

Journal of Organometallic Chemistry, 231 (1982) 323–334
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN MONO- UND BIS-ALKOXY(TRIPHENYLSILYL)-CARBEN-KOMPLEXEN DES RHENIUMS

ULRICH SCHUBERT*, KLAUS ACKERMANN und PAUL RUSTEMEYER

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4,
 D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 7. Dezember 1981)

Summary

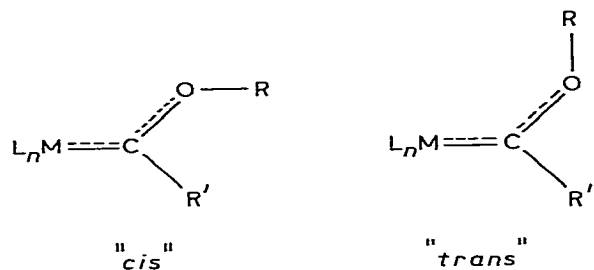
Steric and electronic influences on bond lengths and angles at the carbene carbon atoms of *cis*- $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{C}(\text{OR})\text{SiPh}_3$ (I: $\text{R} = \text{CH}_3$, II, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) and *cis,trans*- $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3]_2$ (III) are discussed based on their structural analyses. I ($\text{Re}-\text{Re}$ 305.2(1) pm; $\text{Re}-\text{C}(\text{carbene})$ 209(2) pm) and II (two independent molecules; $\text{Re}-\text{Re}$ 305.0(3) and 305.2(4) pm; $\text{Re}-\text{C}(\text{carbene})$ 208(5) and 210(5) pm) differ by the *cis* and *trans* positions of the alkyl groups at the partial $\text{C}(\text{carbene})-\text{O}$ double bonds. The change in configuration affects the bond angles at the carbene carbon. In III the carbene ligands are bonded to different rhenium atoms; *cis* to one Re atom and *trans* to the other Re atom ($\text{Re}-\text{Re}$ bond 309.1(2) pm). The $\text{Re}-\text{C}(\text{carbene})$ bond length of the *trans*-carbene ligand is significantly shorter (185(3) pm) than that of the *cis*-carbene ligand (208(3) pm).

Zusammenfassung

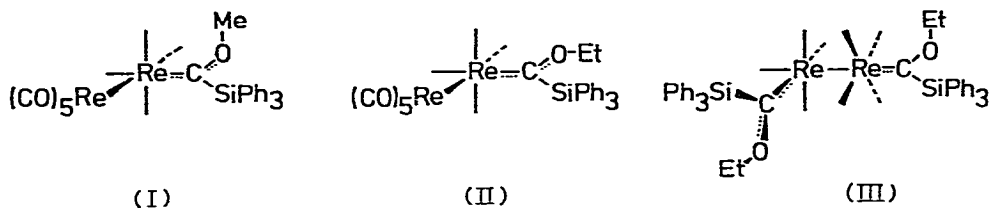
Anhand der Strukturen von *cis*- $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{C}(\text{OR})\text{SiPh}_3$ (I: $\text{R} = \text{CH}_3$, II: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) und *cis,trans*- $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3]_2$ (III) werden sterische und elektronische Einflüsse auf Bindungslängen und -winkel an den Carbenkohlenstoff-Atomen diskutiert. I ($\text{Re}-\text{Re}$ 305.2(1) pm; $\text{Re}-\text{C}(\text{Carben})$ 209(2) pm) und II (zwei unabhängige Moleküle; $\text{Re}-\text{Re}$ 305.0(3) und 305.2(4) pm; $\text{Re}-\text{C}(\text{Carben})$ 208(5) und 210(4) pm) unterscheiden sich durch *cis*- bzw. *trans*-Stellung der Alkylgruppe an der partiellen $\text{C}(\text{Carben})-\text{O}$ -Doppelbindung. Die Konfigurations-Änderung hat Auswirkungen auf die Bindungswinkel am Carbenkohlenstoff. In III ist jeder Carben-Ligand an ein anderes Rhenium-Atom gebunden, an dem einen Re-Atom *cis*-, am anderen jedoch *trans*-ständig zur $\text{Re}-\text{Re}$ -Bindung (309.1(2) pm). Die $\text{Re}-\text{C}(\text{Carben})$ -Bindungslänge des *trans*-ständigen Carben-Liganden ist deutlich kürzer (185(3) pm) als die des *cis*-ständigen (208(3) pm).

Will man untersuchen, wie die Struktur- bzw. Bindungsparameter einer bestimmten Atomgruppierung durch sterische und elektronische Effekte einer sich verändernden chemischen Umgebung beeinflusst werden, ist es zweckmässig zu versuchen, die einzelnen Einflüsse zu separieren. Günstige Voraussetzungen dafür bieten Verbindungen, die sich nur dadurch voneinander unterscheiden, dass an der betrachteten Atomgruppierung ausschliesslich *ein* Substituent bzw. Ligand verändert wird. In einer Reihe von Publikationen [1–3] haben wir derartige Untersuchungen an Komplexen mit Metall–Kohlenstoff-Mehrfachbindungen durchgeführt. Da Carben-Komplexe des Fischer-Typs, also mit elektrophilen Carbenkohlenstoff-Atomen, als Modellverbindungen für Carbenium-Ionen betrachtet werden können (vgl. [1]), kommt diesen Untersuchungen allgemeinere Bedeutung zu.

Der formal positiv geladene Carbenkohlenstoff wird durch π -Wechselwirkung mit den an ihn gebundenen Gruppen, von denen eines das Metallkomplex-Fragment ist, elektronisch stabilisiert. Die π -Donor-Substituenten müssen so orientiert sein, dass ihre Donor-Orbitale mit dem p -Orbital am Carbenkohlenstoff optimal überlappen können. Dies führt dazu, dass z.B. in Carben-Komplexen, in denen Alkoxy-, Dialkylamino- oder ähnliche Substituenten als π -Donoren zum Carbenkohlenstoff wirken, die α -ständigen Kohlenstoffatome der Alkylgruppen zumindest annähernd in der Bindungs-Ebene des Carbenkohlenstoffs liegen. Eine Folge davon ist bei Alkoxy-carben-Komplexen das Auftreten von *cis/trans*-Isomeren relativ zur partiellen C–O-Doppelbindung [4].



Beide möglichen Stellungen der Gruppe R können zu räumlichen Behinderungen in der Carben-Ebene führen, besonders wenn R' ein sterisch anspruchsvoller Rest ist: in "cis"-Stellung zwischen OR und R', in "trans"-Stellung zwischen OR und dem Metallkomplex-Fragment L_nM . Wir haben bereits früher [1] auf Auswirkungen dieser Isomerie auf die Bindungswinkel am Carbenkohlenstoff aufmerksam gemacht. Es stand bisher jedoch kein Komplexpaar zur Verfügung, das sich bei gleichem L_nM und R' *ausschliesslich* durch *cis/trans*-Stellung von Alkylgruppen voneinander unterscheidet. Wir fanden nun bei den Strukturuntersuchungen an I und II eine solche Situation. Über die Darstellung der Komplexe I–III wird von Fischer und Rustemeyer an anderer Stelle berichtet [5].



In III sind zwei $(\text{CO})_4\text{ReC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ -Einheiten über eine Re—Re-Bindung miteinander verknüpft und zwar in der Weise, dass an Re(1) der Carben-Ligand *cis*-ständig zur Re(1)—Re(2)-Bindung, an Re(2) jedoch *trans*-ständig gebunden ist. Im *cis*-ständigen Carben-Liganden sind die SiPh_3 und die Ethylgruppe relativ zur C(Carben)—O-Bindung *cis*-ständig zueinander, im *trans*-ständigen Carben-Liganden jedoch *trans*-ständig zueinander. Die aus den Strukturen von I und II abgeleiteten Ergebnisse sollen bei III unterscheiden helfen, welche Änderungen der Bindungsparameter der Carben-Liganden durch ihre *cis/trans*-Stellung relativ zur Re—Re-Bindung und welche durch die Lage der Ethoxygruppe verursacht werden.

Experimentelles

Die Zellkonstanten (s. Tab. 1) wurden durch Precessionsaufnahmen ermittelt. Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Syntex P2₁ Diffraktometer (bei I und III bei -20°C) mit Hilfe von Mo- K_α -Strahlung (λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator) nach der ω -scan-Methode. Eine Absorptionskorrektur konnte nur bei II durchgeführt werden. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (Syntex XTL, MULTAN) gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert. Für die Schweratome und einen Teil der C- und O-Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Weitere Angaben zur Struktur-Lösung finden sich in Tab. 1. Tabellen 2 und 3 enthalten die Atomkoordinaten. Eine Liste der Temperaturfaktoren und der Wasserstoffatom-Parameter kann bei den Autoren angefordert werden.

Beschreibung der Strukturen und Diskussion

In Tab. 4 und 5 sind wichtige Abstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel in I—III einander gegenübergestellt; Fig. 1—3 zeigen Ansichten der Komplexe (die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet).

Die Metallcarbonyl-Grundgerüste in I—III zeigen die selben Grundzüge wie die

TABELLE 1
KRISTALLDATEN UND ANGABEN ZUR STRUKTURLÖSUNG

| | I ^a | II | III ^a |
|---|----------------------|--------------------|--------------------|
| Zellkonstanten: <i>a</i> (pm) | 936(1) | 3226(5) | 1626.7(6) |
| <i>b</i> (pm) | 2768(3) | 1114(2) | 912.8(3) |
| <i>c</i> (pm) | 1423(1) | 1782(1) | 1747.5(7) |
| β (°) | 126.00(6) | 100.1(1) | 98.78(3) |
| <i>V</i> (pm ³) | 2983×10^6 | 6308×10^6 | 2564×10^6 |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ ($Z = 4$) | Cc ($Z = 8$) | Pc ($Z = 2$) |
| ρ_{ber} (g/cm ³) | 2.07 | 1.98 | 1.59 |
| Zahl der unabhängigen Reflexe | 3085 | 4942 | 4038 |
| Zahl der Strukturaktoren ($F_0 \geq 3.92 \sigma$) | 2522 | 3529 | 3834 |
| <i>R</i> | 0.048 | 0.082 | 0.084 |
| <i>R_w</i> | 0.047 | 0.077 | 0.094 |

^a Messtemperatur -20°C .

TABELLE 2
 ATOMKOORDINATEN VON $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{C}(\text{OMe})\text{SiPh}_3$ (I) UND $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ (II)

| Atom | I | | | II, Molekül 1 | | | II, Molekül 2 | | |
|--------|-----------|------------|------------|---------------|-----------|-----------|---------------|-----------|-----------|
| | x/a | y/b | z/c | x/a | y/b | z/c | x/a | y/b | z/c |
| Re(1) | 0.2099(1) | 0.17378(2) | 0.40735(6) | 0.5183(1) | 0.6554(2) | 0.4290(2) | 0.69326(9) | 0.5528(2) | 0.3288(2) |
| Re(2) | 0.4928(1) | 0.21983(2) | 0.39295(6) | 0.463 | 0.4348(2) | 0.389 | 0.74823(8) | 0.4316(2) | 0.3216(2) |
| C(1) | 0.260(2) | 0.1017(6) | 0.394(1) | 0.497(2) | 0.742(4) | 0.326(3) | 0.708(1) | 0.743(4) | 0.234(2) |
| O(1) | 0.360(2) | 0.0693(4) | 0.4691(9) | 0.515(1) | 0.722(3) | 0.267(2) | 0.691(1) | 0.710(3) | 0.166(2) |
| C(101) | 0.458(3) | 0.0775(7) | 0.596(2) | 0.514(3) | 0.744(9) | 0.195(5) | 0.692(2) | 0.747(6) | 0.098(4) |
| C(102) | — | — | — | 0.553(3) | 0.744(7) | 0.164(4) | 0.648(2) | 0.766(7) | 0.046(4) |
| C(2) | 0.051(2) | 0.1875(5) | 0.233(2) | 0.472(2) | 0.704(5) | 0.482(3) | 0.734(2) | 0.693(6) | 0.406(3) |
| O(2) | -0.030(2) | 0.2018(4) | 0.144(1) | 0.445(1) | 0.726(3) | 0.517(2) | 0.763(1) | 0.728(3) | 0.462(2) |
| C(3) | 0.022(4) | 0.1522(7) | 0.417(2) | 0.555(2) | 0.769(6) | 0.463(4) | 0.656(2) | 0.776(5) | 0.341(3) |
| O(3) | -0.091(2) | 0.1427(5) | 0.420(1) | 0.571(1) | 0.867(4) | 0.492(2) | 0.631(1) | 0.861(4) | 0.343(2) |
| C(4) | 0.389(2) | 0.1778(6) | 0.579(2) | 0.558(2) | 0.569(5) | 0.383(3) | 0.676(2) | 0.568(5) | 0.412(3) |
| O(4) | 0.485(2) | 0.1850(4) | 0.673(1) | 0.579(1) | 0.510(3) | 0.351(2) | 0.626(1) | 0.508(4) | 0.215(2) |
| C(5) | 0.154(2) | 0.2431(6) | 0.413(2) | 0.535(2) | 0.565(6) | 0.525(3) | 0.676(2) | 0.568(5) | 0.412(3) |
| O(5) | 0.136(2) | 0.2828(5) | 0.426(1) | 0.548(1) | 0.512(4) | 0.578(2) | 0.663(1) | 0.509(4) | 0.458(2) |
| C(6) | 0.558(3) | 0.2607(7) | 0.527(2) | 0.416(2) | 0.558(5) | 0.362(3) | 0.789(1) | 0.554(4) | 0.326(2) |
| O(6) | 0.601(2) | 0.2827(5) | 0.610(1) | 0.389(1) | 0.621(3) | 0.351(2) | 0.818(1) | 0.616(4) | 0.328(2) |
| C(7) | 0.319(3) | 0.2678(6) | 0.287(2) | 0.473(2) | 0.454(5) | 0.289(3) | 0.731(2) | 0.455(5) | 0.210(3) |

| | | | | | | | | | |
|-------|-----------|------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| C(8) | 0.407(3) | 0.1786(7) | 0.251(2) | 0.508(2) | 0.351(6) | 0.411(3) | 0.670(1) | 0.331(4) | 0.319(2) |
| O(8) | 0.357(2) | 0.1568(6) | 0.169(1) | 0.537(2) | 0.283(4) | 0.446(3) | 0.668(2) | 0.272(4) | 0.323(2) |
| C(9) | 0.649(3) | 0.166(1) | 0.507(2) | 0.453(2) | 0.433(5) | 0.490(3) | 0.757(2) | 0.432(6) | 0.415(3) |
| O(9) | 0.732(2) | 0.1376(6) | 0.567(1) | 0.443(1) | 0.435(4) | 0.554(2) | 0.766(1) | 0.431(3) | 0.497(2) |
| C(10) | 0.680(4) | 0.2459(7) | 0.388(2) | 0.425(2) | 0.297(4) | 0.359(3) | 0.782(2) | 0.311(2) | 0.316(4) |
| O(10) | 0.791(2) | 0.2579(6) | 0.386(1) | 0.399(2) | 0.225(4) | 0.333(3) | 0.806(1) | 0.216(4) | 0.306(2) |
| Si | 0.1526(7) | 0.0617(2) | 0.2564(3) | 0.4597(6) | 0.891(1) | 0.3107(7) | 0.7474(4) | 0.886(1) | 0.2427(7) |
| C(20) | 0.067(2) | 0.0082(6) | 0.283(1) | 0.411(1) | 0.858(4) | 0.233(2) | 0.795(1) | 0.855(4) | 0.197(2) |
| C(21) | -0.008(3) | -0.0295(7) | 0.194(2) | 0.407(2) | 0.745(4) | 0.189(3) | 0.799(2) | 0.745(4) | 0.153(2) |
| C(22) | -0.082(3) | -0.0713(7) | 0.205(2) | 0.371(2) | 0.722(5) | 0.138(3) | 0.836(2) | 0.722(5) | 0.128(3) |
| C(23) | -0.088(3) | -0.0782(7) | 0.292(2) | 0.341(2) | 0.810(6) | 0.132(3) | 0.868(2) | 0.809(6) | 0.140(3) |
| C(24) | -0.012(3) | -0.0450(8) | 0.386(2) | 0.342(1) | 0.916(4) | 0.175(3) | 0.865(1) | 0.911(4) | 0.182(3) |
| C(25) | 0.065(3) | 0.0092(7) | 0.376(2) | 0.379(2) | 0.940(5) | 0.223(3) | 0.829(1) | 0.932(4) | 0.206(2) |
| C(30) | -0.045(2) | 0.896(6) | 0.121(1) | 0.445(1) | 0.935(5) | 0.397(2) | 0.760(2) | 0.937(6) | 0.388(2) |
| C(31) | -0.052(2) | 0.1036(6) | 0.026(1P) | 0.398(1) | 0.925(4) | 0.401(2) | 0.798(2) | 0.930(6) | 0.380(3) |
| C(32) | -0.203(3) | 0.1215(7) | -0.068(2) | 0.387(2) | 0.970(5) | 0.473(3) | 0.820(2) | 0.965(6) | 0.465(4) |
| C(33) | -0.347(3) | 0.1247(7) | -0.070(2) | 0.416(2) | 1.031(6) | 0.526(3) | 0.791(3) | 1.035(7) | 0.484(4) |
| C(34) | -0.356(3) | 0.1114(6) | 0.017(2) | 0.455(2) | 1.059(5) | 0.518(3) | 0.752(2) | 1.064(6) | 0.458(3) |
| C(35) | -0.196(3) | 0.0946(6) | 0.114(2) | 0.466(2) | 1.011(6) | 0.445(4) | 0.739(1) | 1.011(4) | 0.374(2) |
| C(40) | 0.321(2) | 0.0461(6) | 0.234(1) | 0.492(2) | 1.011(4) | 0.279(3) | 0.716(2) | 1.004(6) | 0.192(3) |
| C(41) | 0.272(3) | 0.0198(6) | 0.134(2) | 0.534(2) | 1.030(6) | 0.308(3) | 0.671(2) | 1.023(4) | 0.190(3) |
| C(42) | 0.394(3) | 0.0041(7) | 0.114(2) | 0.563(2) | 1.120(5) | 0.291(3) | 0.647(2) | 1.108(6) | 0.150(3) |
| C(43) | 0.566(3) | 0.0166(7) | 0.191(2) | 0.544(2) | 1.197(5) | 0.237(3) | 0.665(2) | 1.187(6) | 0.116(3) |
| C(44) | 0.625(3) | 0.0408(6) | 0.295(2) | 0.500(2) | 1.192(5) | 0.194(3) | 0.705(2) | 1.185(6) | 0.106(3) |
| C(45) | 0.505(3) | 0.0545(6) | 0.315(1) | 0.477(2) | 1.081(5) | 0.218(3) | 0.730(2) | 1.088(6) | 0.141(3) |

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN VON $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3]_2$ (III)

| Atom | x/a | y/b | z/c | Atom | x/a | y/b | z/c |
|--------|-----------|-----------|-----------|--------|------------|-----------|-----------|
| Re(1) | 0.2601(1) | 0.2536(2) | 0.1111(1) | Re(2) | 0.1 | 0.0672(1) | 0.1 |
| C(1) | 0.306(2) | 0.157(3) | 0.019(2) | C(10) | 0.003(2) | -0.041(3) | 0.092(2) |
| O(1) | 0.269(1) | 0.202(2) | -0.050(1) | O(10) | -0.029(2) | -0.166(3) | 0.127(2) |
| C(101) | 0.292(2) | 0.160(5) | -0.128(2) | C(103) | 0.026(3) | -0.225(5) | 0.191(3) |
| C(102) | 0.249(3) | 0.267(4) | -0.182(2) | C(104) | -0.022(3) | -0.344(6) | 0.224(2) |
| C(2) | 0.308(2) | 0.103(4) | 0.192(2) | C(6) | 0.102(3) | 0.089(4) | -0.012(3) |
| O(2) | 0.329(2) | 0.026(3) | 0.238(1) | O(6) | 0.104(2) | 0.104(3) | -0.076(2) |
| C(3) | 0.343(3) | 0.387(4) | 0.124(2) | C(7) | 0.044(1) | 0.335(5) | 0.099(2) |
| O(3) | 0.415(2) | 0.425(4) | 0.146(2) | O(7) | 0.001(3) | 0.351(6) | 0.103(2) |
| C(4) | 0.201(3) | 0.393(4) | 0.031(3) | C(8) | 0.124(2) | 0.068(5) | 0.214(2) |
| O(4) | 0.163(2) | 0.472(3) | -0.007(1) | O(8) | 0.142(2) | 0.071(3) | 0.280(2) |
| C(5) | 0.209(1) | 0.360(4) | 0.193(2) | C(9) | 0.167(1) | -0.105(4) | 0.104(2) |
| O(5) | 0.178(2) | 0.421(3) | 0.235(2) | O(9) | 0.217(2) | -0.205(3) | 0.107(2) |
| Si(1) | 0.4073(6) | 0.041(1) | 0.0201(6) | Si(2) | -0.0973(7) | -0.018(1) | 0.0062(6) |
| C(10) | 0.440(2) | -0.036(3) | 0.117(2) | C(40) | -0.066(2) | -0.108(5) | -0.081(2) |
| C(11) | 0.501(3) | 0.056(4) | 0.165(2) | C(41) | -0.005(2) | -0.217(4) | -0.074(2) |
| C(12) | 0.536(3) | -0.002(5) | 0.242(2) | C(42) | 0.019(3) | -0.287(5) | -0.137(3) |
| C(13) | 0.513(3) | -0.147(6) | 0.262(3) | C(43) | -0.012(4) | -0.264(6) | -0.201(4) |
| C(14) | 0.461(3) | -0.228(5) | 0.207(2) | C(44) | -0.067(4) | -0.159(7) | -0.213(4) |
| C(15) | 0.433(2) | -0.182(4) | 0.137(2) | C(45) | -0.101(3) | -0.088(6) | -0.152(3) |
| C(20) | 0.392(2) | -0.114(3) | -0.050(2) | C(50) | -0.117(2) | 0.191(4) | -0.007(2) |
| C(21) | 0.324(2) | -0.208(4) | -0.050(2) | C(51) | -0.160(2) | 0.256(4) | 0.039(2) |
| C(22) | 0.316(3) | -0.330(5) | -0.101(2) | C(52) | -0.161(3) | 0.403(5) | 0.032(3) |
| C(23) | 0.371(2) | -0.361(4) | -0.154(2) | C(53) | -0.140(3) | 0.475(5) | -0.029(3) |
| C(24) | 0.436(2) | -0.265(4) | -0.151(2) | C(54) | -0.103(3) | 0.412(6) | -0.079(3) |
| C(25) | 0.449(2) | -0.148(4) | -0.102(2) | C(55) | -0.084(3) | 0.258(5) | -0.068(3) |
| C(30) | 0.488(2) | 0.178(4) | -0.007(2) | C(60) | -0.198(3) | -0.104(5) | 0.034(2) |
| C(31) | 0.469(2) | 0.323(4) | -0.028(2) | C(61) | -0.252(3) | -0.171(5) | -0.037(2) |
| C(32) | 0.531(3) | 0.411(5) | -0.042(2) | C(62) | -0.322(4) | -0.229(6) | -0.012(3) |
| C(33) | 0.608(3) | 0.365(5) | -0.043(2) | C(63) | -0.338(4) | -0.233(6) | 0.052(3) |
| C(34) | 0.633(3) | 0.214(5) | -0.018(2) | C(64) | -0.290(3) | -0.179(6) | 0.114(3) |
| C(35) | 0.572(2) | 0.129(4) | -0.002(2) | C(65) | -0.213(2) | -0.102(4) | 0.103(2) |

Stammverbindung $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ [6]: auf Lücke-Stellung der Liganden an Re(1) und Re(2) und Bindungswinkel Re—Re—C(CO), die in Mittel kleiner als 90° sind (s. Tab. 4 und 5). Im Gegensatz dazu sind, wohl aus sterischen Gründen, die Winkel Re—Re—C(Carben) der *cis*-ständigen Carben-Liganden deutlich grösser als 90° . Im folgenden sollen ausschliesslich die Bindungsparameter der Carben-Liganden ausführlicher diskutiert werden.

cis-Re₂(CO)₉C(OMe)SiPh₃ (I) und cis-Re₂(CO)₉C(OEt)SiPh₃ (II)

Abstände und Winkel in den beiden unabhängigen Molekülen von II unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander (s. Tab. 4). Man kann daher davon ausgehen, dass die Genauigkeit dieser Parameter grösser ist als durch die Standardabweichungen wiedergegeben wird. Im folgenden werden die Mittelwerte aus beiden Molekülen verwendet.

Nach theoretischen Überlegungen [2] sollte in Komplexen *cis*-(CO)₄CrLL' mit Liganden L, die single-faced Acceptor-Charakter besitzen, und mit Liganden L', die schwächere π -Acceptoren als CO sind, das Acceptor-Orbital an L in der Ebene CrLL' liegen. Diese Vorhersage trifft bei I sehr gut, bei II annä-

TABELLE 4

VERGLEICH VON STRUKTURPARAMETERN IN $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{C}(\text{OMe})\text{SiPh}_3$ (I) UND $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ (II). EINANDER ENTSPRECHENDE WERTE DER UNABHÄNGIGEN MOLEKÜLE VON II STEHEN UNTEREINANDER

| | I | II |
|--|----------|----------------------|
| <i>Abstände (in pm)</i> | | |
| Re(1)—Re(2) | 305.2(1) | 305.0(3) 305.2(4) |
| Re(1)—C(1) | 209(2) | 208(5) 210(4) |
| C(1)—O(1) | 129(2) | 131(6) 131(6) |
| C(1)—Si | 193(2) | 204(5) 203(5) |
| <i>Winkel (in Grad)</i> | | |
| Re(2)—Re(1)—C(1) | 98.1(8) | 94(1) 98(1) |
| Re(2)—Re(1)—C _{CO} (Mittel) | 84 | 83 84 |
| Re(1)—Re(2)—C _{CO} (Mittel) | 87 | 85 85 |
| Re(1)—C(1)—O(1) | 133(1) | 120(3) 120(3) |
| Re(1)—C(1)—Si | 129(1) | 126(2) 123(2) |
| Si—C(1)—O(1) | 98(1) | 112(3) 117(3) |
| C(1)—O(1)—C(101) | 123(2) | 144(5) 136(5) |
| <i>Torsionswinkel</i> | | |
| Zwischen Carben-Ebene und Koordinationsebene C(1), C(2), C(4), C(5) an Re(1) | 3° | 13° 12° |
| Zwischen Koordinationsebenen an Re(1) und Re(2) (Mittelwerte) | 43°/48° | 50°/39° 49°/42° |

TABELLE 5

AUSGEWÄHLTE STRUKTURPARAMETER IN $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3]_2$ (III). EINANDER ENTSPRECHENDE WERTE DER BEIDEN CARBEN-EINHEITEN SIND EINANDER GEGENÜBERGESTELLT

| | | | | | |
|--|---------|--------------------------------------|----------|-------------|--------|
| <i>Abstände (in pm)</i> | | | | | |
| Re(1)—C(1) | 208(3) | Re(1)—Re(2) | 309.1(2) | Re(2)—C(10) | 185(3) |
| C(1)—O(1) | 133(4) | | | C(10)—O(10) | 142(4) |
| C(1)—Si(1) | 195(3) | | | C(10)—Si(2) | 205(3) |
| <i>Winkel (in Grad)</i> | | | | | |
| C(1)—Re(1)—Re(2) | 96.9(8) | C(10)—Re(2)—Re(1) | | 178.7(9) | |
| Re(2)—Re(1)—C _{CO} (Mittel) | 86 | Re(1)—Re(2)—C _{CO} (Mittel) | | 83 | |
| Re(1)—C(1)—O(1) | 114(2) | Re(2)—C(10)—O(10) | | 139(2) | |
| Re(1)—C(1)—Si(1) | 129(2) | Re(2)—C(10)—Si(2) | | 125(2) | |
| Si(1)—C(1)—O(1) | 117(2) | Si(2)—C(10)—O(10) | | 96(2) | |
| C(1)—O(1)—C(101) | 126(3) | C(10)—O(10)—C(103) | | 114(3) | |
| <i>Torsionswinkel</i> | | | | | |
| Zwischen Carben-Ebene und Koordinationsebenen C(1), C(2), C(4), C(5) an Re(1) 22°; bzw. C(10), Re(1), C(6), C(8) an Re(2) 36° | | | | | |
| Zwischen Koordinationsebenen an Re(1) und Re(2) (Mittelwerte): 42°/48° | | | | | |

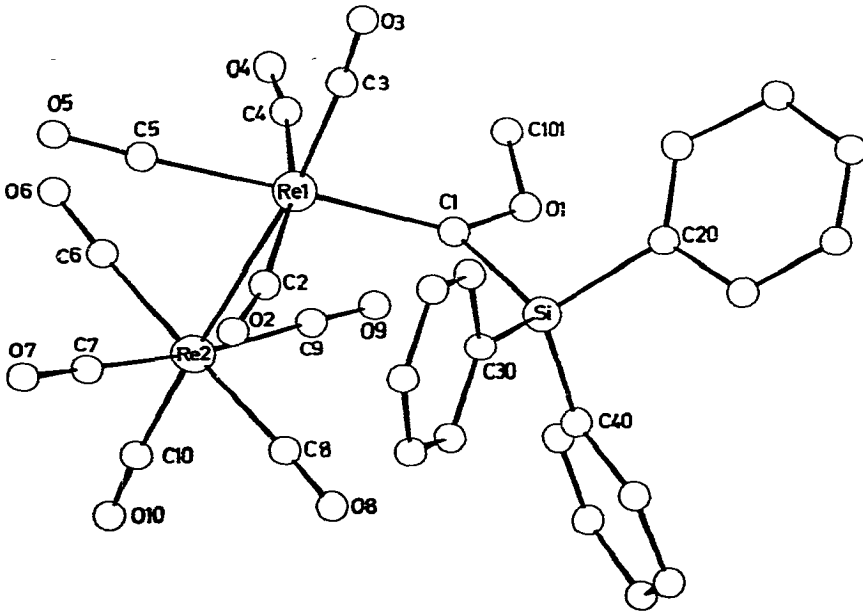


Fig. 1. $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{C}(\text{OMe})\text{SiPh}_3$ (I).

hernd zu: Die Winkel zwischen der jeweiligen Carben-Ebene (auf der das Acceptor-Orbital senkrecht steht) und der Ebene der zur Re—Re-Bindung equatorialen Liganden an Re(1) beträgt bei II 12° , bei I nur 3° .

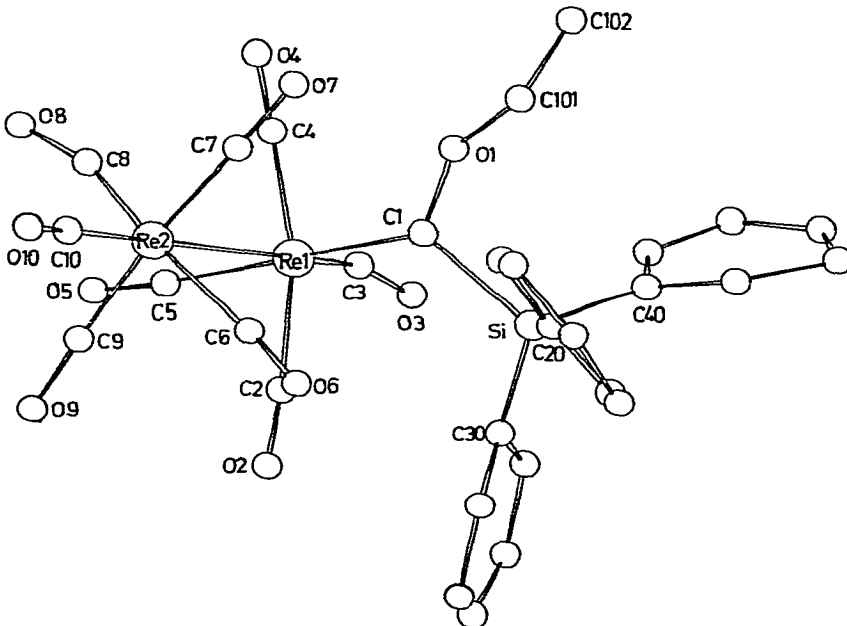


Fig. 2. $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ (II, Molekül 1; Molekül 2 unterscheidet sich nicht wesentlich davon).

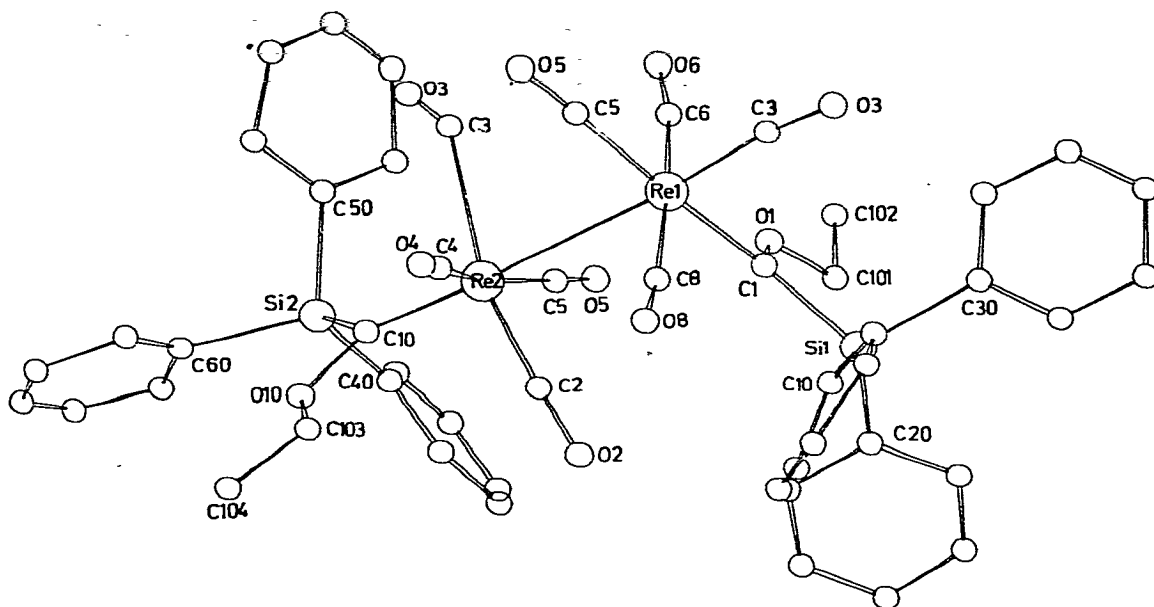


Fig. 3. $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3]_2$ (III).

Die $\text{Re}(1)\text{—Re}(2)\text{—}$, $\text{Re}(1)\text{—C}(1)$ (Carben)— und $\text{C}(1)\text{—O}(1)$ -Abstände in I und II sind gleich. Letztere liegen am unteren Ende des bei Alkoxy(alkyl- und aryl)-carben-Komplexen gefundenen Bindungslängen-Bereichs [1] und deuten auf einen beträchtlichen Doppelbindungsanteil in der jeweiligen $\text{C}(\text{Carben})\text{—O}$ -Bindung hin. Der gleiche $\text{Re}\text{—Carbenkohlenstoff}$ -Abstand wie bei I und II wurde bei $(\text{CO})_5\text{Mn}(\text{CO})_4\text{ReC}(\text{OMe})\text{Me}$ gefunden (209.4(7) pm) [7], ein kürzerer erwartungsgemäss bei $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{ReC}(\text{H})\text{SiPh}_3$ (192(2) pm) [8]. In einem dimeren Rhenium-Carben-Komplex mit einem zum Carben-Liganden *cis*-ständigen Gernyl-Rest [9] beträgt der $\text{Re}\text{—C}(\text{Carben})$ -Abstand 214(3) pm. Diese Vergleichswerte und die bei I und II gefundenen $\text{C}(1)\text{—O}(1)$ -Bindungslängen beweisen, dass der Metall—Carbenkohlenstoff-Bindungsgrad bei I und II zwar grösser als eins, aber auch deutlich kleiner als zwei ist. Die Bindung des Carben-Liganden an das Metall dürfte demnach ähnlich wie in Komplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{M}\text{—Carben}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) sein.

Durch die π -Bindungsanteile in den $\text{C}(1)\text{—O}(1)$ -Bindungen wird das Auftreten von *cis/trans*-Isomeren ermöglicht. Im Kristall findet man bei I Methyl- und Silyl-Rest *trans*-ständig, bei II Ethyl- und Silyl-Rest *cis*-ständig zueinander. Da in beiden Komplexen die $\text{Re}(1)\text{—C}(1)\text{—Si}$ -Winkel annähernd gleich sind und die rotamere Einstellung der Triphenylsilyl-Gruppe zum Rest des Moleküls gleich ist (eine Phenyl-Gruppe und der $\text{Re}_2(\text{CO})_9$ -Rest sind ungefähr eclipsed relativ $\text{Si}\text{—C}(1)$), kann man davon ausgehen, dass die Anordnung und gegenseitige Orientierung von $\text{Re}_2(\text{CO})_9$ - und SiPh_3 -Rest um den Carbenkohlenstoff von der Isomerie der Alkoxygruppe nicht oder nur wenig beeinflusst wird. Dagegen lässt sich die Grösse der beiden anderen, sich einander ergänzenden Winkel am Carbenkohlenstoff eindeutig mit der Stellung der Alkoxygruppe korrelieren. *Trans*-Stellung zum Silyl-Rest führt in I wohl wegen sterischer Wechselwirkung

der Alkylgruppe mit den übrigen Liganden an Re(1) zu einer deutlichen Aufweitung von Re(1)—C(1)—O(1) (bzw. zu einer Verkleinerung von Si—C(1)—O(1)) verglichen mit II, in dem die Alkyl- und Silyl-Gruppe *cis*-ständig zueinander sind. Der Vergleich mit L(CO)₄MC(OAlkyl)R-Komplexen (M = Cr, Mo, W, Mn, Re; Alkyl = Et, Me) zeigt, dass die in I und II gefundenen Winkel durchaus typisch für die beiden Konfigurationen in solchen oktaedrischen Komplexen sind: In vier anderen Komplexen mit *cis*-Stellung der Reste Alkyl und R werden M—C—(Carben)—O-Bindungswinkel von 117—119° gefunden [7,10—12] (in II 120°), in acht anderen Komplexen mit *trans*-Stellung der beiden Reste 126—134° [13—18] (in I 133°).

Das Auftreten beider Konfigurationen bei Kristallstrukturen beweist, dass (zumindest bei nicht zu sperrigen Alkyl-Resten) der Energieunterschied zwischen beiden nicht gross ist (wohl aber die Rotations-Barriere! vgl. [4]). Es wird daher im Einzelfall vom Kristallgitter abhängen, ob *cis*- oder *trans*-Konfiguration beobachtet wird. Dass die grösseren Bindungswinkel bei *trans*-Konfiguration durch sterische Wechselwirkung mit den übrigen Liganden am Metall hervorgerufen werden lässt sich durch Vergleich mit anderen Komplexen zeigen: (1) In Dialkylaminocarbon-Komplexen (CO)₅CrC(NR'₂)R (R' = Me, Et), in denen am Stickstoffatom sowohl ein *cis*- als auch ein *trans*-ständiger Substituent vorhanden ist, betragen in zehn Beispielen die M—C(Carben)—N-Bindungswinkel 128—136° [19—21], d.h. der *trans*-Substituent beeinflusst die Bindungswinkel. (2) In quadratisch planaren Alkoxycarbon-Komplexen L₃MC(OAlkyl)R (M = Pd, Pt), in denen die Carben-Ebene senkrecht zur Koordinationsebene des Metalls steht, sterische Behinderung der Alkoxygruppe allenfalls durch sperrige Substituenten an L (z.B. bei L = PR'₃) möglich ist, findet sich in fünf Beispielen ausschliesslich *trans*-Konfiguration von Alkyl-Gruppe und R. Die M—C(Carben)—O-Bindungswinkel betragen dort 121—128° [22—26]; sind also kleiner als bei entsprechenden oktaedrischen Komplexen.

Die unterschiedlichen C(1)—Si-Bindungslängen in I und II lassen sich nur schwer interpretieren. Da der einzige wesentliche Unterschied zwischen I und II in der Konfiguration der Alkoxygruppe liegt, ist man versucht, die Abstandsänderung damit in Zusammenhang zu bringen. Der Vergleich mit den beiden Carben-Liganden in III und mit denen in den Komplexen (CO)₅MC(OEt)SiPh₃ (M = Cr, Mo) [16] zeigt jedoch, dass dies nicht allgemein gültig sein kann. In I—III, in (CO)₅MC(OEt)SiPh₃ (M = Cr, Mo) und in Cp(CO)₂ReC(H)SiPh₃ [8] finden sich C(Carben)—Si-Abstände zwischen 191 und 205 pm, die möglicherweise sehr empfindlich auf sterische Veränderungen in der Carben-Ebene reagieren (die Komplexe (CO)₅MC(OEt)SiPh₃, [M = Cr, Mo] unterscheiden sich nur durch verschiedene M—C(Carben)-, und C(Carben)—Si-Abstände). Schwache Si···O-Wechselwirkungen lassen sich in manchen Komplexen nicht ausschliessen.

cis, trans-Re₂(CO)₈[C(OEt)SiPh₃]₂ (III)

Im *cis*-gebundenen Carben-Liganden von III (C(Carben) = C(1) an Re(1)) sind Abstände (ausser C(1)—Si, siehe oben), Bindungswinkel, Konfiguration der Ethoxygruppe und rotamere Einstellung des SiPh₃-Restes gut mit den entsprechenden Werten in II vergleichbar. Lediglich der Torsionswinkel zwischen der Carben-Ebene und der zur Re(1)—Re(2)-Achse senkrechten Oktaeder-Ebene

an Re(1) ist auf 22° vergrößert. Die Tatsache, dass an Re(2) auch ein Carben-Ligand gebunden ist, hat also keinen entscheidenden Einfluss auf die Bindung des *cis*-Carben-Liganden.

Der *trans*-Carben-Ligand ($C(\text{Carben}) = C(10)$) an Re(2) unterscheidet sich vom *cis*-ständigen an Re(1) durch einen selbst bei den hohen Standardabweichungen deutlich kürzeren Re—C(Carben)-Abstand und einen längeren C(Carben)—O-Abstand. Tatsächlich ist für C(10)—O(10) mit 142 pm Bindungslänge kaum mehr π -Bindungsanteil zu erwarten (vgl. ähnlich lange C("Carben")—O-Abstände in den vinyl-artigen Komplexen $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{OMe})\text{C}(\text{Me})\text{PMe}_3$ [27] und $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OSiMe}_3)\text{CHPMe}_3$ [28]). Wie sich in $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}$) anhand der M—C(CO)-Bindungslängen feststellen lässt [6], ist die Rückbindung zu den zum zweiten Metallatom *trans*-ständigen CO-Liganden sehr hoch. Entsprechend ist auch in III der Re—C(Carben)-Bindungsgrad im *trans*-Carben-Liganden wesentlich höher als der im *cis*-Carben-Liganden, was in den Bindungslängen zum Ausdruck kommt. Ähnlich wie in π -Aromat-substituierten Carben-Komplexen [1] kann in III der *trans*-Carbenkohlenstoff allein oder zumindest weitestgehend durch das Metallkomplex-Fragment elektronisch stabilisiert werden. Eine hohe π -Bindungsbeteiligung der Alkoxygruppe ist also nicht notwendig. Der sehr kurze Re(2)—C(10)-Abstand von 185 pm lässt vermuten, dass die π -Donorwirkung des Metallcarbonyl-Fragments gegenüber dem *trans*-Carben-Liganden noch wirkungsvoller ist als in $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReCHSiMe}_3$, bei dem für die Re—C(Carben)-Bindungslänge 192 pm gefunden wurden.

In III sind also zwei Ethoxy(triphenylsilyl)carben-Liganden in unterschiedlicher Weise an je ein Re-Atom gebunden. In der *trans*-Position relativ zur Re—Re-Achse erweist sich das Metallkomplex-Fragment als stärkerer π -Donor als in der *cis*-Position. Umgekehrt wirken sich aber auch die Acceptoreigenschaften des *trans*-Carben-Liganden auf das Metallkomplexfragment aus: Der Re(1)—Re(2)-Abstand in III (309.1 pm) ist deutlich länger als in I oder II (305.2 pm).

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 U. Schubert, J. Organometal. Chem., 185 (1980) 373, zit. Lit.
- 2 U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B.E.R. Schilling, H. Fischer und A. Motsch, Chem. Ber., 114 (1981) 3349.
- 3 U. Schubert, K. Ackermann, N.H. Tran Huy und W. Röhl, J. Organometal. Chem., 232 (1982) 163.
- 4 (a) E. Moser und E.O. Fischer, J. Organometal. Chem., 13 (1968) 209; (b) C.G. Kreiter und E.O. Fischer, Angew. Chem., 81 (1969) 780; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 8 (1969) 761.
- 5 (a) E.O. Fischer und P. Rustemeyer, J. Organometal. Chem., 225 (1982) 265; (b) E.O. Fischer und P. Rustemeyer, Z. Naturf., im Druck.
- 6 (a) L.F. Dahl und R.E. Rundle, Acta Cryst., 16 (1963) 419; (b) M.F. Bailey und L.F. Dahl, Inorg. Chem., 4 (1965) 1140.
- 7 C.P. Casey, C.R. Cyr, R.L. Anderson und D.F. Marten, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 3053.
- 8 E.O. Fischer, P. Rustemeyer und D. Neugebauer, Z. Naturforsch. B. 35 (1980) 1083.
- 9 M.J. Webb, M.J. Bennett, L.Y.Y. Chan und W.A.G. Graham, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 5931.

- 10 O.S. Mills und A.D. Redhouse, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1274.
- 11 G. Huttner und D. Regler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1230.
- 12 G. Huttner und H. Lorenz, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1864.
- 13 O.S. Mills und A.D. Redhouse, *J. Chem. Soc., A* (1968) 542.
- 14 E.O. Fischer, F.J. Gammel, J.O. Besenhard, A. Frank und D. Neugebauer, *J. Organometal. Chem.*, 191 (1980) 261.
- 15 J.-C. Daran und Y. Jeannin, *Acta Cryst.*, B 36 (1980) 1392.
- 16 E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3467.
- 17 C.J. Krüger, J. Coetzer, H.G. Raubenheimer und S. Lotz, *J. Organometal Chem.*, 142 (1977) 249.
- 18 G. Huttner und B. Krieg, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 67.
- 19 E.O. Fischer, R.B.A. Pardy und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 181 (1979) 37, zit. Lit.
- 20 E.O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, H. Fischer, U. Schubert und B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3209.
- 21 H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3412.
- 22 P. Domiano, A. Musatti, M. Nardelli, G. Predieri, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 2165.
- 23 R.F. Stepaniak und N.C. Payne, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 213.
- 24 E.M. Badley, K.W. Muir und G.A. Sim, *J. Chem. Soc. Dalton* (1976) 1930.
- 25 G.K. Anderson, R.J. Cross, L. Manojlović-Muir, K.W. Muir und R.A. Wales, *J. Chem. Soc. Dalton* (1979) 684.
- 26 P. Braunstein, E. Keller und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 165 (1979) 233.
- 27 (a) W. Malisch, H. Blau und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 1065; 93 (1981) 134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 1020; 20 (1981) 216; (b) W. Malisch, H. Blau, und U. Schubert, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 28 W. Malisch, H. Blau, S. Voran und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.