniumiodid durch Basenbehandlung freigesetzt und über KOH getrocknet [33]. In einer Suspension von 190 mg (0.46 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ in 15 ml Methylenchlorid leitet man 1 h lang gasförmiges PH_3 . Überschüssiges Phosphan wird durch Verbrennen vernichtet. In dieser Zeit treten keine sichtbaren Veränderungen auf. Der farblose Niederschlag wird isoliert, mit Methylenchlorid gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Pentacarbonyl(triphenylphosphan)rhenium-tetrafluoroborat (**1b**)

Zu einer Suspension von 100 mg (0.24 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ in 3 ml Methylenchlorid werden 56 mg (0.25 mmol) Triphenylphosphan zugegeben. Das Produkt

wird durch Eintropfen der entstandenen farblosen Lösung in 10 ml Diethylether als Niederschlag gefällt, der abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet wird.

Pentacarbonyl(diphenylphosphan)rhenium-tetrafluoroborat (1c)

Analog zur Darstellung von **1b** durch Umsetzung äquimolarer Mengen an $(OC)_5ReFBF_3$ und PPh_2H .

Pentacarbonyl(chlordiphenylphosphan)rhenium-tetrafluoroborat (1d)

185 mg (0.45 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 5 ml Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren mit 80 μ l (0.45 mmol) frisch destilliertem Chlordiphenylphosphan ($\rho = 1.19 \text{ g/cm}^3$) versetzt. Nach etwa 5 min erhält man eine klare Lösung, die in 25 ml Diethylether pipettiert wird. Den ausfallenden Niederschlag trennt man ab und trocknet am Hochvakuum.

Pentacarbonyl(chlordiethylphosphan)rhenium-tetrafluoroborat (1e)

Analog zur Darstellung von **1d** durch Umsetzung von $(OC)_5ReFBF_3$ mit PEt_2Cl .

Pentacarbonyl(chlordiethoxyphosphan)rhenium-tetrafluoroborat (1f)

Analog zur Darstellung von **1d** durch Reaktion von $(OC)_5ReFBF_3$ mit $P(OEt)_2Cl$.

Pentacarbonyl(dichlorphenylphosphan)rhenium-tetrafluoroborat (1g)

Man suspendiert 241 mg (0.58 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ in 10 ml Methylenchlorid, gibt einen Überschuß von 100 μ l (0.74 mmol) frisch destilliertem Dichlorphenylphosphan ($\rho = 1.32 \text{ g/cm}^3$) zu und rührt 72 h. Dabei wird eine nahezu klare Lösung erhalten. Man trennt die verbleibende Trübung ab und pipettiert die Methylenchloridphase in 30 ml Diethylether. Das Produkt fällt als farbloser Niederschlag aus, der von den organischen Lösungsmitteln abgetrennt und abschließend am Hochvakuum getrocknet wird.

Pentacarbonylchlororhenium

245 mg (0.593 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 5 ml Methylenchlorid suspendiert und mit einer äquimolaren Lösung von PCl_3 in Methylenchlorid versetzt. Man rührt 45 h, wobei eine klare Lösung entsteht. Diese wird bei $-78^\circ C$ in 10 ml Hexan pipettiert und 20 min bei dieser Temperatur gerührt. Hierbei fällt das Produkt aus, das von der organischen Phase abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet wird.

$[(OC)_5ReP(Ph)_2-O-(Ph)_2PRe(CO)_5]^+ 2BF_4^-$ (**2a**)

70 mg (0.11 mmol) **1d** werden in 4 ml Wasser suspendiert und unter Rühren mit 110 μ l (0.11 mmol) wäßriger Natronlauge versetzt. Nach 15 min erhält man einen farblosen Niederschlag, der eine andere Konsistenz als das Edukt besitzt. Dieses Produkt wird abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet.

$[(OC)_5ReEt_2OH]^+ BF_4^-$ (**2b**)

120 mg (0.22 mmol) **1e** werden in 5 ml Wasser suspendiert. Dann gibt man 220 μ l (0.22 mmol) Natronlauge zu und rührt 30 min. Es bildet sich eine klare Lösung. Man zieht das Wasser vollständig ab, nimmt den Niederschlag in 2 ml Diethylether auf und rührt diesen, bis er feinkristallin wird. Schließlich wird dieser Niederschlag abgetrennt, einmal mit 1 ml Wasser gewaschen und dann am Hochvakuum getrocknet.

(OC)₂RePPh₂O₂H (2c)

181 mg (0.306 mmol) **1g** werden in 4 ml Wasser suspendiert und unter Rühren mit 610 μ l (0.61 mmol) Natronlauge versetzt. Nach 20 min wird eine klare Lösung erhalten, aus der nach 1 h ein farbloser Niederschlag auszufallen beginnt. Man rührt 24 h; dann engt man die wäßrige Phase auf etwa 2 ml ein. Schließlich wird das farblose Produkt abgetrennt, in 5 ml Diethylether aufgenommen und gerührt, bis der Niederschlag feinkristallin wird. Zum Schluß wird das Produkt von der Etherphase abzentrifugiert und am Hochvakuum getrocknet.

(OC)₄Re(PPh₃)(COOH) (2d)

50 mg (0.07 mmol) **1b** werden in 50 ml destilliertem Wasser bei 40 °C gelöst und die warme Lösung tropfenweise mit 7 ml 0.01 N Kalilauge versetzt. Der farblose Niederschlag wird bei Raumtemperatur abgetrennt, zweimal mit je 3 ml Wasser gewaschen und schließlich am Hochvakuum getrocknet.

(OC)₄Re(PPh₂H)(COOH) (2e)

Analog zur Darstellung von **2d** durch sehr langsame Zugabe (30 min) einer äquimolaren Menge 0.01 N Kalilauge zu einer Lösung von 60 mg (0.1 mmol) **1c** in 20 ml destilliertem Wasser.

(OC)₄Re(PPh₃)(COOMe) (2f)

95 mg (0.14 mmol) **1b** werden in 3 ml Methanol gelöst. Aus einer Lösung von 32.2 mg (1.4 mmol) Natrium in 10 ml Methanol wird 1 ml zugetropft. Das Produkt wird durch langsames Eintropfen der Lösung in 25 ml destilliertes Wasser als farbloser Niederschlag gefällt, der zweimal mit je 3 ml Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird.

[(OC)₅RePPh₂OMe]⁺BF₄⁻ (3a)

Darstellung mit Alkoholat als Nucleophil. Man löst eine entsprechende Menge **1d** in Methanol, gibt eine äquimolare Menge an NaOMe zu und rührt 15 min. Dann wird Methanol vollständig abgezogen und der verbleibende, farblose Niederschlag mit 3 ml Wasser gewaschen. Nachdem der Niederschlag von der wäßrigen Phase abgetrennt wurde, trocknet man ihn am Hochvakuum.

Darstellung mit Alkohol als Nucleophil. Man löst 212 mg (0.33 mmol) **1d** in 5 ml Methanol und kocht 3 h bei 80 °C unter Rückfluß. Dann zieht man das Methanol vollständig ab und läßt das erhaltene Öl noch etwa 1 h am Hochvakuum trocknen. Anschließend nimmt man den Rückstand in 1–2 ml Methylenchlorid auf und pipettiert die Lösung in 15 ml Diethylether. Das Produkt fällt dabei als farbloser Niederschlag aus, der abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet wird.

Die Darstellung der Komplexe **3b–f** erfolgt analog zu **3a** durch Umsetzung von **1d,f** bzw. **1g** in dem entsprechenden Alkohol als Lösungsmittel bzw. mit dem entsprechenden Alkoholat als Nucleophil.

(OC)₄(PPh₂Cl)ReNCO (4)

94 mg (0.148 mmol) **1d** werden in 10 ml Aceton gelöst und mit 10 mg (0.148 mmol) Natriumazid versetzt. Dann gibt man unter Rühren gerade soviel Wasser hinzu, bis eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Es wird solange gerührt, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Durch vorsichtige Zugabe von Wasser am Ende der

Tabelle 4

Analytische Daten von 1-4

Verb.	Summenformel	Analyse (gef. (ber.) (%))		Molmasse	Ausbeute (%)
		C	H		
1a	C ₅ H ₃ O ₅ PBF ₄ Re	13.82 (12.48)	0.64 (1.05)	481.1	95
1b	C ₂₃ H ₁₅ O ₅ PBF ₄ Re	39.98 (40.88)	2.14 (2.22)	675.0	90
1c	C ₁₇ H ₁₁ O ₅ PBF ₄ Re	33.19 (34.09)	1.22 (1.84)	599.0	90
1d	C ₁₇ H ₁₀ O ₅ PBF ₄ ClRe	32.36 (32.21)	1.73 (1.59)	633.7	74
1e	C ₉ H ₁₀ O ₅ PBF ₄ ClRe	20.43 (20.10)	2.39 (1.87)	537.6	69
1f	C ₉ H ₁₀ O ₇ PBF ₄ ClRe	19.17 (18.97)	1.82 (1.77)	569.6	65
1g	C ₁₁ H ₅ O ₅ PBF ₄ Cl ₂ Re	22.59 (22.31)	1.10 (0.85)	592.0	60
2a	C ₃₄ H ₂₀ O ₁₁ P ₂ B ₂ F ₈ Re ₂	33.11 (33.67)	1.92 (1.66)	1212.5	42
2b	C ₉ H ₄ O ₆ PBF ₄ Re	20.47 (20.81)	2.32 (2.13)	519.2	53
2c	C ₄ H ₆ O ₇ PBFRe	27.60 (28.25)	1.43 (1.28)	467.2	36
2d	C ₂₃ H ₁₆ O ₆ Pre	45.40 (45.60)	2.84 (2.64)	605.2	85
2e	C ₁₇ H ₁₂ O ₆ Pre	37.82 (38.56)	2.43 (2.27)	529.2	85
2f	C ₂₄ H ₁₈ O ₆ Pre	45.39 (46.51)	3.38 (2.90)	619.2	75
3a	C ₁₈ H ₁₃ O ₆ PBF ₄ Re	34.65 (34.35)	2.12 (2.08)	629.3	70
3b	C ₁₉ H ₁₅ O ₆ PBF ₄ Re	35.49 (35.47)	2.59 (2.35)	643.3	80
3c	C ₁₃ H ₁₁ O ₇ PBF ₄ Re	26.72 (26.76)	2.06 (1.90)	583.2	57
3d	C ₁₅ H ₁₅ O ₇ PBF ₄ Re	28.89 (29.47)	2.62 (2.47)	611.3	53
3e	C ₁₀ H ₁₃ O ₈ PBF ₄ Re	20.66 (21.24)	2.29 (2.32)	565.2	62
3f	C ₁₁ H ₁₅ O ₈ PBF ₄ Re	23.10 (22.80)	3.09 (2.61)	579.2	60
4	C ₁₇ H ₁₀ O ₅ NPClRe	36.35 (36.38)	2.06 ^a (1.78)	560.7	60
5a	C ₂₇ H ₁₅ O ₉ Pre ₂	36.84 (36.56)	2.13 (1.70)	886.8	50
5b	C ₁₂ H ₉ O ₁₂ Pre ₂	19.44 (19.25)	1.36 (1.21)	748.6	54
5c	C ₁₄ H ₉ O ₉ NRe ₂	23.23 (23.75)	1.24 ^b (1.28)	707.7	53
5d	C ₂₇ H ₁₂ O ₉ PMnRe	43.00 (42.91)	2.77 (2.00)	755.5	40

^a N gef. 3.19; ber. 2.50. ^b N. gef. 1.98; ber. 1.97.

Reaktion wird das Produkt als farbloser Niederschlag ausgefällt. Dieser wird von der Lösung abgetrennt und schließlich am Hochvakuum getrocknet.

(OC)₉Re₂PPh₃ (5a)

200 mg (0.30 mmol) **1b** werden in 10 ml THF suspendiert und unter Rühren bei -78°C mit einer Lösung von $\text{Na}^+\text{Re}(\text{CO})_5^-$ in THF (etwa 0.30 mmol) versetzt. Nachdem man 20 min bei Raumtemperatur gerührt hat, trennt man einen farblosen Niederschlag von NaBF_4 von der gelben Lösung ab. Dann zieht man THF vollständig ab. Der verbleibende, hellgelbe Niederschlag wird in 2 ml Methanol aufgenommen und 10 min bei -78°C gerührt. Dabei verbleibt ein farbloser Rückstand, den man bei -78°C von der gelben Lösung abtrennt. Durch nochmaliges Einengen der Methanollösung kann noch etwas Produkt gewonnen werden. Das farblose Produkt wird am Hochvakuum getrocknet und durch Sublimation von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ bei 50°C befreit.

(OC)₉Re₂P(OMe)₃ (5b)

Die Darstellung erfolgt analog zu **5a** durch Reaktion von $(\text{OC})_5\text{ReP}(\text{OMe})_3^+\text{BF}_4^-$ mit $\text{Na}^+\text{Re}(\text{CO})_5^-$.

(OC)₉Re₂CNCMe₃ (5c)

Die Darstellung erfolgt analog zu **5a** durch Reaktion von $(\text{OC})_5\text{ReCNCMe}_3^+\text{BF}_4^-$ mit $\text{Na}^+\text{Re}(\text{CO})_5^-$.

(OC)₅MnRe(CO)₄(PPh₃) (5d)

Die Darstellung erfolgt analog zu **5a** durch Reaktion von $(\text{OC})_5\text{RePPh}_3^+\text{BF}_4^-$ mit $\text{Na}^+\text{Mn}(\text{CO})_5^-$.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Doktoranden-Stipendium für P. Steil) gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

Literatur

- 1 J. Heidrich und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 354 (1988) 91.
- 2 Vgl. frühere Publikationen von W. Beck und Mitarbeiter über Metallorganische Lewis-Säuren.
- 3 W. Beck und K.H. Sünkel, *Chem. Rev.*, im Druck.
- 4 G.M. Gray, A.L. Zell und H. Einspahr, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2923.
- 5 T. Kruck und M. Höfler, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 3035; D. Drew, D.J. Darensbourg und M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1579; E. Horn und M.R. Snow, *Aust. J. Chem.*, 33 (1980) 2369; W. Tam, G.Y. Lin und J.A. Gladysz, *Organometallics*, 1 (1982) 525.
- 6 E.O. Fischer, E. Louis und W. Bathelt, *J. Organomet. Chem.*, 20 (1969) 147; E.O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt und J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2547; E.O. Fischer und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 286.
- 7 V. Mark, C.H. Dungan, M.M. Crutchfield und J.R. van Wazer, in M. Grayson, E.J. Griffith (Hrsg.), *Topics in Phosphorous Chemistry*, Vol. 5, Interscience, New York, 1967, p. 227; E. Moser, E.O. Fischer, W. Bathelt, W. Gretner, L. Knauss und E. Louis, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1969) 377.
- 8 C.S. Kraihanzel und C.M. Bartish, *J. Organomet. Chem.*, 43 (1972) 343.

- 9 Vgl. z.B. Th. Kruck, M. Höfler, K. Baur, P. Junkes und K. Glinka, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3827; H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3574; C.S. Kraihanzel und C.M. Bartish, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3572; C.S. Kraihanzel, *J. Organomet. Chem.*, 73 (1974) 137; D.M. Roundhill, R.P. Sperline und W.B. Beaulieu, *Coord. Chem. Rev.*, 26 (1978) 263; P.M. Treichel und L.D. Rosenhein, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1539; E.H. Wong, F.C. Bradley, L. Prasad und E.J. Gabe, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 167; G.M. Gray und W. Watt, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 149 und dort zitierte Lit.
- 10 P. Steil, U. Nagel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 111.
- 11 H. Nöth, H. Reith und U. Thorn, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 458 (1979) 219.
- 12 J.E. Griffiths und A.B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3442; R.W. Rudolph, R.C. Taylor und R.W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3729.
- 13 A.B. Burg, *Acc. Chem. Res.*, 2 (1969) 353.
- 14 P.C. Crofts und G.M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3379.
- 15 G.M. Gray und C.S. Kraihanzel, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) 23; P.M. Veitch, J.R. Allan, A.J. Blake und M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2853.
- 16 D.H. Gibson, T.S. Ong, K. Owens, S. Mandal, W.E. Sattich und J. Franco, Abstract, XIIth Intern. Conference on Organometallic Chemistry, Wien, 1985, p. 467. Für neuere Literatur über Hydroxy-carbonyl-Komplexe siehe M.A. Bennett, G.B. Robertson, A. Rokiki und W.A. Wickramasinghe, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 7098.
- 17 T. Kruck, M. Höfler und M. Noack, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1153.
- 18 T. Kruck und M. Noack, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1693.
- 19 D.E.C. Corbridge, in M. Grayson, E.J. Griffith (Hrsg.), *Topics in Phosphorous Chemistry Vol. 6*, Interscience, New York, 1969, p. 235.
- 20 G.C. Pimentel und A.L. McCheilan, W.H. Freeman (Hrsg.), *The Hydrogen Bond*, San Francisco, 1960.
- 21 T.T. Derencsenyi, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 665.
- 22 L.P. Reiff, D.I. Rossman, L.J. Szafraniec und H.S. Aaron, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1451.
- 23 E. Fluck, *Chem. Ztg.*, 96 (1972) 517.
- 24 M. Höfler und M. Schnitzler, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 194.
- 25 W. Beck, H. Werner, H. Engelmann und H.S. Smedal, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2143.
- 26 T. Kruck und M. Höfler, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2289.
- 27 K.Y. Lee, D.J. Kuchynka und J.K. Kochi, *Organometallics*, 6 (1987) 1886.
- 28 M.O. Albers, J.C.A. Boeyens, N.J. Coville und G.W. Harris, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) 99; G.W. Harris, J.C.A. Boeyens und N.J. Coville, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2277.
- 29 M.L. Ziegler, H. Haas und R.K. Sheline, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2454.
- 30 Trocknen im Labor, Broschüre aus der Reihe Reagenzien der Firma Merck.
- 31 K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3169; W. Beck und K. Raab, *Inorg. Synth.*, 26, im Druck.
- 32 R.D. Closser, J. Kozikowski und T.H. Coffield, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 598; W. Hieber und G. Braun, *Z. Naturforsch. B*, 14 (1959) 132; W. Hieber, G. Braun und W. Beck, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 901.
- 33 A.W. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 4 (1871) 200; J. Messinger und C. Engels, *Chem. Ber.*, 21 (1888) 326.
- 34 P. Steil, Dissertation Univ. München, 1988.