

Preliminary communication

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen.

CXLIII ^{*}. Indenyltrioxorhenium(VII): Organometalloxid mit dynamischer Struktur

Wolfgang A. Herrmann ^{a,*}, Fritz E. Kühn ^a, Carlos C. Romão ^b

^a Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-85747 Garching, Germany

^b Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Rua da Quinta Grande 6, P-2780 Oeiras, Portugal

Eingegangen den 6. September 1994

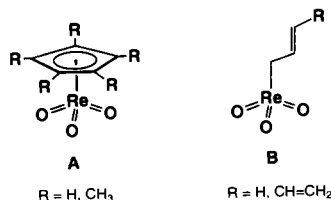
Abstract

Indenyltrioxorhenium(VII), (C₉H₇)ReO₃, was synthesized from Re₂O₇ and (indenyl)tris(*n*-butyl)tin. It is a moisture- and temperature-sensitive compound (dec. –30°C), the structure of which adopts η¹-coordination of the organic ligand. According to ¹H NMR studies, a haptotropic structural rearrangement occurs at > –25°C in solution (1,3-shift mechanism). Decomposition studies show a concentration decay of the title compound in anhydrous solution, with formation of ReO₃ and indene.

Keywords: Rhenium; Indenyl; Dynamic structure; NMR

1. Einführung

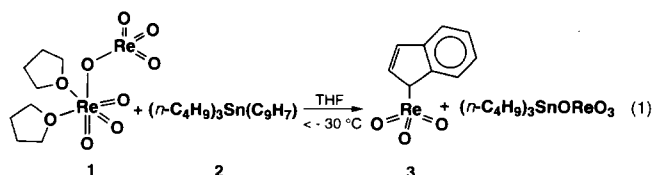
In der beachtlich angewachsenen Klasse der Organorhenium(VII)-oxide [2,3] finden sich neben koordinativ gesättigten Komplexen **A** mit η⁵-Liganden koordinativ ungesättigte Komplexe der Zusammensetzung (η¹-R)ReO₃ [4]. Überraschenderweise bilden Allyl- und Pentadienyl-Liganden im Komplexotyp **B** wie gewöhnliche Alkylkomplexe (z.B. CH₃ReO₃) nur σ-Bindungen zum Rheniumzentrum aus [4h]. Alle bisher untersuchten Verbindungen verfügen über starre Bindungen zwischen dem Metall und den Liganden. Wir berichten nun über die Darstellung des ersten Derivats mit dynamischer Struktur.



2. Präparative Ergebnisse

Gibt man gemäß Gl. (1) bei –60°C zu einer THF-Suspension von Re₂O₇·(THF)₂ (**1**) (Indenyl)tris(*n*-butyl)zinn (**2**) und erwärmt für wenige Minuten auf –30°C, so bildet sich eine klare, gelbe Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei –60°C im Hochvakuum, Extraktion des Rückstands mit *n*-Pentan und Auskristallisieren bei Trockeneistemperatur erhält man einen intensiv orangegelb gefärbten, pulverigen Feststoff **3**. Elementaranalyse und Massenspektrum zeigen die Zusammensetzung C₉H₇O₃Re.

Indenyltrioxorhenium ist ein ausgeprägt feuchtigkeits- und temperaturempfindlicher Feststoff, der sich in Reinsubstanz schon unterhalb –30°C rasch zersetzt. An Luft tritt fast augenblicklich ein Farbver-



^{*} CXLII. Mitteilung, siehe Ref. [1].

^{*} Correspondence to Prof. Dr. W.A. Herrmann.

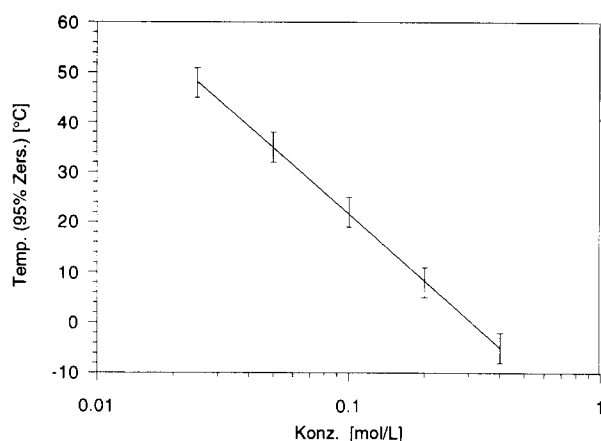
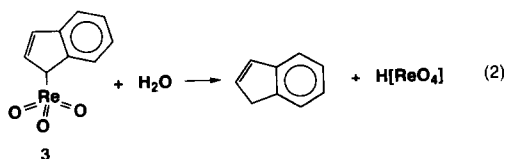


Abb. 1. Konzentrationsabhängige Zersetzungstemperaturen von Indenyltrioxorhenium (3) in halblogarithmischer Auftragung. Die Fehlerbalken geben den aus mehreren Messungen erhaltenen Abweichungsbereich an. Die Experimente wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die angegebene Zersetzungstemperatur entspricht der Bildung von ca. 95% der Inden-Endkonzentration. Die Ermittlung dieser Daten erfolgte durch GC/MS- und ^1H -NMR-Messungen. – Abszisse: Konzentration von 3 in mol/L in Tetrahydrofuran.

lust ein (Weißfärbung). Als Hydrolyseprodukte können gemäß Gl. (2) Inden und Perrhenat nachgewiesen werden (IR, NMR). In Lösung ist 3 deutlich stabiler und zeigt wie Allyltrioxorhenium und seine Derivate [4h] eine konzentrationsabhängige Zersetzung. Je verdünnter die Lösung, umso höher ist die Zersetzungstemperatur (Abb. 1). Als organisches Zersetzungsprodukt wird nur Inden nachgewiesen (GC/MS, NMR). Bei der thermischen Zersetzung in Lösung entsteht außerdem ein tiefgefärbt, fast schwarzer Niederschlag, der hauptsächlich aus ReO_3 besteht (Elementaranalyse).

Mit Stickstoffdonor-Liganden wie Chinuclidin und 2,2'-Bipyridin reagiert 3 schon bei -70°C augenblicklich unter Dunkelfärbung. Isolierbar sind allerdings nur Zersetzungsprodukte. Ob die Zersetzung durch Abstraktion eines Protons vom Indenylliganden zustandekommt, oder ob die Komplexbildung mit sterisch anspruchsvollen Donoren aus sterischen Gründen zur Ligandenabspaltung führt, wird derzeit untersucht. Auch für $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ReO}_3$ kennt man eine rasche Zersetzung auf Zugabe von Stickstoffbasen [4g]. Alkyl- und Alkenylrhenium(VII)-oxide bilden mit diesen Donorliganden indessen stabile, isolierbare Komplexe [4e,f,j].



3. NMR-Spektren und dynamische Molekülstruktur

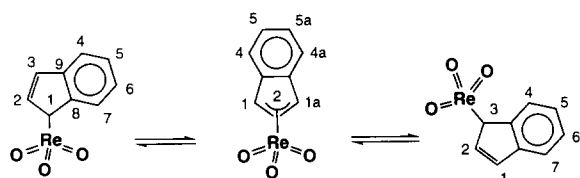
Nimmt man von der in THF gelösten Titelverbindung unterhalb -35°C NMR-Spektren auf (^1H , ^{13}C), so zeigt sich, daß der Indenylligand in η^1 -Koordination vorliegt. (Sieben ^1H - und neun aufgelöste ^{13}C -Signale). Die Spektren zeigen starke Ähnlichkeiten mit denen der Zinnverbindung 2, doch sind die α -Protonen bzw. das α -Kohlenstoffatom zu deutlich tieferem Feld verschoben (Tab. 1). Diese Erscheinung ist wegen der starken Lewis-Acidität des Re-Zentrums zu erwarten und für zahlreiche andere Organorhenium (VII)-Verbindungen dokumentiert [4]. Erwärmt man die Verbindung auf $T > -30^\circ\text{C}$, so verbreitern sich die ^1H - und ^{13}C -Signale, und lediglich das zum β -H- bzw. β -C-Kern gehörende Signal bleibt scharf (2-Positionen). Bei 0°C koaleszieren die Signale von H-4 und H-7 sowie von H-5 und H-6 (Schema 1, Abb. 2). Wir erklären dieses Verhalten mit einer dynamischen Struktur, die auf einem Wechsel der ReO_3 -Gruppe zwischen den C1- und C3-Positionen beruht. Dabei könnte eine gering populierte η^3 -Zwischenstufe (C1-3) durchlaufen werden (Schema 1). Derartige Phänomene sind beispielsweise für Zinnverbindungen gut untersucht [6a,d]. Tatsächlich entspricht das Verhalten von (Indenyl)tris(*n*-butyl)zinn 2 dem der Titelverbindung 3. Erwärmt man weiter ($> 0^\circ\text{C}$), so tritt rasch erhebliche Zersetzung auf. Bei $+40^\circ\text{C}$ wird ausschließlich Inden vermessen; die vormals klare, gelbe Lösung hat sich durch gebildete Rheniumoxide getrübt und schwarz gefärbt. Aufgrund der Thermolabilität der Verbindung

Tabelle 1

^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (δ -Werte, ppm) von Indenyltrioxorhenium(VII) und (Indenyl)tris(*n*-butyl)zinn bei verschiedenen Temperaturen in $[\text{d}_8]\text{-THF}$. Zur Atomnumerierung vgl. Schema 1

Verbindung:	$(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Sn}(n\text{-Bu})_3$		$(\text{C}_9\text{H}_7)\text{ReO}_3$	
C_x (^{13}C -NMR)	-50°C	$+20^\circ\text{C}$	-50°C	-10°C^a
1	44.4 s	44.4 b	68.1 s	68.1 b
2	136.5 s	135.4 s	132.5 s	132.7 s
3	124.5 s	124.7 b	137.5 s	137.0 b
4, 5, 6, 7	123.3 s, 121.2 s, 121.9 s, 123.8 s	121.7 b, 123.6 b	127.0 s, 122.8 s, 126.0 s, 127.7 s	126.9 b, 122.8 b, 126.0 b, 127.7 b
8, 9	142.8 s, 146.6 s	143.3 b, 146.7 b	144.2 s, 145.1 s	144.2 b, 145.1 b
$\text{C}_x\text{-H}$ (^1H -NMR)	-50°C	$+20^\circ\text{C}$	-50°C	0°C
1	4.42 d	4.20 b	5.37 d	5.35 b
2	6.83 dd	6.83 dd	6.64 dd	6.62 dd
3	6.78 m	6.75 m	6.71 d	6.70 b
4, 5, 6, 7	7.42 d, 7.10 m (2H), 7.48	7.06 (2H), 7.40 (2H)	7.33 d, 7.26 dd, 7.17 dd, 7.40 d	7.20 b (2H), 7.39 b (2H)

^a Bei 0°C tritt während der für eine ^{13}C -NMR-Messung erforderlichen Meßzeit bereits erhebliche Zersetzung auf.



Schema 1.

kann die vollständige Koaleszenz von H-1 und H-3 nicht beobachtet werden. Die fluktuierende Struktur von Indenyl-Metallkomplexen ist aus den sechziger Jahren bekannt. [5,6].

Da π -gebundene Kohlenwasserstoffliganden das Elektronendefizit des ReO_3 -Fragments (formal Re^{VII}) nach gängiger Erfahrung gut ausgleichen, ist die η^1 -Koordination des Indenylliganden zunächst überraschend. Es ist zu prüfen inwieweit Solvenseffekte (z.B. σ -Donor THF) an den Haptizitätsverhältnissen Lewis-acider Metall- π -Komplexe des vorliegenden Typs beteiligt sind.

Ausgehend von den Beobachtungen an anderen Organorheniumoxiden (z.B. $\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReO}_3$ vs. $\text{C}_5\text{H}_5\text{ReO}_3$) ist zu erwarten, daß höhermethylierte Derivate stabiler sind als die Stammverbindung 3. (Heptamethylindenyl)trioxorhenium sollte bei Raumtemperatur beständig sein und analog dem bekannten Tricarbonylindenylrhenium [7] η^5 -Koordination aufweisen.

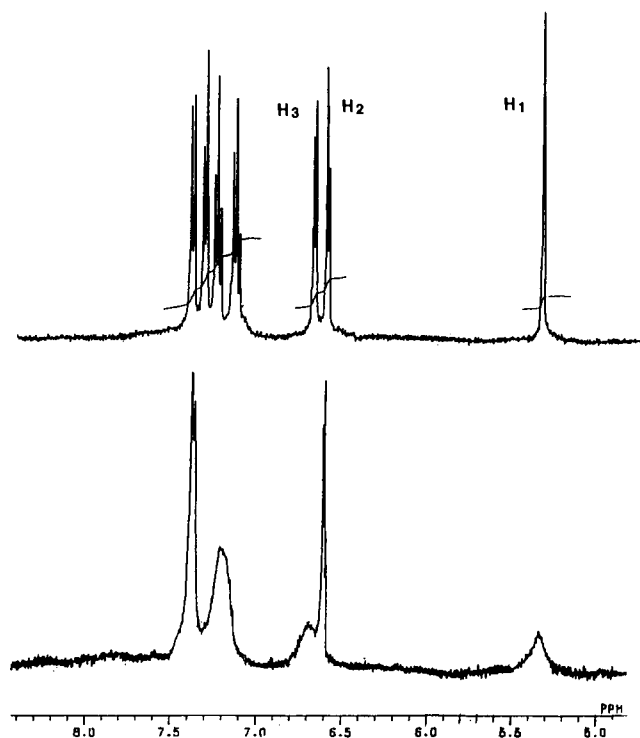


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von 3 bei -50°C (oben) und 0°C (unten) in $[\text{d}_8]\text{-THF}$, vgl. Text. Die NMR-Spektren wurden mit einem JEOL-JNM-GX 400-Spektrometer bei 399.8 MHz vermessen. Die Spektren sind temperaturreversibel.

Ein Haptizitätswechsel an Trioxorhenium(VII)-Verbindungen wäre auch im Hinblick auf die katalytische Anwendung bzw. die Untersuchung von Katalysemechanismen am $\text{Re}(\text{VII})$ -Zentrum von Interesse. Versuche zur Darstellung von teil- bzw. peralkylierten Derivaten von 3 sind im Gange.

4. Experimenteller Teil

Die Startverbindung 2 wurde kursorisch in der Patentliteratur erwähnt, aber nicht detailliert beschrieben [8].

4.1. (Indenyl)tris(*n*-butyl)zinn: (2)

5.00 g (4.10 mmol) Indenyllithium werden in 70 mL Toluol suspendiert und mit der äquimolaren Menge (*n*- Bu_3) SnCl (13.33 g) versetzt. Geringfügige Erwärmung wird dabei beobachtet. Das Rühren wird zwei Tage bei Raumtemperatur fortgesetzt. Die entstandene gelbe Lösung wird mittels einer Stahlkanüle filtriert. Das Toluol wird im Ölpumpenvak. entfernt. Das zurückbleibende orangefarbene Öl wird bei 125°C (4×10^{-4} Torr) destilliert. (Indenyl)tris(*n*-butyl)zinn wird so als hellgelbes Öl erhalten. Ausb.: 12.21 mL (13.44 g ($d = 1.19 \text{ g/mL}^{-1}$), 81% d. Th.).

4.2. Analytische Charakterisierung

^1H -NMR und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: siehe Tab. 1. CI-MS (^{121}Sn , Isobuten als CI-Gas) [m/z (rel. Int. in %)]: 291 ($[\text{M} - \text{C}_9\text{H}_7]^+$, 100%), 235 ($[\text{M} - \text{C}_9\text{H}_7 - \text{C}_4\text{H}_8]^+$, 9.03%), 115 ($[\text{Indenyl}]^+$, 8.48%). Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{Sn}$: C, 62.25, H, 8.46; gef.: C, 62.18, H, 8.48.

4.3. Indenyltrioxorhenium (3)

484 mg (1.00 mmol) Re_2O_7 werden in 8 mL trockenem THF ($< 1 \text{ ppm H}_2\text{O}$) gelöst. Die klare, farblose Lösung wird auf -60°C abgekühlt. Dabei tritt Trübung durch ausfallendes, weißes $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot (\text{THF})_2$ 1 auf. Zu der Suspension werden $340 \mu\text{L}$ (405 mg, 1.00 mmol) (Indenyl)tris(*n*-butyl)zinn (2) gegeben. Es tritt schwache Gelbfärbung ein. Es wird für wenige Minuten auf -30°C erwärmt. Dabei färbt sich die Lösung unter vollständigem Aufklaren tiefgelb. Dann wird auf -60°C abgekühlt und i. Ölpumpenvak. zur Trockne eingengt. Der orangebraune Rückstand wird mit $6 \times 20 \text{ mL}$ kaltem *n*-Pentan extrahiert. Der Pentanextrakt wird bei -60°C auf wenige mL eingengt und einige Stunden auf Trockeneistemperatur gehalten. Dann wird abdekantiert, der Rückstand dreimal mit wenig kaltem *n*-Pentan gewaschen und i. Ölpumpenvak. einige Stunden bei -60°C getrocknet. Ausbeute an 1 als tieforange gefärbtem, pulverigem Feststoff: 202 mg (58%).

4.4. Analytische Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: siehe Tabelle 1. CI-MS (^{187}Re , Isobutan als CI-Gas), [m/z (rel. Int. in %)]: 351 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, 100%), 115 [$\text{Indenyl}]^+$, 98.12%). IR (n -Pentan, -50°C): 989 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{Re}=\text{O})$), 959 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{Re}=\text{O})$). Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{Re}$ (349.35): C, 30.94, H, 2.02, Re, 53.30; gef.: C, 31.10, H, 2.30, Re, 53.18.

Dank

Diese Arbeit wurde durch die Hermann-Schlösser-Stiftung (Promotionsstipendium für F.E.K.) und die Alexander von Humboldt-Stiftung (Stipendium für C.C.R.) unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Köhler für hilfreiche Diskussionen sowie der DEGUSSA AG (Prof. Offermanns und Dr. Gerhartz) für die kostenlose Bereitstellung von Dirheniumheptaoxid. Außerdem danken wir dem deutsch-portugiesischen BMFT/JNiCT-Protokoll für Förderung.

Literatur

- [1] W.A. Herrmann, F.E. Kühn, M.U. Rauch, J.D.G. Correia, G.J. Artus, *Inorg. Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- [2] Zusammenfassungen: a) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1269–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1297–1313; b) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) 1–18; c) R.W. Fischer, *GIT Fachzeitschrift Lab.*, 10 (1992) 997–1002; d) G. Schilling, *GIT Fachzeitschrift Lab.*, 2 (1992) 142f; e) S. Stinson, *Chemical & Engineering News*, 10. Febr., 1992, S. 29; G.E. Toogood, *CHEM NEWS* (13/7), April 1992; f) N.P. Freestone, *Chemistry & Industry* (1992) 349; g) B. Meunier, *Chemtracts-Inorg. Chem.*, (1993) 234–237.
- [3] a) W.A. Herrmann, R.W. Fischer, M.U. Rauch, W. Scherer, *J. Mol. Catal.*, 86 (1994) 243–266; b) W.A. Herrmann, R.W. Fischer, D.W. Marz, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1706–1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1638–1641; c) W.A. Herrmann, R.W. Fischer, W. Scherer, M.U. Rauch, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1209–1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1157–1160; d) W.A. Herrmann, W. Wagner, U.N. Flessner, U. Volkhardt, H. Komber, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1704–1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1636–1638; e) W.A. Herrmann, M. Wang, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1709–1711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1641–1643; f) W.A. Herrmann, P.W. Roesky, M. Wang, W. Scherer, *Organometallics*, (1994) im Druck; g) W.A. Herrmann, R.W. Fischer, J.D.G. Correia, *J. Molec. Catal.*, (1994) im Druck; h) W. Adam, W.A. Herrmann, J. Lin, C.R. Saha-Möller, J.D.G. Correia, R.W. Fischer, *Angew. Chem.*, im Druck; i) W.R. Thiel, R.W. Fischer, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 459 (1993) C9–C11.
- [4] a) W.A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364–365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 383–385; b) W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, J.K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 420–422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 394–396; c) W.A. Herrmann, M. Ladwig, P. Kiprof, J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989) C13–C15; d) W.A. Herrmann, F.E. Kühn, R.W. Fischer, W.R. Thiel, C.C. Romão, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 4431–4432; e) W.A. Herrmann, C.C. Romão, R.W. Fischer, P. Kiprof, P. C. de Méric de Bellefont, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 183–185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 185–187; f) W.A. Herrmann, F.E. Kühn, C.C. Romão, Y.T. Huy, M. Wang, R.W. Fischer, P. Kiprof, W. Scherer, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 45–50; g) F.E. Kühn, W.A. Herrmann, R. Hahn, M. Elison, J. Blümel, E. Herdtweck, *Organometallics*, 13 (1994) 1601–1607; h) W.A. Herrmann, F.E. Kühn, C.C. Romão, H. Tran Huy, *J. Organomet. Chem.*, 481 (1994) 227; i) C. de Méric de Bellefont, W.A. Herrmann, P. Kiprof, C.R. Whitaker, *Organometallics* 11 (1992) 1072–1080; j) W.A. Herrmann, F.E. Kühn, C.C. Romão, M. Kleine, J. Mink, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 47–54.
- [5] a) F.A. Cotton, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3178–3182; b) F.A. Cotton, A. Musco, G. Yagupsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6136.
- [6] a) P.E. Rakita, A. Davison, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1164–1167; b) A.J. Hart-Davis, R.J. Mawby, *Inorg. Phys. Theor.*, (1969) 2403–2407; c) E.C. Friedrich, D.B. Taggart, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 720–723; d) A.D. McMaster, S.R. Stobart, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2109–2112; e) M.E. Rerek, L.N. Ji, F. Basolo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1208–1209; f) K. Hartke, A. Schilling-Pindur, *Liebigs Ann. Chem.*, (1984) 552–563; g) L.N. Ji, M.E. Rerek, F. Basolo, *Organometallics*, 3 (1984) 740; h) J.S. Merola, R.T. Kackmarcik, *Organometallics*, 8 (1989) 778; i) H. Bang, T.J. Lynch, F. Basolo, *Organometallics*, 11 (1992) 40; j) S. Bellomo, A. Ceccon, A. Gambaro, S. Santi, *J. Organomet. Chem.*, 453 (1993) C4–C6; k) C.P. Casey, J.M. O'Connor, *Organometallics* 4 (1985) 384–388.
- [7] E.O. Fischer, W. Fellmann, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1963) 191–199.
- [8] G.P. Mack, E. Parker, US 2.745.819, (1956), Carlisle Chemical Works, Inc. [*Chem. Abstr.* P9215a, (1957)].