

Journal of Organometallic Chemistry, 155 (1978) 53–62
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

AMINOXIDINDUZIERTE LIGANDENSUBSTITUTION AN ÜBERGANGSMETALLCARBONYLEN. II *

ULRICH KOELLE

*Anorganische-Chemisches Institut der RWTH Aachen, Prof.-Pirlet-Strasse 1, 5100 Aachen
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 3. Februar 1978)

Summary

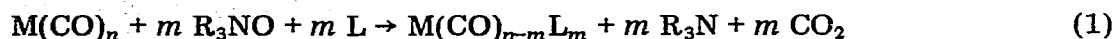
An "amineoxide reaction" makes possible a facile synthesis of substituted dinuclear carbonyls $M_2(CO)_9L$ and $M_2(CO)_8L_2$ ($M = Mn, Re$; $L =$ triphenylphosphine, pyridine, acetonitrile) in good yields. The partly novel compounds are characterized by IR and mass spectroscopy.

Zusammenfassung

Eine "Aminoxidreaktion" gestattet die einfache Darstellung substituierter zweikerniger Carbonyle $M_2(CO)_9L$ und $M_2(CO)_8L_2$ ($M = Mn, Re$; $L =$ Triphenylphosphin, Pyridin, Acetonitril) in guten Ausbeuten. Die z.T. neuen Verbindungen werden IR- und massenspektroskopisch charakterisiert.

Einleitung

Im ersten Teil dieser Arbeit [1] wurde gezeigt, dass die von Shvo und Hazum [2] aufgefundene Oxidation von $Fe(CO)_5$ und von Olefineisentricarbonylen mit Aminoxiden nach Gl. 1 auf die generell schwerer substituierbaren Hexacarbonyle des Cr, Mo und W, sowie auf Halbsandwichkomplexe wie $C_5H_5Mn(CO)_3$ angewandt werden kann und in Gegenwart geeigneter Liganden L zu Substitutionsprodukten $M(CO)_5L$ und $M(CO)_4L_2$ ($M = Cr, Mo, W$) bzw. $C_5H_5Mn(CO)_2L$ führt.



($m = 1, 2$)

* I. Mitteilung s. Ref. 1.

Als besonders nützlich erweist sich nun die Aminoxidreaktion zur Substitution der dimeren Pentacarbonyl- des Mn und Re, bei denen sowohl die thermische [3] als auch die photochemische [4] Reaktion mit Basen zur heterolytischen Spaltung der Metall-Metall-Bindung führt. Dementsprechend konnten Ziegler u.a. [5] Substitutionsprodukte des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Nitrilen und Pyridin bei der photochemischen Umsetzung des Decacarbonyls in Gegenwart der Liganden auch lediglich in Ausbeuten von 3–7% erhalten. Substitutionsprodukte des $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit derartigen Liganden sind bisher nicht bekannt geworden.

Ergebnisse

A. Substitutionsprodukte des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

Als Aminoxid wurde aus bereits früher [1] angeführten Gründen ausschliesslich Triäthylaminoxid verwendet. Sowohl $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, als auch $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ reagieren damit in Lösung bei Raumtemperatur unter allmählicher Gasentwicklung, wobei die Reaktion des Rheniumcarbonyls erwartungsgemäss etwas langsamer abläuft als die des Mangancarbonyls. In Gegenwart eines Überschusses an Pyridin erhält man aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ *eq*- $\text{Mn}_2(\text{CO})_9(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (I), in 95% Ausbeute (Tab. 1). Das IR-Spektrum der Verbindung stimmt mit dem von Ziegler [5] angegebenen überein und beweist das Vorliegen des equatorialen Isomeren. Entsprechend verläuft die Reaktion mit Acetonitril zum *eq*- $\text{Mn}_2(\text{CO})_9(\text{NCCH}_3)$ (II) (Tab. 1, 2). Ein Überschuss an Aminoxid vermindert zwar die Ausbeuten an Monosubstitutionsprodukt, führt aber zu keinen isolierbaren Disubstitutionsprodukten.

Ähnlich wie bei den Hexacarbonylen der VIA-Metalle [1] beobachtet man auch hier mit Triphenylphosphin eine geringere Selektivität gegenüber den reinen Donorliganden.

Aus dem Reaktionsgemisch, welches äquimolare Mengen $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}$ enthält (Tab. 1), lässt sich nach beendeter Reaktion unumgesetztes Dimangandecacarbonyl in 7%, das Monosubstitutionsprodukt III in 79% und das Disubstitutionsprodukt IV in 6.7% Ausbeute isolieren. Mit einem entsprechenden Überschuss an Phosphin und Aminoxid entsteht IV in glatter Reaktion als einziges Produkt.

Um zu prüfen, inwieweit die Konstitution der Substitutionsprodukte vom Raumbedarf des Substituenten abhängt, wurde anstelle von Pyridin α -Picolin in die Reaktion eingesetzt. Zunächst wurde hierbei nur das Pyridinderivat I isoliert, in Ausbeuten, welche mit steigendem Ligandenüberschuss zunahm. Es zeigte sich, dass bei der Substitution das mit ca. 3% in dem verwendeten α -Picolin vorhandene Pyridin mit hoher Selektivität eingebaut wird. Ansätze mit gaschromatographisch gereinigtem, absolut pyridinfreiem α -Picolin lieferten dann das gesuchte $\text{Mn}_2(\text{CO})_9(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})$ (V) in geringer Ausbeute als gelborange Kristalle grosser Zersetzlichkeit sowohl in Lösung als auch langsamer in festem Zustand. Das IR-Spektrum von V im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Tab. 3) ist mit demjenigen von I fast identisch, im PMR-Spektrum erscheint ausser dem für Pyridine charakteristischen Muster im Aromatenbereich das Signal einer Methylgruppe bei τ 7.30 (CDCl_3), sodass die Struktur des *eq*- $\text{Mn}_2(\text{CO})_9(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})$ für V sichergestellt ist. Wegen seiner Zersetzlichkeit, es entsteht $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ neben weiteren unbekanntem Produkten, musste auf eine Elementaranalyse verzichtet werden. Die Hauptpro-

dukte der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Triäthylaminoxid in Gegenwart von α -Picolin sind empfindliche, orange bis rote mehrkernige Mangancarbonyle, deren $\nu(\text{CO})$ -Muster, Massenspektren und analytische Daten auf Derivate des $[\text{HMn}(\text{CO})_4]_3$ hinweisen, die jedoch wegen ihrer geringen Stabilität noch nicht hinreichend charakterisiert werden konnten.

B. Substitutionsprodukte des $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$

Die einfache Substitution mit Pyridin und Acetonitril verläuft am $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ dem Mangancarbonyl entsprechend und liefert $eq\text{-Re}_2(\text{CO})_9(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ (VI), bzw. $eq\text{-Re}_2(\text{CO})_9(\text{NCCH}_3)$ (VII). Mit Triphenylphosphin entsteht wiederum ein Gemisch, dessen chromatographische Auftrennung neben $ax\text{-Re}_2(\text{CO})_9\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (VIII) (26%) und $diax\text{-Re}_2(\text{CO})_8(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ (IX) (45%) eine weitere farblose Zone, X, lieferte. Das IR-Spektrum der Verbindung weist mit $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2035, 1962 und 1903 cm^{-1} (CCl_4) auf ein Tricarbonyl hin. Die höchste beobachtete Masse im Massenspektrum (Tabl 4) entspricht mit m/e 802 einem Fragment $\text{Re}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}$ mit dem für ReCl berechneten Isotopenmuster. Es folgt die Abspaltung zweier Carbonylgruppen, Benzol und Triphenylphosphin. Diese Daten legen, zusammen mit der Elementaranalyse, für X die Struktur des $fac\text{-Re}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}$ fest [6] (vgl. auch [7] für das *mer*-Isomere). Offenbar tritt nach der Substitution einer zweiten CO-Gruppe am selben Re-Atom die Spaltung der Metall–Metall-Bindung durch das halogenhaltige Lösungsmittel Methylenchlorid ein. Anders als beim Mn führt hier ein Überschuss an Pyridin und Aminoxid zur Substitution einer zweiten CO-Gruppe durch Pyridin. Die Formel $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ für XI wird durch Massenspektrum (Tab. 4) und Elementaranalyse (Tab. 2) belegt. Die im Massenspektrum auftretenden Fragmente sprechen ferner dafür, dass sich die beiden Pyridinreste an verschiedenen Re-Atomen befinden, da keine Massen für $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{CO})_n$ ($n = 1, 2, 3$) beobachtet werden. Die vier Banden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums sind weder mit einer diaxialen noch mit einer equatorial–axialen Konstitution vereinbar. Sie entsprechen am besten einer diequatorialen Ligandenanordnung, wodurch das Molekül insgesamt die Symmetrie C_{2h} erlangt (vgl. $dieq\text{-Mn}_2(\text{CO})_8(\text{AsR}_3)_2$ [8]).

Aus der eingeeengten Mutterlauge obiger Reaktion lassen sich bei etwa 200°C farblose Kristalle heraussublimieren. Ihr PMR-Spektrum zeigt die Multipletts komplex gebundenen Pyridins (τ 1.31(2H), 2.21(1H) und 2.73(2H), CDCl_3), das IR-Spektrum entspricht mit $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2025, 1924 und 1890 cm^{-1} (CH_2Cl_2) wiederum einem Tricarbonyl und im Massenspektrum (Tab. 4) erscheint bei m/e 464 das Molekülion des $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}$ (XII) mit dem Isotopenmuster des ReCl . Ähnlich wie im Falle des Triphenylphosphins ist hier ebenfalls wieder Spaltung der Metall–Metall-Bindung eingetreten, nachdem eine zweite CO-Gruppe am selben Re-Atom substituiert wurde.

In Gegenwart von α -Picolin entsteht aus $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit Triäthylaminoxid in Toluol das $eq\text{-Re}_2(\text{CO})_9(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})$ (XIII) in glatter Reaktion mit 66% Ausbeute (Tab. 1). Als Nebenprodukt liess sich in geringerer Menge ein gelbes Kristallisat erhalten, welches anhand seines Massenspektrums (Tab. 4) sowie der charakteristischen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (2146, 2103, 2049, 2016, 1994, 1976, 1967, 1957, 1923 cm^{-1} , n-Hexan) als das bekannte $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$ (XIV) [11] identifiziert wurde.

(Fortsetzung s. S. 61)

TABELLE I
REAKTIONSBEDINGUNGEN UND AUFARBEITUNG DER KOMPLEXE I--XIII

Nr.	Verbindung	Molverhältnis Carbonyl/Ligand/Aminoxid	Reaktionszeit und Temperatur	Ausb. (%)	Aufarbeitung
I	<i>eq.</i> - $Mn_2(CO)_9$ ppy ^a	1/9.7/1.16	2 Std. bei 20°C	95	Reaktionsmischung in Hexan aufnehmen, über Al_2O_3 filtrieren, aus Hexan auskristallisieren.
II	<i>eq.</i> - $Mn_2(CO)_9$ pac	1/9.5/1.05	3 Std. bei 20°C	85	Rückstand in Hexan aufnehmen, auf Al_2O_3 geben, mit Ether/Hexan eluieren, eingengen, aus Hexan kristallisieren.
III	<i>ax.</i> - $Mn_2(CO)_9$ PPh ₃	1/1.15/1	3 Std. bei 20°C	79	Lösungsmittel Toluol weitgehend abziehen, konzentrierte Lösung mit Hexan verdünnen, auf Al_2O_3 geben. Mit Hexan wird unumgesetztes Ausgangscarbonyl, mit Hexan/Ether III und mit Toluol IV eluiert, III kristallisiert aus der eingengsten Hexanlösung.
IV	<i>dlax.</i> - $Mn_2(CO)_8$ (PPh ₃) ₂	1/2.8/2	1.2 Std. bei 20°C oder 0.6 Std. bei 40°C	64	Rückstand in Toluol aufnehmen, auf Al_2O_3 geben, mit Hexan $Mn_2(CO)_8$, dann Produkt mit Toluol eluieren, aus Toluol/Hexan kristallisieren.
V	<i>eq.</i> - $Mn_2(CO)_9$ pic	1/10/1.2	2 Std. bei 20°C	13	Rückstand in Ether aufnehmen, auf Al_2O_3 geben, $Mn_2(CO)_8$ mit Hexan, V, mit Ether/Hexan 1/1 eluieren, nochmals über Al_2O_3 filtrieren, aus Ether/Hexan kristallisieren.
VI	<i>eq.</i> - $Re_2(CO)_9$ ppy	1/22/1.5	3 Std. bei 20°C	96	Rückstand mit Ether extrahieren, den etherlöslichen Anteil sublimieren, Sublimat aus Ether umkristallisieren.

VII	$eq\text{-Re}_2(\text{CO})_9\text{ac}$	1/80/1.2	2 Std. bei 20°C, 5 Min. bei 40°	95	Rückstand in Ether aufnehmen, über Al_2O_3 filtrieren, aus Ether/Hexan kristallisieren.
VIII	$ax\text{-Re}_2(\text{CO})_9\text{PPh}_3$				
IX	$dlax\text{-Re}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2$	1/1.65/1.8	2 Std. bei 20°C,	26	Reaktionslösung mit Pentan ver- dünnen, über Al_2O_3 (Aktivität III) chromatographieren. Es wird VIII mit Pentan + 10% Methylen- chlorid, IX mit Pentan/Methylen- chlorid 1/1 und X mit reinem Methylenchlorid eluiert.
X	$fac\text{-Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$		0.5 Std. bei 30°C	20	Die eingeengte Reaktionsmischung wird zuerst mit Ether extrahiert und danach mit Methylenchlorid. Nach Zugabe von etwas Pentan kristallisiert das Produkt aus dem eingeengten Methylenchlorid- auszug.
XI	$d(eq\text{-Re}_2(\text{CO})_9\text{py})_2$	1/50/2.8	1 Std. bei 20°C	93	Die Mutterlauge der Kristallisation von XI wird eingeengt und der Rück- stand im Ölbad langsam auf 200°C er- wärmt. Im oberen Teil des Schlenk- rohres erscheint ein gelblicher kristalliner Belag, der aus Me- thylenchlorid umkristallisiert wird. Rückstand in Ether aufnehmen, auf Al_2O_3 geben. $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit Hexan, XIII, mit Hexan/Ether 1/1, und XIV mit Aceton eluieren. Lösungen einengen, aus Hexan kristallisieren.
XII	$mer\text{-Re}(\text{CO})_3\text{py}_2\text{Cl}$				
XIII	$eq\text{-Re}_2(\text{CO})_9\text{pic}$	1/4/1.4	2 Std. bei 50°C	66	

^a Abkürzungen für die Liganden: py = Pyridin, ac = Acetonitril, PPh_3 = Triphenylphosphin, pic = α -Picolin (2-Methylpyridin).

TABELLE 2
ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE I—XIII

Nr.	Verbindung	Schmp. (°C)	Lsm. ^a	Analysen gef. (ber.) (%)			Lit.
				C	H	Wetere	
I	<i>eq</i> -Mn ₂ (CO) ₉ ppy ^b	81—82	Hexan	c	c		
II	<i>eq</i> -Mn ₂ (CO) ₉ pac	99	Hexan	32,62(32,78)	0,83(0,75)		5
III	<i>ax</i> -Mn ₂ (CO) ₉ PPh ₃	138—140	Hexan	51,88(51,93)	2,28(2,42)		9
IV	<i>diox</i> -Mn ₂ (CO) ₈ (PPh ₃) ₂	210	Toluol	60,87(61,55)	3,43(3,52)		9
V	<i>eq</i> -Mn ₂ (CO) ₉ pic	73—76	Hexan				
VI	<i>eq</i> -Re ₂ (CO) ₉ py	117—118	Ether	24,03(23,88)	0,82(0,72)	N 1,98(1,99)	
VII	<i>eq</i> -Re ₂ (CO) ₉ pac	112—113	Hexan	19,99(19,85)	0,62(0,45)		
VIII	<i>ax</i> -Re ₂ (CO) ₉ PPh ₃	157	Tol./Hexan	36,52(36,97)	1,79(1,70)		9
IX	<i>diox</i> -Re ₂ (CO) ₈ (PPh ₃) ₂	254—256	Tol./Hexan	47,16(47,14)	2,81(2,69)		9
X	<i>fac</i> -Re(CO) ₃ (PPh ₃) ₂ Cl	283	Toluol	66,26(66,39)	3,71(3,64)	O 5,86(5,78) N 3,77(3,71)	8
XI	<i>diox</i> -Re ₂ (CO) ₉ py ²	172—176	CH ₂ Cl ₂ /Hexan	28,49(28,64)	1,36(1,38)		
XII	<i>mer</i> -Re(CO) ₃ py ² Cl	283	CH ₂ Cl ₂	33,55(33,64)	2,25(2,15)		
XIII	<i>eq</i> -Re ₂ (CO) ₉ pic	69—70	Hexan	25,12(24,98)	1,21(1,40)	N 1,88(1,95)	

^a Lsm., aus dem umkristallisiert wurde, ^b Abkürzungen für die Liganden s. Tab. 1, ^c Siehe Lit. [1].

TABELLE 3

 $\nu(\text{CO})$ -FREQUENZEN DER KOMPLEXE I–XIII (cm^{-1})^a

Nr.	Verbindung	Frequenz (rel. Intens.)						Lösungsmittel
		A'(1) ^b	A'(2)	A'(3)	A''(2), A'(4)	A'(6)	A''(3)	
<i>A. eq-M₂(CO)₉L</i>								
I	Mn ₂ (CO) ₉ py ^b	2089(1.5)	2016(8.2)	2005(4.5)	180–83(10)	1962(4.2)	1943(3.7)	Hexan
II	Mn ₂ (CO) ₉ pac	2092(1.8)	2033(9.1)	2002(8.5)	1990(br)(10)	1966(8)	1949(5.8)	Hexan
V	Mn ₂ (CO) ₉ pic	2084(1.2)	2019(7.3)	2005(2.5)	1985, 1978(10)	1961(3)	1942(2.5)	Hexan
VI	Re ₂ (CO) ₉ py	2099(1.4)	2039(3.6)	2011(3.3)	1985, 1982(10) 1972(sh) (A''(1)?) 1933(5.9)	1960(3.9), 1946(1.6), 1933(5.9)	1946(1.6)	Hexan
VII	Re ₂ (CO) ₉ pac	2099(1)	2042(5)	2012(5.5)	1960(br)(10)	1963(4.6)	1942(5.5)	Hexan
XIII	Re ₂ (CO) ₉ pic	2102(5)	2038(9)	2014(8.5)	1985(10)(br), dubl. 1974(sh)	1961(7.7)	1933(8.7)	Hexan
<i>B. ax-M₂(CO)₉L</i>								
III	Mn ₂ (CO) ₉ PPh ₃	2091(2.4)	2011(2.7)	1998(10)	1976(2.8), 1940(3.3)			Hexan
VIII	Re ₂ (CO) ₉ PPh ₃	2105(3.3)	2034(2.4)	2000(10)	1971(6.5), 1944(6.6)			Hexan
<i>E₁</i>								
<i>C. diax-M₂(CO)₈L₂</i>								
IB	Mn ₂ (CO) ₈ (PPh ₃) ₂	1980sh, 1956(br)						Methylenchlorid
IX	Re ₂ (CO) ₈ (PPh ₃) ₂	1958(br)						Methylenchlorid

^a X, XI und XII siehe Text, ^b Bandenzuordnung analog Lit. [5].

TABELLE 4

INTENSIVE FRAGMENTE IN DEN MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE I, II, V, VI, VII, X–XIV^a

m/e (Fragment) rel. Intensität

Mn ₂ (CO) ₉ py (I) m/e > 100:	441 (Molpeak) 12; 329 (Mn ₂ (CO) ₅ py) 24; 301 (Mn ₂ (CO) ₄ py) 55; 273 (Mn ₂ (CO) ₃ py) 68; 246 (Mn(CO) ₄ py) 85; 245 (Mn ₂ (CO) ₂ py) 46; 218 (Mn(CO) ₃ py) 13; 217 (Mn ₂ (CO) ₂ py) 35; 190 (Mn(CO) ₂ py) 35; 189 (Mn ₂ py) 75; 162 (Mn(CO) ₂ py) 10; 134 (Mn ₂ py) 100; 110 (Mn ₂) 55; 455 (Molpeak) 0; 7; 441 (Mn ₂ (CO) ₃ py) 11; 352 (Mn ₂ (CO) ₂ py) 8; 5; 329 (Mn ₂ (CO) ₂ py) 18; weitere Fragmentierung vgl. I. Daneben treten die Serien Mn ₂ (CO) _n mit ca. 30% und Mn ₂ (CO) _n pic mit ca. 10% Intensitäten der entsprechenden Peaks der Serie Mn ₂ (CO) _n py auf.
Mn ₂ (CO) ₉ ac (II) m/e > 100:	403 (Molpeak) 11; 291 (Mn ₂ (CO) ₅ ac) 95; 263 (Mn ₂ (CO) ₄ ac) 75; 235 (Mn ₂ (CO) ₃ ac) 92; 207 (Mn ₂ (CO) ₂ ac) 100; 179 (Mn ₂ (CO) ₂ ac) 90; 151 (Mn ₂ ac) 92; 110 (Mn ₂) 90.
Re ₂ (CO) ₉ py (VI) (Massen bezogen auf Re ₂ = 372) m/e > 400, Serie Re ₂ (CO) _n py: m/e (n) rel. Int.:	703 (9) 62; 675 (8) 9; 5; 647 (7) 10; 619 (6) 30; 591 (5) 100; 563 (4) 87; 535 (3) 84; 507 (2) 87; 479 (1) 65; 451 (0) 94; 424 (Re ₂ C ₄ H ₄) 05.
Re ₂ (CO) ₉ ac (VII) (Massen bezogen auf Re ₂ = 372), m/e > 400. Re ₂ (CO) _n ac: m/e (n) rel. Int.:	637 (8) 25; 609 (7) 10; 581 (6) 72; 553 (5) 100; 525 (4) 86; 497 (3) 41; 469 (2) 48; 441 (1) 46; 413 (0) 52.
Re(CO) ₃ (PPh ₃) ₂ Cl (X) m/e > 300:	802 (Re(CO) ₂ (PPh ₃) ₂ Cl) 61; 774 (Re(CO)(PPh ₃) ₂ Cl) 100; 746 (Re(PPh ₃) ₂ Cl) 27; 667 (Re(PPh ₃ (C ₆ H ₄) ₂ Cl) 31; 484 (RePPh ₃ Cl) 69; 406 (ReP(C ₆ H ₅ (C ₆ H ₄)Cl) 33; 370 (ReP(C ₆ H ₄) ₂) 69.
Re ₂ (CO) ₈ py ₂ (XI) (Massen bezogen auf Re ₂ = 372): 754 (Re ₂ (CO) ₈ py ₂) 4; 3; 726 (Re ₂ (CO) ₇ py ₂) 1; 7; 698 (Re ₂ (CO) ₆ py ₂) 2; 5; 675 (Re ₂ (CO) ₅ py) 50. Die weitere Fragmentierung erfolgt analog V, wobei die Serie Re ₂ (CO) _n py ₂ ca. 10% der rel. Intensität der Serie Re ₂ (CO) _n py ausmacht. Intensitäten bezogen auf m/e 563 (Re ₂ (CO) ₄ py) = 100.	
Re(CO) ₃ py ₂ Cl (XII): m/e > 250:	464 (Re(CO) ₃ py ₂ Cl) 47; 436 (Re(CO) ₂ py ₂ Cl) 53; 408 (Re(CO)py ₂ Cl) 15; 385 (Re(CO) ₃ pyCl) 24; 380 (Repy ₂ Cl) 76; 387 (Re(CO) ₂ pyCl) 59; 329 (Re(CO)pyCl) 38; 301 (RepyCl) 100; 274 (ReC ₄ H ₄ Cl) 70.
Re ₂ (CO) ₉ pic (XIII): m/e > 400:	Massen bez. auf Re ₂ = 372; 717 (Re ₂ (CO) ₉ pic) 14; m/e (M – n(CO)) rel. Int.: 899 (1) 24; 661 (2) 7; 633 (3) 22; 605 (4) 41; 577 (5) 61; 549 (6) 64; 521 (7) 50; 493 (8) 83; 465 (9) 95; 463 (Re ₂ pic – 2H) 100; 436 (Re ₂ C ₅ H ₄) 66; 412 (Re ₂ C ₃ H ₄) 53. (Massen bezogen auf Re ₂ = 559). 952 (Molpeak) 51; m/e (M – n(CO))
HRe ₃ (CO) ₁₄ (XIV): m/e > 650:	rel. Int.: 924 (1) 3; 896 (2) 3; 868 (3) 19; 840 (4) 53; 812 (5) 78; 784 (6) 53; 756 (7) 81; 728 (8) 78; 700 (9) 84; 672 (10) 68; 644 (11) 100; 616 (12) 78; 588 (13) 50; 560 (Re ₃ H) 30; 559 (Re ₃) 26. Daneben ab m/e 652 die Serie Re ₂ (CO) _n .

^a Abkürzungen für die Liganden s. Tab. 1.

Die Aminoxidreaktion liefert mit Triphenylphosphin, genau wie bei der thermischen [9] und der photochemischen [5,10] Reaktion ausschliesslich die axialen Isomeren, während mit allen N-donorliganden stets nur equatoriale Substitution beobachtet wird. Offenbar treten die überwiegenden Donorliganden stets *trans* zum Akzeptor CO und nie *trans* zur Metall—Metall-Bindung ein, während von den Phosphinen je nach Basizität und Raumbedarf beide Positionen eingenommen werden können.

Experimentelles

Alle Präparationen wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Stickstoff absolutiert. Die IR-Spektren sind auf einem Gitterspektrometer 621 der Fa. Perkin—Elmer, die Massenspektren auf einem Varian MAT CH-5 Gerät bei 70 eV Anregungsenergie aufgenommen. Schmelzpunkte sind in zugeschmolzenen Kapillarröhrchen unter Stickstoff im Al-Block bestimmt worden. Dimangandecacarbonyl der Fa. Strem/Ventron wurde einmal sublimiert, Dirheniumdecacarbonyl ohne weitere Reinigung eingesetzt. Zur Erkennung der farblosen Zonen bei der Chromatographie der Rheniumphosphincarbonyle VIII, IX und X diente ein UV-Durchflussmonitor der Fa. Isco bei einer Wellenlänge von 254 nm.

Die substituierten Mangancarbonyle sind orange, die Rheniumcarbonyle, mit Ausnahme von XI (orange), X und XII (farblos) gelbe, kristalline Feststoffe. I zeigt in Lösung und in festem Zustand eine ausgeprägte reversible Thermochromie. Es ist bei Raumtemperatur orange, bei Temp. unter 0°C hellgelb.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer 0.1—0.2 M Lösung des Metallcarbonyls in Methylenchlorid (I, VI, VIII—XII), Toluol (III, IV, V, XIII) oder Acetonitril (II, VII) wird in mehreren Anteilen unter Rühren eine äquivalente Menge Triethylaminoxid und Ligand (s. Tab. 1) in Methylenchlorid bei Raumtemperatur zugegeben. Dabei tritt die Reaktion sofort unter Gasentwicklung und Farbvertiefung ein. Nach beendeter Gasentwicklung wird noch 10—20% Überschuss an Aminoxid zugefügt, 1—3 Stdn. nachgerührt und evtl. kurz auf 40°C erwärmt, um die Reaktion zu Ende zu bringen. Die flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches werden am Vacuum abgezogen, dann wird der Rückstand in einem geeigneten Lösungsmittel (s. Tab. 1) aufgenommen und über 2 × 10 cm Al₂O₃ der Aktivitätsstufe III—IV filtriert. Mit Hexan wird dabei zunächst unumgesetztes oder rückgebildetes Ausgangsmetallcarbonyl eluiert und anschliessend mit Hexan/Ether, Methylenchlorid oder Toluol das Substitutionsprodukt. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren. Einzelheiten der Reaktionsbedingungen und der Aufarbeitung sind Tab. 1 zu entnehmen. Die analytischen und spektroskopischen Daten der Komplexe I—XIII sind in den Tab. 2, 3 und 4 zusammengefasst.

Literatur

- 1 U. Koelle, *J. Organometal. Chem.*, 133 (1977) 53.
- 2 Y. Shvo u. E. Hazum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 336; (1975) 829.
- 3 W. Hieber und W. Schropp, *Z. Naturforsch. B*, 15 (1960) 271.
- 4 D.M. Allen, A. Cox, T.J. Kemp, Q. Sultana und R.B. Pitts, *J. Chem. Soc. D*, (1976) 1189.

- 5 M.L. Ziegler, H. Haas und R.K. Sheline, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2454.
- 6 E.W. Abel und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1959) 1501.
- 7 (a) E.W. Abel und S.P. Tyfield, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1968) 465. (b) E.W. Abel und S.P. Tyfield, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4627.
- 8 R.H. Reimann und E. Singleton, *J. Chem. Soc. D*, (1976) 2109.
- 9 J.P. Fawcett, A.J. Poë und M.V. Twigg, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) 315.
- 10 A.G. Osborne und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc.*, (1964) 634.
- 11 W. Fellmann und H.D. Kaesz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2 (1966) 63.