

ÜBERGANGSMETALL—CARBIN—KOMPLEXE

LXIV *. VON EQUATORIALEN, ZWEIKERNIGEN SILYLCARBEN-KOMPLEXEN DES RHENIUMS ÜBER EINEN NEUARTIGEN KATIONISCHEN SILYLCARBIN-KOMPLEX ZU AXIALEN CARBEN-KOMPLEXEN **

ERNST OTTO FISCHER * und PAUL RUSTEMEYER

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

(Eingegangen den 30. Juli 1981)

Summary

Decacarbonyldirhenium reacts with $\text{LiSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ to yield, on subsequent alkylation with FCH_3SO_3 or $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OBF}_4$, the equatorial nonacarbonyl[triphenylsilyl(alkoxy)carbene] dirhenium complexes *eq*-(CO)₉Re₂C(OR)Si(C₆H₅)₃ (Ia, R = CH₃; Ib, R = C₄H₈OCH₃; Ic, R = C₂H₅). Reactions of these compounds with Al₂Cl₆ or Al₂Br₆ produce novel binuclear, cationic silylcarbyne complexes, *ax*-[(CO)₉Re₂CSi(C₆H₅)₃]⁺AlX₄⁻ (IIa, X = Cl; IIb, X = Br). Treatment of these complexes with alcohols results in the formation of the axial nonacarbonyl-(carbene)dirhenium complexes *ax*-(CO)₉Re₂C(OR)Si(C₆H₅)₃ (IIIa, R = CH₃; IIIb, R = C₂H₅). The isomeric carbene complexes Ia and IIIa react with dialkylamine affording the isomeric aminocarbene complexes *eq*-(CO)₉Re₂C[N(CH₃)₂]-Si(C₆H₅)₃ (V) and *ax*-(CO)₉Re₂Cl(NR₂)Si(C₆H₅)₃ (IVa, R = CH₃; IVb, R = C₂H₅). Reaction conditions, properties and spectroscopic data of the new compounds are reported.

Zusammenfassung

Decacarbonyldirhenium reagiert mit $\text{LiSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bei anschliessender Alkylierung mit FCH_3SO_3 oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OBF}_4$ zu den equatorialen Nonacarbonyl[triphenylsilyl(alkoxy)carben]dirhenium-Komplexen, *eq*-(CO)₉Re₂(OR)Si(C₆H₅)₃ (Ia, R = CH₃; Ib, R = C₄H₈OCH₃; Ic, R = C₂H₅). Die Reaktionen dieser Verbindungen mit Aluminiumhalogeniden führen zu den neuartigen, zweikernigen,

* LXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** In honor of Professor Henry Gilman for his many years of outstanding research and teaching in the field of organometallic chemistry.

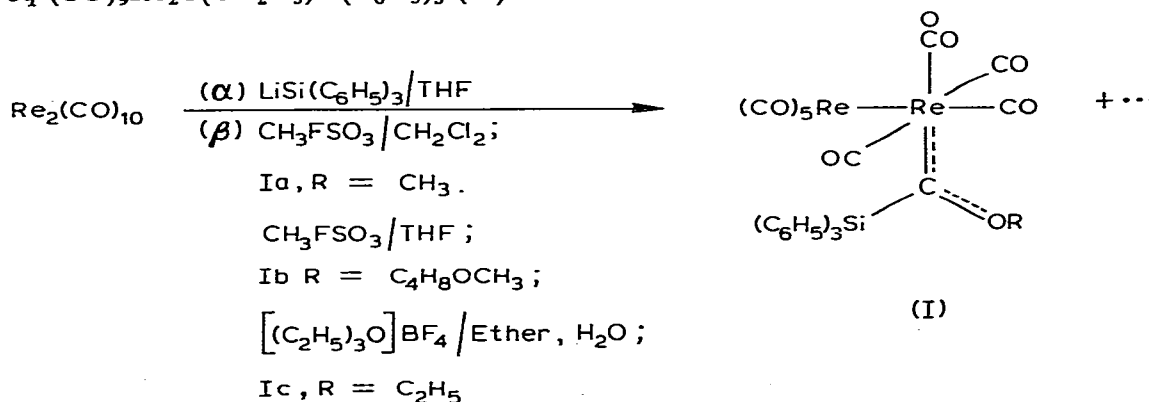
kationischen Silylcarbinokomplexen $ax-[(CO)_9Re_2CSi(C_6H_5)_3]^+ AlX_4^-$ (IIa, X = Cl; IIb, X = Br). Aus diesen lassen sich mit Alkoholen erstmals axiale Nonacarbonyl-carbendirheniumkomplexe $ax-(CO)_9Re_2C(OR)Si(C_6H_5)_3$ (IIIa, R = CH₃; IIIb, R = C₂H₅) herstellen. Bei der Aminolyse der isomeren Carbenkomplexe Ia und IIIa entstehen die isomeren Aminosilylcarbenkomplexe, $eq-(CO)_9Re_2C[N(CH_3)_2]Si(C_6H_5)_3$ (V) und $ax-(CO)_9Re_2C(NR_2)Si(C_6H_5)_3$ (IVa, R = CH₃; IVb, R = C₂H₅). Eigenschaften und Spektren der neuen Verbindungen werden beschrieben.

Einleitung

Aus $Re_2(CO)_{10}$ lassen sich, früheren Untersuchungen zufolge [2,3], mit Nucleophilen wie $C_6H_5^-$ oder CH_3^- bei anschliessender Alkylierung equatoriale Nonacarbonylcarbendirhenium-Komplexe synthetisieren. Im Falle des Phenylcarbens entsteht bei der Reaktion mit Aluminiumhalogeniden ein Methylin-verbürckter Dirheniumkomplex [4]. In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage, ob sich beim Angriff des sperrigen Triphenylsilylanions auf $Re_2(CO)_{10}$ bei anschliessender Alkylierung zumindest teilweise axiale Carbendirhenium-Komplexe bilden.

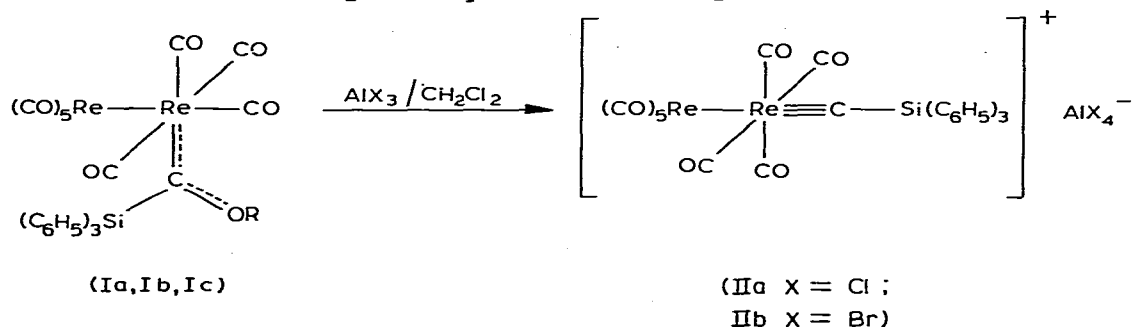
Präparative Ergebnisse

Decacarbonyldirhenium reagiert mit Triphenylsilyllithium bei anschliessender Alkylierung mit Fluorsulfonsäuremethylester oder Triethyloxoniumtetrafluoroborat zu den equatorialen Nonacarbonyl[triphenylsilyl(alkoxy)carben] dirheniumkomplexen (I). Mit FCH_3SO_3 entsteht in Methylenechlorid $eq-(CO)_9Re_2C(OCH_3)Si(C_6H_5)_3$ (Ia). Führt man die Reaktion in THF durch, so bildet sich wegen primärer Ringöffnung des THF durch den Fluorsulfonsäuremethylester $eq-(CO)_9Re_2C(OC_4H_8OCH_3)Si(C_6H_5)_3$ (Ib). Die präparativ etwas weniger aufwendige Alkylierung mit $[(C_2H_5)_3O]BF_4$ im Zweiphasensystem Ether/Wasser liefert $eq-(CO)_9Re_2C(OC_2H_5)Si(C_6H_5)_3$ (Ic).

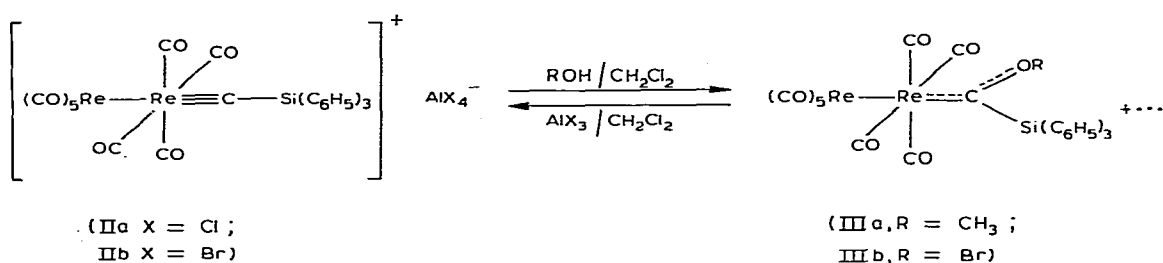


Die diamagnetischen Komplexe Ia–Ic bilden nach einer säulenchromatographischen Reinigung beim Umkristallisieren schöne orangefarbene, raumtemperaturbeständige Prismen, die in polaren Lösungsmitteln wie Ether und Methylenechlorid gut, in Pentan hingegen nur mässig löslich sind. Versetzt man eine

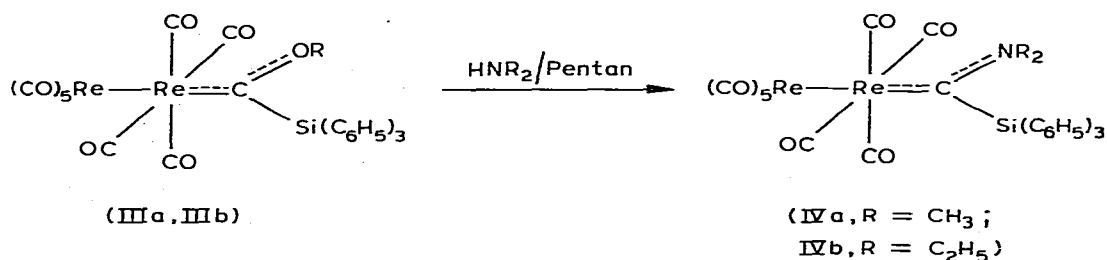
Lösung von Ia, Ib, oder Ic in Toluol oder Methylenchlorid bei -78°C mit frisch sublimiertem Aluminiumchlorid oder -bromid, so verfärbt sich das Reaktionsgemisch allmählich dunkelrot. Die hierbei entstehenden Nonacarbonyl[triphenylsilylcarbin]dirhenium-tetrahaloaluminatate (II) lassen sich als karminrote, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristallpulver ausfällen.

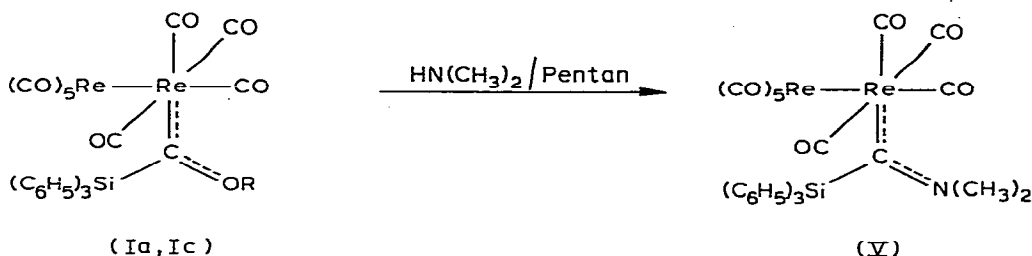


Die kationischen Komplexen-salze IIa und IIb lösen sich gut in CH_2Cl_2 oder $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$; in Pentan sind sie unlöslich. Mit Ether oder THF tritt augenblicklich auch bei -78°C Abreaktion zu orangegelben Produkten ein. Lässt man auf eine Lösung von IIa oder IIb in CH_2Cl_2 bei -78°C einen Überschuss an Alkoholen einwirken, so erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung und anschliessendem Umkristallisieren die *ax*-Nonacarbonyl[triphenylsilyl(alkoxy)carben]dirhenium-Komplexe (IIIa, IIIb) als orangerote Kristalle.



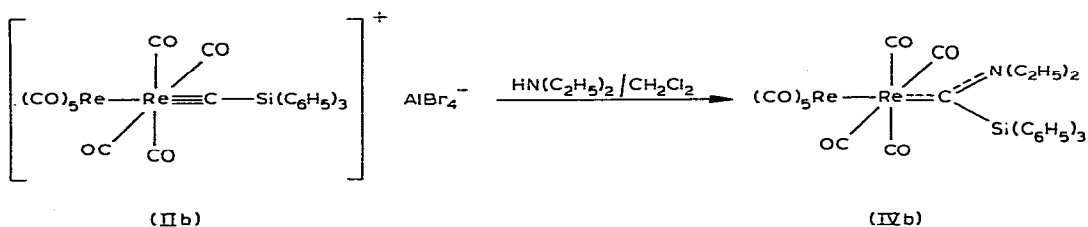
Die axialen Carbenkomplexe IIIa und IIIb zeigen ein zu den isomeren equatorialen Carbenkomplexen Ia und Ic analoges Löslichkeitsverhalten. IIIa und IIIb reagieren bereitwilliger als die equatorialen Komplexe Ia–Ic zu den kationischen Carbinkomplexen IIa, IIb zurück, wenn man sie in Methylenchlorid löst, und bei -78°C mit Aluminiumchlorid oder -bromid versetzt. Auch mit Dialkylaminen gehen die axialen Komplexe IIIa und IIIb wesentlich schneller eine Aminolysereaktion ein, als die equatorialen Carbenkomplexe I.





Die gelben, diamagnetischen axialen (IVa, R = CH₃; IVb, R = C₂H₅) oder equatorialen (V, R = CH₃) Nonacarbonyl[triphenylsilyl(dialkylamino)carben]-dirhenium-Komplexe sind in Pentan nur mässig, in Ether oder Methylenchlorid jedoch gut löslich.

Die Umsetzung des kationischen Carbinkomplexes IIb mit Diethylamin in CH₂Cl₂ bei -50°C führte ebenfalls zum axialen Silylaminocarbenkomplex IVb:



Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Die Infrarotspektren der Verbindungen I bis V zeigen im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen den für Nonacarbonyldirhenium-Komplexe zu erwartenden Bandenreichtum (Tabelle 1). Zur Frage, ob aus dem Bandenmuster von Nonacarbonyldirhenium-Komplexen abzulesen ist, ob der Ligand in axialer oder equatorialer Stellung bezüglich der Re—Re-Bindung gebunden ist, wurden bereits gruppentheoretische Betrachtungen angestellt [5,6]. So sollten bei einer formalen Trennung des Nonacarbonylgerüsts in einen Pentacarbonyl- und

TABELLE 1

IR-SPEKTREN DER *eq*- UND *ax*-(CO)₉Re₂L-KOMPLEXE I—V IM BEREICH DER $\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN

| L | Banden | Lösungsmittel |
|----------|--|--|
| Ia | <i>eq</i> = C(OCH ₃)Si(C ₆ H ₅) ₃ | 2104w, 2045m, 2018vs, 1972s, 1960s, 1946s Pentan |
| Ib | <i>eq</i> = C(OC ₄ H ₈ OCH ₃)Si(C ₆ H ₅) ₃ | 2109w, 2053m, 2012vs, 1976s, 1964s, 1949s CH ₂ Cl ₂ |
| Ic | <i>eq</i> = C(OC ₂ H ₅)Si(C ₆ H ₅) ₃ | 2105w, 2045m, 2000vs, 1972s, 1960s, 1945s Pentan |
| IIa, IIb | <i>ax</i> ≡ [CSi(C ₆ H ₅) ₃] ⁺ AlX ₄ ⁻ | 2150w, 2076m, 2079vs, 2016vs CH ₂ Cl ₂ |
| IIIa | <i>ax</i> = C(OCH ₃)Si(C ₆ H ₅) ₃ | 2114w, 2040m, 2004vs, 1976s, 1956m, 1941m Pentan |
| IIIb | <i>ax</i> = C(OC ₂ H ₅)Si(C ₆ H ₅) ₃ | 2109w, 2036m, 2000vs, 1972s, 1953w, 1941m Pentan |
| IVa | <i>ax</i> = C[N(CH ₃) ₂]Si(C ₆ H ₅) ₃ | 2105w, 2020w, 2000vs, 1968s, 1930m, 1925m Pentan |
| IVb | <i>ax</i> = C[N(C ₂ H ₅) ₂]Si(C ₆ H ₅) ₃ | 2110w, 2028w, 2004vs, 1972m, 1934m, 1926m Pentan |
| V | <i>eq</i> = C[N(CH ₃) ₂]Si(C ₆ H ₅) ₃ | 2096w, 2061m, 2012s, 1992vs, 1964s, 1953s CH ₂ Cl ₂ |

einen Tetracarbonylrest für axiale Komplexe fünf, und für equatoriale neun $\nu(\text{CO})$ -Banden gefunden werden. Leider hat es sich beispielsweise bei Nonacarbonylcarbendimangan-Komplexen gezeigt, dass diese einfache Betrachtungsweise nicht immer zuverlässige Aussagen über die Symmetrie von Komplexen zulässt, da manchmal die Aktivität einer Normalschwingung zu gering ist, oder sich verschiedene Absorptionen überdecken [7]. Ausserdem ist die Möglichkeit von Schwingungskopplungen über die Re—Re-Bindung zu berücksichtigen. Auch die jeweils sechs $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der *eq*- und *ax*-Carbenkomplexe I, III, IV und V gestatten keine eindeutigen Aussagen über die Komplexsymmetrien.

Beim kationischen Carbinkomplex II beweist die kurzweilige Verschiebung der Banden den kationischen Charakter dieses Komplexions. Die geringe Anzahl der Banden deutet auf eine hohe Symmetrie von II hin, allerdings sind die Absorptionen wegen des polaren Lösungsmittels sehr breit.

¹H-NMR-Spektren

Das ¹H-NMR-Spektrum des Carbinkomplex-Kations II zeigt für die Phenylprotonen ein Multiplett; zusätzlich findet sich bei den Alkoxy(triphenylsilyl)carben-Komplexen Ia und IIIa ein Singulett entsprechend der Methylgruppe bzw. bei Ic und IIIb ein Quartett und ein Triplett für die Ethoxygruppe (Tab. 2). Im ¹H-NMR-Spektrum der Dimethylamino(triphenylsilyl)carben-Komplexe IVa und V erhält man jeweils ein Multiplett für die aromatischen Protonen und zwei Singuletts für die *N*-Methylprotonen. Wie bereits bei Amino(silyl)carben-Komplexen des Cr, Mo und W beobachtet [8], fixiert die hohe Rotationsbarriere um die C_{Carben}—N-Bindung die beiden N—CH₃-Gruppen in verschiedener Umgebung entweder in *cis*- oder *trans*-Stellung zur Triphenylsilylgruppe und bedingt deshalb unterschiedliche ¹H-NMR-Signale. Diese Rotationsbarriere konnte bei IVa und V auch nicht beim Erhitzen in Toluol auf 130°C überwunden werden.

Ein unmittelbarer Hinweis auf die Position der Liganden im Koordinationspolyeder ist aus den ¹H-NMR-Spektren nicht abzulesen, doch findet man beim Vergleich der isomeren *eq*- und *ax*-Carbenkomplex-Paare Ia/IIIa, Ic/IIIb und IVa/V Unterschiede: Die Resonanzen der Alkylgruppen sind bei den axialen Carbenkomplexen Ia, Ic im Vergleich zu den equatorialen IIIa, IIIb um 0.2 bis 0.7 ppm nach tieferem Feld verschoben; und im Falle des axialen Aminocarbenkomplexes IVa ist die Aufspaltung der Alkylresonanzen mit 0.7 ppm wesentlich grösser als bei dem equatorialen Isomeren V mit 0.3 ppm.

Eine Diskussion dieser Effekte ist wegen der Überlagerung von elektronischen und sterischen Einflüssen nur schwer möglich; hierzu werden noch die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse an einem axialen Komplex abzuwarten sein.

¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe Ic, IIb und IIIb (Tabelle 3) bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen. Ein Vergleich der Resonanzen der Carben- und Carbin-Kohlenstoffatome zeigt, dass der Carbinkohlenstoff beim kationischen Komplex IIb etwas stärker entschirmt ist, wie es aufgrund der positiven Ladung von IIb auch zu erwarten ist [9]. Das Signal des equatorialen Carbenkohlenstoffatoms bei Ic ist im Vergleich zum axialen Carbenkohlenstoffatom von IIIb

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN DER eq- UND ax-(CO)₉Re₂L-KOMPLEXE I-V BEZOGEN AUF δ(Aceton-d₆): 2,10 ppm [A] ODER δ(CD₂Cl₂) 5,40 ppm [B]

| | L | δ(C ₆ H ₅) | δ(OR/NR ₂) | T (°C) | |
|----------|--|-----------------------------------|---|--------|-----|
| Ia | eq =C(OCH ₃)Si(C ₆ H ₅) ₃ | 7,66(m, 15) | 4,60(s, 3) | 20 | [A] |
| Ib | eq =C(OC ₄ H ₉ OCH ₃)Si(C ₆ H ₅) ₃ | 7,64(m, 15) | 4,71(t, 2), 3,23(t, 2), 2,91(s, 3), 1,51(m, 4) | 20 | [A] |
| Ic | eq =C(OC ₂ H ₅)Si(C ₆ H ₅) ₃ | 7,19(m, 15) | 4,50(g, 2), 1,68(t, 3) | 20 | [A] |
| IIa, IIb | ax ≡[CSi(C ₆ H ₅) ₃] ⁺ AlX ₄ ⁻ | 7,64(m) | | -40 | [B] |
| IIIa | ax =C(OCN ₃)Si(C ₆ H ₅) ₃ | 7,59(m, 15) | 4,9(s, 3) | 20 | [A] |
| IIIb | ax =C(OC ₂ H ₅)Si(C ₆ H ₅) ₃ | 7,43(m, 15) | 5,17(g, 2), 1,77(t, 3) | 20 | [A] |
| IVa | ax =C[N(CH ₃) ₂]Si(C ₆ H ₅) ₃ | 7,60(m, 15) | 4,10(s, 3), 3,11(s, 3) | 20 | [B] |
| IVb | ax =C[N(C ₂ H ₅) ₂]Si(C ₆ H ₅) ₃ | 7,43(m, 15) | 4,65(g, 2), 3,97 (g, 2), 1,88(t, 3), 1,13(t, 3) | 20 | [B] |
| V | eq =C[N(CH ₃) ₂]Si(C ₆ H ₅) ₃ | 7,40(m, 15) | 3,63(s, 3), 3,3(s, 3) | 20 | [B] |

TABELLE 3

^{13}C -NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE I_c, II_b UND III_b IN CD_2Cl_2 BEI -30°C . (Chemische Verschiebungen δ (ppm) relat. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$ ppm)

| Verbindung | $\delta(\text{C}_{\text{Carben}}/\text{C}_{\text{Carbin}})$ | $\delta(\text{CO})$ | $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ | $\delta(\text{OCH}_3)$ | $\delta(\text{OC}_2\text{H}_5)$ |
|------------------|---|---------------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| I _c | 377.04 | 195.76 ^a | 136.88 | | 84.58 |
| | | | 133.47 | | |
| | | | 130.79 | | |
| | | | 128.76 | | |
| II _b | 355.56 | 186.96 | 136.52 | | |
| | | 186.31 | 133.20 | | |
| | | 176.48 | 130.03 | | |
| | | | 125.67 | | |
| III _b | 345.82 | 198.98 | 137.10 | 71.96 | |
| | | | 133.20 | | |
| | | | 130.76 | | |
| | | | 128.65 | | |

^a Sehr breites, strukturiertes Signal.

um 32 ppm nach tieferem Feld verschoben. Dieser Befund zeigt deutlich, dass eine $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe in *trans*-Position zum Carbenliganden dort die Elektronendichte mehr erhöht als bei *cis*-Stellung der $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe.

Die unterschiedliche Entschirmung der verschiedenen Carbonylkohlenstoff-

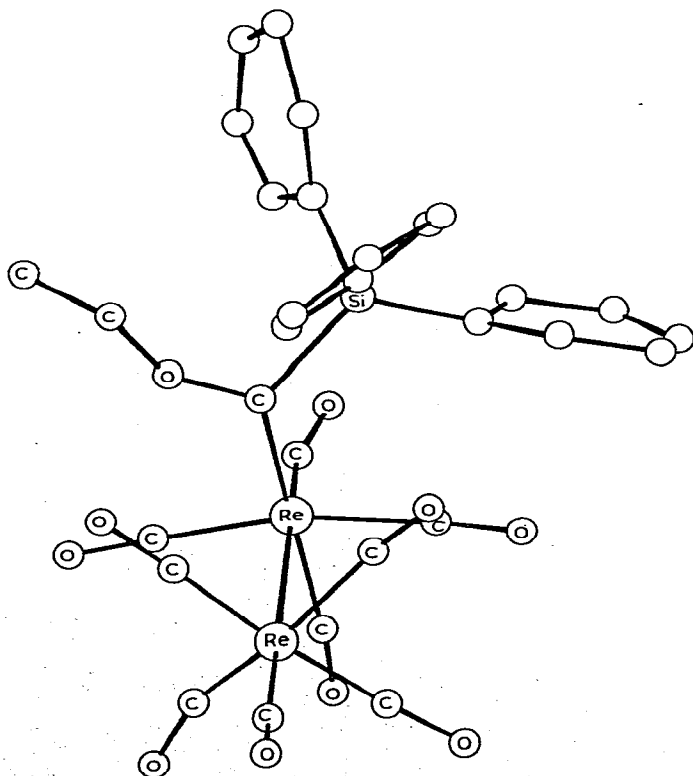


Fig. 1. Molekülgestalt von I_c.

atome hat eine Aufspaltung der C_{CO} -Resonanzen zur Folge; somit stellen die ^{13}C -NMR-Spektren eine wertvolle Hilfe zur Aufklärung der Komplexsymmetrie dar.

Beim equatorialen Carbenkomplex Ic findet sich im Bereich der C_{CO} -Signale wegen der vielen verschiedenartigen Carbonylliganden, aber auch wegen des Kernquadrupoleffektes der beiden Rheniumisotope ein breites, schwach strukturiertes Signal bei 195 ppm.

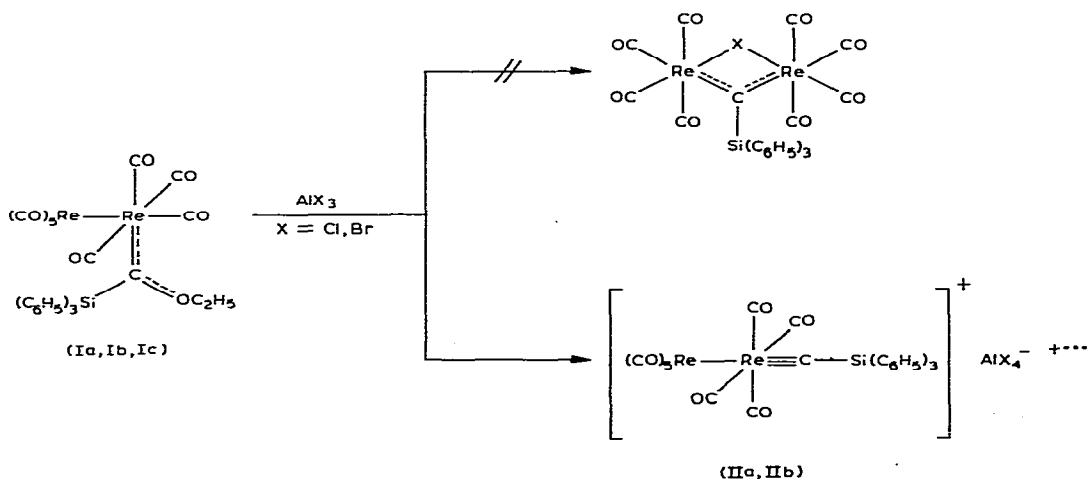
Der kationische Carbinkomplex II zeigt hingegen zwei gleich intensive Peaks, die wir jeweils vier equatorialen Carbonylgruppen zuordnen, sowie einen kleineren Peak bei etwas höherem Feld für den axialen CO-Liganden. Auch der axiale Carbenkomplex IIIc zeigt ein ähnliches Muster; hier fallen die beiden Peaks für die equatorialen CO-Gruppen zusammen.

Röntgenstrukturanalyse von Ic

Von dem equatorialen Nonacarbonyl[triphenylsilyl(ethoxy)carben]dirhenium-Komplex (Ic) wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (siehe Fig. 1). Die zugehörige Strukturbeschreibung und die Kristalldaten erscheinen demnächst gesondert.

Diskussion

Beim Angriff des sperrigen Triphenylsilylanions auf die Carbonylgruppen des $Re_2(CO)_{10}$ und bei anschließender Alkylierung wäre aus sterischen Gründen eher ein axialer als ein equatorialer Carbenkomplex als Reaktionsprodukt zu erwarten. Denn wegen der oktaedrischen Symmetrie um jedes Rheniumatom ist ein axialer Ligand zu nur vier Carbonylliganden benachbart, wohingegen bei den equatorialen Komplexen die Umgebung des Liganden aus drei Carbonylgruppen und dem sperrigen $Re(CO)_5$ -Rest besteht. Die Entstehung von axialen Komplexen konnte jedoch trotz mannigfaltiger Variationen der Reaktionsbedingungen experimentell nicht nachgewiesen werden. So wird der nucleophile Angriff des Triphenylsilylanions offenbar genauso wie bei den Nucleophilen CH_3^-



und $C_6H_5^-$ durch den elektronenärmeren Charakter der equatorialen Carbonylkohlenstoffatome gesteuert [3,7].

Bei der Reaktion der equatorialen Carbenkomplexe mit Elektrophilen erfolgte die Bildung eines axialen kationischen Silylcarbinokomplexes; ein nach den bisherigen Erfahrungen zu erwartender Methylidinverbrückter Komplex [4] konnte nicht erhalten werden.

Die Zusammensetzung der extrem feuchtigkeits- und luftempfindlichen Komplexsalze IIa und IIb konnte elementaranalytisch gesichert werden. Der kationische Charakter von II ergibt sich aus der kurzwelligen Verschiebung der $\nu(CO)$ -Banden im IR-Spektrum und der Tieffeldverschiebung des C_{Carbin} -Signals im ^{13}C -NMR-Spektrum. Als wichtigstes Indiz für die axiale Stellung des Carbinrestes werten wir das Muster der $^{13}C_{CO}$ -Signale von IIb mit je zwei gleich intensiven Resonanzen für je vier equatoriale CO-Liganden und einem kleineren Signal für die axiale CO-Gruppe. Ein weiterer Hinweis auf die axiale Position des Carbinliganden ist die Reaktion von IIb mit Diethylamin, die zu einem Aminocarbenkomplex führt, der auch bei der Aminolyse des axialen Carbenkomplexes IVa entsteht.

Auch theoretische Überlegungen sprechen für eine axiale Stellung des Carbinliganden: Die Grenzorbitale einer $Re(CO)_5$ -Gruppe sind mit denen eines Halogenliganden vergleichbar [10] und damit zur π -Donor-Wechselwirkung mit der Re -Carbin-Bindung befähigt. Optimale Stabilisierung eines Carbinokomplexes kann aber aus Gründen der Orbitalsymmetrie nur erreicht werden, wenn das $Re(CO)_5$ -Fragment als π -Donor-Ligand *trans*-ständig zum Carbinliganden gebunden ist [11]. Dieses Prinzip bestätigte sich schon bei der Synthese vieler Carbinokomplexe z.B. beim *ax*- $(CO)_5Re(CO)_4CrCC_6H_5$ [12], und wäre auch eine Erklärung für die im Vergleich zum $[C_5H_5(CO)_2ReCSi(C_6H_5)_3]^+ BF_4^-$ [13] deutlich erhöhte thermische Stabilität von II.

Der Versuch einer Röntgenstrukturanalyse an IIa misslang, da die karminroten Kristalle schon bei $-40^\circ C$ im Gitter eingebautes Methylchlorid unter Verlust ihrer inneren Struktur, aber unter Erhalt ihres äusseren Habitus verlieren.

Bei der Reaktion der kationischen Carbinokomplexe IIa, IIb mit Alkoholen entstehen die zu den equatorialen Carbenkomplexen I axialen Isomeren III. Dies zeigt sich deutlich an der gleichen elementaranalytischen Zusammensetzung, und an den analogen 1H -NMR-Signalmustern bei verschiedener chemischer Verschiebung. Sowohl das Fehlen von $\nu(CO)$ -Brückenschwingungen im IR-Spektrum, als auch die ^{13}C -NMR-Resonanzen im Bereich der Carbonylkohlenstoffatome bestätigen die Annahme der axialen Anordnung der Carbinliganden. Hiermit in Einklang steht auch die Beobachtung, dass die axialen Carbenkomplexe bereitwilliger als ihre equatorialen Isomeren mit Aluminiumhalogeniden zum kationischen Carbinokomplex II abreagieren.

Entsprechend ihrer verschiedenen Gerüstsymmetrie liefern die isomeren Alkoxy(triphenylsilyl)carbenkomplexe I und III bei der Aminolysereaktion die ebenfalls isomeren, aber in ihren spektroskopischen Eigenschaften verschiedenartigen Aminocarbenkomplexe IV und V.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin—Elmer Modell 21 ($\nu(\text{CO})$ -Bereich) ^1H -NMR-Spektren: Jeol C-60HL-Gerät. ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker Multikern Spektrometer HFX-90. Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff und mit getrockneten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel wurde bei Raumtemperatur im Hochvakuum vom Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillaren in N_2 -Atmosphäre ermittelt.

$eq\text{-}(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (Ia)

Zu einer Lösung von 20 g (30 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ in 800 ml THF wird bei -60°C unter kräftigem Rühren die equimolare Menge Triphenylsilyllithium, gelöst in 100 ml THF, zugetropft. Die sich rasch dunkelrot färbende Lösung wird noch zwei Stunden bei -20°C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der rotbraune, ölige Rückstand in 200 ml Methylenchlorid aufgenommen. Zur Methylierung wird auf -60°C abgekühlt, und eine Lösung von 4 ml Fluorsulfonsäuremethylester in 30 ml CH_2Cl_2 zuge- tropft; die Reaktionslösung hellt sich hierbei etwas auf. Nach halbstündiger Reaktionszeit bei -30°C wird das überschüssige FCH_3SO_3 mit 2 ml Methanol zerstört, und die Reaktionsmischung unter Argon bei 4000 U/min zentrifugiert. Zur weiteren Reinigung wird der Überstand durch eine 3 cm hoch mit Kieselgel beschickte, kühlbare D-3-Fritte filtriert und im Hochvakuum zur Trockene gebracht. Nachdem man den roten Rückstand mehrmals mit je 500 ml Pentan extrahiert hat, werden die vereinigten Extrakte zur Chromatographie auf eine Kieselgelsäule (\varnothing 5 cm, l 50 cm) aufgegeben und bei -20°C mit Pentan eluiert. Die orangerote, schneller vorauslaufende Zone wird aufgefangen, eingedampft, und der Rückstand aus Pentan/ CH_2Cl_2 20/1 unkristallisiert. Orangerote Kristalle, Smp. 120°C . Ausbeute: 17.5 g (63% bez. auf $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$). Gef.: C, 37.97; H, 2.04; Si, 3.10; Re, 40.20; Mol.-Masse: 928 (MS) bez. auf ^{187}Re . $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{SiRe}_2$ ber.: C, 37.58; H, 1.96; Si, 3.03; Re, 40.18%. Mol.-Masse 926.91.

$eq\text{-}(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (Ib)

Ähnlich wie bei Ia werden 5 g (7.5 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ in 200 ml THF gelöst und bei -60°C mit $\text{LiSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ silyliert. Nach zweistündiger Reaktionszeit werden dann 1.5 ml FCH_3SO_3 , gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , rasch zugetropft. Die weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie bei Ia. Bei der chromatographischen Trennung an einer Kieselgelsäule (\varnothing 4 cm, l 40 cm) mit Pentan bei -20°C läuft eine schmale Zone mit dem Komplex Ia voraus. Das Eluat der dicht darauffolgenden orangeroten Zone enthält den Komplex Ib, der nach Umkristallisieren aus Pentan/Ether 10/1 in orangeroten Kristallblättchen anfällt. Smp. 105°C . Ausbeute: 4.5 g (54% bez. auf $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$). Gef.: C, 40.05; H, 2.75; Si, 3.00; Re, 36.20; Mol.-Masse: 1000 (MS) bez. auf ^{187}Re . $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{O}_{11}\text{SiRe}_2$ ber.: C, 39.66; H, 2.62; Si, 2.80; Re, 37.27%. Mol.-Masse 999.07.

$eq\text{-}(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (Ic)

Analog zu Ia werden 20 g (30 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ in 800 ml THF mit $\text{LiSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ silyliert. Das THF wird im Hochvakuum abgedampft, und der

dunkelrote Rückstand in 500 ml eisgekühltem Ether aufgenommen. Nach der Zugabe von 8.5 g (45 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat und 100 ml eisgekühltem, stickstoffgesättigtem Wasser sammelt sich nach heftigem Schütteln der orangefarbene Carbenkomplex in der etherischen Phase. Diese wird rasch durch eine 10 cm hoch mit wasserfreiem Natriumsulfat beschickte, auf -78°C gekühlte D-3-Fritte filtriert und im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Es hinterbleibt ein rotes Öl, das nach mehrmaliger Extraktion mit je 500 ml Pentan bei -20°C an einer Kieselsäule (\varnothing 5 cm, l 50 cm) chromatographiert wird. Das Eluat der orangefarbenen Zone wird aufgefangen, zur Trockene gebracht und aus Pentan/ CH_2Cl_2 umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle, Smp. 126°C . Ausbeute: 23 g (82% bez. auf $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$). Gef.: C, 38.40; H, 2.21; Si, 3.50; Re, 39.40; Mol.-Masse 942 (MS) bez. auf ^{187}Re . $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{SiRe}_2$ ber.: C, 38.29; H, 2.14; Si, 3.00; Re, 39.57%. Mol.-Masse 940.94.

ax-[(CO)₉Re₂CSi(C₆H₅)₃]AlCl₄ (IIa)

Einer Lösung von 4 g (4.3 mmol) $(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (Ic) in 150 ml CH_2Cl_2 werden bei -78°C unter kräftigem Rühren 3 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid zugesetzt. Die ursprünglich orangefarbene Lösung verfärbt sich hierbei langsam tief kaminrot. Nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden bei -40°C wird der Reaktionsansatz in flüssigem Stickstoff eingefroren, und mit 500 ml Pentan überschichtet. Beim Auftauen und Verrühren bei -50°C fällt der kationische Carbinkomplex als kaminrotes Pulver aus und setzt sich ab. Der Überstand wird entfernt, der Rückstand im Hochvakuum bei -20°C getrocknet und in möglichst wenig Methylenchlorid umkristallisiert. Kaminrote Kristalle, Smp. 60°C (Zers.). Ausbeute 3.9 g (86% bez. auf Ic). Gef.: C, 31.78; H, 1.73; Si, 2.80; Re, 34.20; Cl, 13.90. $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{SiRe}_2\text{AlCl}_4$ ber.: C, 31.58; H, 1.42; Si, 2.64; Re, 34.20; Cl, 13.90%. Mol.-Masse 1064.61.

ax-[(CO)₉Re₂CSi(C₆H₅)₃]AlBr₄ (IIb)

Entsprechend der Darstellung von IIa werden 4 g (4.3 mmol) $(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (Ic) mit 5 g frisch sublimiertem Aluminiumbromid in 100 ml Toluol bei -40°C umgesetzt. Die Lösung verfärbt sich hierbei rasch karminrot. Die weitere Reinigung des Komplexsalzes erfolgt durch Umkristallisation analog zu IIa. Karminrote Kristalle, Smp. 45°C (Zers.). Ausbeute: 4.4 g (82% bez. auf Ic). Gef.: C, 27.38; H, 1.40; Si, 2.40; Re, 29.80. $\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{SiRe}_2\text{AlBr}_4$ ber.: C, 27.07; H, 1.22; Si, 2.26; Re, 29.97%. Mol.-Masse: 1242.45.

ax-(CO)₉Re₂C(OCH₃)Si(C₆H₅)₃ (IIIa)

2 g (1.9 mmol) *ax*- $(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AlCl}_4$ (IIa) werden bei -78°C in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst, und anschliessend unter kräftigem Rühren langsam mit 5 ml Methanol tropfenweise versetzt. Die ursprünglich kaminrote Lösung verfärbt sich hierbei schliesslich orange. Es wird noch 30 Minuten bei -20°C gerührt und das Reaktionsprodukt bei dieser Temperatur zur Trockene gebracht. Die Reinigung erfolgt durch Extraktion des orangebraunen Rückstands mit Pentan und anschliessende Chromatographie an einer Kieselsäule (\varnothing 4 cm, l 30 cm) bei -10°C und Pentan/Ether 20/1 als Eluationsmittel. Die orange Zone wird aufgefangen, und aus Pentan/ CH_2Cl_2 5/1 umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle, Smp. 124°C . Ausbeute: 0.95 g (54% bez. auf IIa). Gef.: C, 37.38; H, 2.07; Si, 3.00;

Re, 40.30. $C_{29}H_{18}O_{10}SiRe_2$ ber.: C, 37.58; H, 1.96; Si, 3.03; Re, 40.18%. Mol.-Masse 926.91.

ax-(CO)₉Re₂C(OC₂H₅)Si(C₆H₅)₃ (IIIb)

Ähnlich wie bei IIIa werden in eine Lösung von 2 g (1.6 mmol) (CO)₉Re₂CSi(C₆H₅)₃AlBr₄ (IIb) in 100 ml Methylenchlorid unter kräftigem Rühren bei $-78^\circ C$ 5 ml Ethanol zugetropft. Die orange Reaktionslösung wird analog zu IIIa durch Chromatographie und Umkristallisation gereinigt. Orangerote Kristalle, Smp. $127^\circ C$. Ausbeute: 0.7 g (48% bez. auf IIb). Gef.: C, 38.44; H, 2.77; Si, 2.80; Re, 39.80. $C_{30}H_{20}O_{10}SiRe_2$ ber.: C, 38.29; H, 2.14; Si, 3.00; Re, 39.57%. Mol.-Masse 940.40.

ax-(CO)₉Re₂C[N(CH₃)₂]Si(C₆H₅)₃ (IVa)

Zu 1.5 g (1.5 mmol) *ax*-(CO)₉Re₂C(OC₂H₅)₂Si(C₆H₅)₃ (IIIb) gelöst in 400 ml Pentan, werden bei $-78^\circ C$ 5 ml Dimethylamin zugetropft. Die ursprünglich orangerote Lösung verfärbt sich allmählich gelb. Man lässt das Reaktionsgemisch noch 12 Stunden lang bei $-20^\circ C$ rühren, gibt dann die Lösung auf eine Kieselsäule (\varnothing 2 cm, l 30 cm) und eluiert die gelbe Zone bei $-20^\circ C$ mit Pentan/Ether 10/1. Beim Einengen und Abkühlen der resultierenden Lösung auf $-78^\circ C$ fallen gelbe, hexagonale Blättchen an. Smp. $168^\circ C$ (Zers.). Ausbeute: 1.2 g (83% bez. auf IIIb). Gef.: C, 38.43; H, 2.65; N, 1.44. $C_{30}H_{21}O_9NSiRe_2$ ber.: C, 38.33; H, 2.26; N, 1.49%. Mol.-Masse 939.92.

ax-(CO)₉Re₂C[N(C₂H₅)₂]Si(C₆H₅)₃ (IVb)

Man rührt analog zu IVa 3 g (3 mmol) *ax*-(CO)₉Re₂C(OC₂H₅)Si(C₆H₅)₃ (IIIa) 48 Stunden mit 5 ml Diethylamin in Pentan bei $-20^\circ C$ und reinigt das Produkt durch Chromatographie und Umkristallisation. Gelbe Kristalle, Smp. $131^\circ C$ (Zers.) Gef.: C, 39.95; H, 2.89; N, 1.27; Si, 2.80; Re, 37.20. $C_{32}H_{25}O_9NSiRe_2$ ber.: C, 39.70; H, 2.61; N, 1.45; Si, 2.90; Re, 37.20%. Mol.-Masse 967.98.

eq-(CO)₉Re₂C[N(CH₃)₂]Si(C₆H₅)₃ (V)

3 g (3 mmol) *eq*-(CO)₉Re₂C(OC₂H₅)Si(C₆H₅)₃ (Ic) werden in 500 ml Pentan bei $-78^\circ C$ gelöst und unter Rühren mit 10 ml Diethylamin versetzt. Aus der orangeroten Lösung fällt hierbei sehr langsam ein gelboranger Niederschlag aus. Man rührt noch 20 Stunden bei $-25^\circ C$, engt die Lösung auf 100 ml ein, kühlt auf $-78^\circ C$ ab, and lässt den orangegelben Niederschlag absitzen. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und mehrmals aus Methylenchlorid/Pentan umgefällt. Gelbes Kristallpulver, Smp. $97^\circ C$. Gef.: C, 38.52; H, 2.51; N, 1.48. $C_{30}H_{21}O_9NSiRe_2$ ber.: C, 38.33; H, 2.26; N, 1.65%. Mol.-Masse 939.92.

Dank

Unser besonderer Dank gilt Herrn Dr. U. Schubert und Herrn Dipl.-Chem. K. Ackermann für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse, Herrn Dr. F.R. Kreissl sind wir für die Aufnahme der ¹³C-NMR- und Massenspektren sehr verbunden.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, D. Himmelreich und R. Cai, Chem. Ber., im Druck.
- 2 E.O. Fischer, T.L. Lindner, H. Fischer, G. Huttner, P. Friedrich und F.R. Kreissl, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 648.
- 3 E.O. Fischer, E. Offhaus, J. Müller und D. Nöthe, Chem. Ber., 105 (1972) 3027.
- 4 E.O. Fischer, G. Huttner, T.L. Lindner, A. Frank und F.R. Kreissl, Angew. Chem., 88 (1976) 228; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 231.
- 5 M.L. Ziegler, H. Haas und R. Sheline, Chem. Ber., 98 (1965) 2454.
- 6 E.W. Post und K.L. Watters, Inorg. Chim. Acta, 26 (1978) 29.
- 7 E.O. Fischer und E. Offhaus, Chem. Ber., 102 (1969) 2449.
- 8 E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, Chem. Ber., 110 (1977) 3467.
- 9 E.O. Fischer, E.W. Meinecke und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 110 (1977) 1140.
- 10 M. Elian und R. Hoffmann, Inorg. Chem., 14 (1975) 1058.
- 11 U. Schubert, D. Neugebauer, H. Fischer, A. Motsch, P. Hofmann und B.E.R. Schilling, Chem. Ber., im Druck.
- 12 E.O. Fischer, G. Huttner, T.L. Lindner, A. Frank und F.R. Kreissl, Angew. Chem., 88 (1976) 163; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 157.
- 13 E.O. Fischer, P. Rustemeyer und D. Neugebauer, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 1083.