

Übergangsmetall–Carben-Komplexe

CXXXX *. Einkernige Triphenylstannyl-substituierte Carben-Komplexe des Rheniums

Alexander Constantin Filippou, Ernst Otto Fischer*, Gerhard Müller,

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

und Helmut Guido Alt

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
Universitätsstr. 30, D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. Januar 1987)

Abstract

Upon reaction of $(\text{CO})_5\text{ReSnPh}_3$ with LiR ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$, NEt_2 , $\text{N}(\text{}^i\text{pr})_2$ ($\text{}^i\text{pr} = \text{isopropyl}$), $\text{N}(\text{}^c\text{hex})_2$ ($\text{}^c\text{hex} = \text{cyclohexyl}$)) and subsequent alkylation with $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ mononuclear triphenylstannyl-substituted carbene complexes of rhenium with the general formula $\text{cis}-(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)\text{Re}[\text{C}(\text{OEt})\text{R}]$ are obtained. Their chemical constitution and structure could be elucidated by means of elemental analyses, IR, ^1H , ^{13}C and ^{119}Sn NMR spectroscopy as well as by X-ray crystallography. Yield and stability of the isolated complexes of rhenium are strongly affected by the group R in the carbene moiety.

Zusammenfassung

Bei der Reaktion von $(\text{CO})_5\text{ReSnPh}_3$ mit LiR ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$, NEt_2 , $\text{N}(\text{}^i\text{pr})_2$ ($\text{}^i\text{pr} = \text{Isopropyl}$), $\text{N}(\text{}^c\text{hex})_2$ ($\text{}^c\text{hex} = \text{Cyclohexyl}$)) entstehen nach anschließender Alkylierung mit $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ einkernige Triphenylstannyl-substituierte Rhenium–Carben-Komplexe vom Typ $\text{cis}-(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)\text{Re}[\text{C}(\text{OEt})\text{R}]$, deren chemische Zusammensetzung und Struktur durch Elementaranalysen, IR-, ^1H -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren sowie eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden konnte. Ausbeute und Stabilität der isolierten Rhenium-Komplexe hängen stark vom Rest R am Carben-Liganden ab.

* CXXXXIX. Mitteilung s. Ref. 1.

Einleitung

Nach der Synthese des ersten Carben-Komplexes eines Übergangsmetalls durch E.O. Fischer und A. Maasböl 1964 [2] ist die Chemie dieser Substanzklasse vielseitig erweitert worden [3–9]. Im Rahmen dieser Untersuchungen eröffneten E.O. Fischer und G. Kreis durch die Umsetzung von Carben-Komplexen mit Bortrihalogeniden den Weg zu der neuen Substanzklasse der Übergangsmetall–Carbin-Komplexe, in denen der Kohlenstoff im terminalen Liganden R–C durch eine Dreifachbindung an das Übergangsmetall gebunden ist [10]. Auf diesem Weg gelang es neutrale [11–21], kationische [22–30] und anionische Vertreter [31–33] dieser Klasse zu synthetisieren, wobei sich die Untersuchungen auf Übergangsmetalle der VI., VII. und VIII. Nebengruppe konzentrierten. Eine mögliche Anwendung solcher Verbindungen, in denen das Übergangsmetall sowohl formal in einer niedrigen (Carbin-Komplexe) als auch in einer hohen Oxidationszahl (Alkyldin-Komplexe) vorliegen kann, in industriell bedeutsamen Prozessen zeichnete sich mit der Erkenntnis ab, dass Alkylden-Komplexe aktive Zwischenstufen bei der Alken-Metathese darstellen können [34]. Die Aufklärung der Reaktionsmechanismen [35–38], die Synthese katalytisch aktiver Alkylden-Komplexe [39–41] und die mechanistische Ähnlichkeit der Alken- und Alkin-Metathese [42,43] lassen vermuten, dass Carbin-Komplexe bzw. Alkyldin-Komplexe die reaktiven Zwischenstufen bei der Alkin-Metathese sein könnten [44]. Der Entwicklung einfacher, aber ergiebiger Verfahren zur Darstellung von Übergangsmetall–Carbin- [45] und Übergangsmetall–Alkyldin-Komplexen [46–50] folgten Untersuchungen, die ergaben, dass Übergangsmetall–Carbin-Komplexe bei der Umsetzung mit Alkinen nur Polymer- und keine Metatheseprodukte liefern [51,52], während Übergangsmetall–Alkyldin-Komplexe die Metathese von Alkinen katalysieren. Elektronische und sterische Faktoren beeinflussen dabei den Verlauf der Folgereaktionen, in denen der im katalytischen Zyklus intermediär auftretende Metallacyclobutadien-Komplex zu Metatheseprodukten, grösseren Carbocyclen oder Polymeren weiterreagieren kann [53–56]. Eine Abhängigkeit der Metathese- bzw. Polymerisationsaktivität der entwickelten Katalysatoren von der Art des Übergangsmetalls wurde bis jetzt nicht näher untersucht. Die bisherigen Arbeiten beschränken sich auf die Metalle der VI. Nebengruppe. Dies ist umso erstaunlicher, als seit geraumer Zeit bekannt ist, dass Komplexe, in denen das Rhenium in niedriger oder hoher Oxidationszahl vorliegt, katalytische Aktivität bei der Olefin-Metathese aufweisen [57,58]. In der heterogen-katalysierten Olefin-Metathese übertrifft das Rhenium sogar die beiden untersuchten Metalle Molybdän und Wolfram [59].

In diesem Zusammenhang erschien es zunächst von besonderem Interesse einfache Verfahren mit guten Ausbeuten zur Synthese von einkernigen, neutralen Carbin-Komplexen des Rheniums zu entwickeln, die im Gegensatz zu ein- und zweikernigen kationischen Vertretern dieser Substanzklasse nicht bekannt sind [60,61]. Auch Untersuchungen zur Aktivität dieser Verbindungen und ihrer Oxidationsprodukte bei der Alkin-Metathese schienen erfolgversprechend. Die Herstellung geeigneter, einfach zugänglicher Carben-Komplexe des Rheniums als Ausgangsverbindungen war dabei von besonderer Bedeutung.

Bereits in der Vergangenheit konnte gezeigt werden, dass $XRe(CO)_5$ -Komplexe ($X = Cl, Br, I, C(O)Me$) mit einem oder zwei Moläquivalenten $LiMe$ zu einfach oder zweifach negativ geladenen Übergangsmetall–Acyl-Komplexen reagieren, die nach

anschliessender Protonierung Mono- und Bishydroxycarben-Komplexe des Rheniums liefern [62–64]. Jedoch liessen sich dabei die anionischen Übergangsmetall–Acyl-Komplexe nicht zu Übergangsmetall–Carben-Komplexen alkylieren. Auch die Anwendbarkeit der – über den Angriff eines Nucleophils ablaufenden – Carbonylierung von Übergangsmetall–Alkyl-Komplexen [65–67], die nach anschliessender Alkylierung der intermediär entstandenen anionischen Übergangsmetall–Acyl-Komplexe zu Carben-Komplexen führt, ist bis jetzt auf Komplexe des Molybdäns und Mangans beschränkt, zudem liegen dabei die Ausbeuten relativ niedrig [68,69]. Auch die Reaktion cyclischer Germoxycarben-Komplexe des Mangans und Rheniums [70,71] mit Nucleophilen stellt keine vielversprechende Alternative dar, da die Ausbeuten an Carben-Komplex ebenfalls niedrig sind [72]. Dies veranlasste uns die Reaktivität von $(\text{CO})_5\text{ReSnPh}_3$ gegenüber Lithiumorganylen eingehend zu untersuchen, wobei der Einfluss der Natur des eingesetzten Nucleophils auf die Ausbeute der erhaltenen Carben-Komplexe im Vordergrund der nachfolgenden Untersuchungen stand.

Präparative Ergebnisse

Versetzt man eine Lösung von $(\text{CO})_5\text{ReSnPh}_3$ (I) [73–75] in THF mit einem geringen Überschuss einer Lösung von LiR in Et_2O ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$) [76–78] oder THF ($\text{R} = \text{NEt}_2$, $\text{N}(\text{}^i\text{pr})_2$, $\text{N}(\text{}^\circ\text{hex})_2$) [79] bei 0°C und alkyliert die entstandenen anionischen Übergangsmetall–Acyl-Komplexe $\text{Li}^+ \text{cis}-[(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)\text{-Re}(\text{C}(\text{O})\text{R})]^-$ (IIa–IIe) anschliessend mit $\text{Et}_3\text{O}^+ \text{BF}_4^-$ in CH_2Cl_2 bei -60°C , so erhält man nach chromatographischer Reinigung oder Umkristallisation die analysereinen Triphenylstannyl-substituierten Carben-Komplexe des Rheniums (IIIa–IIIe) (Schema 1). Die Ausbeute an isoliertem Carben-Komplex hängt sehr stark vom Rest R des Carben-Liganden ab (Tab. 1).

Die Carben-Komplexe fallen als gelbe (IIIa), intensiv gelbe (IIIb), bzw. farblose (IIIc–IIIe) Kristalle an, die in CH_2Cl_2 , Et_2O und Toluol sehr gut, in Pentan dagegen nur mässig löslich sind.

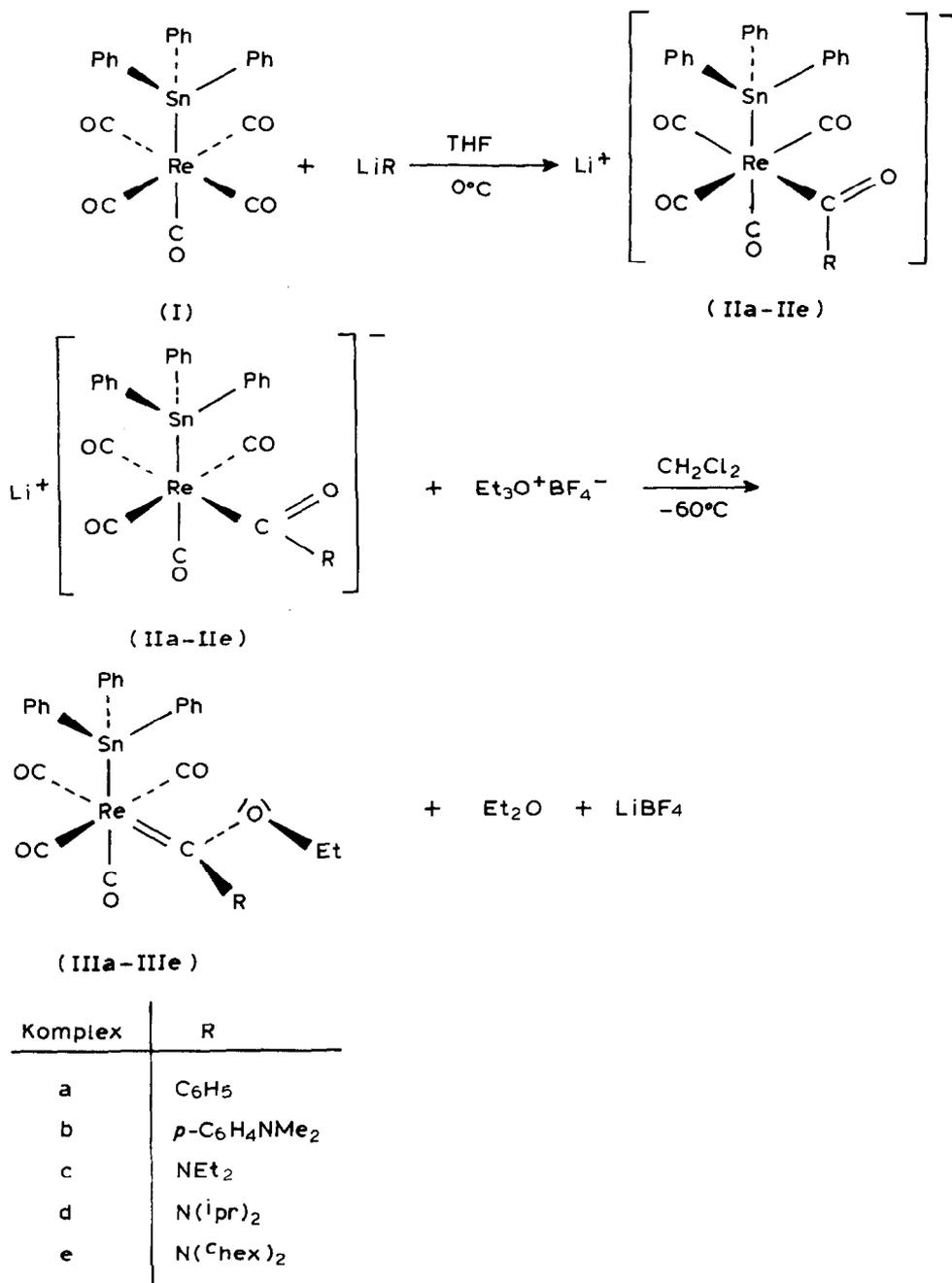
Die Schmelzpunkte der Komplexe IIIa, IIIb und IIId sind in unter Argon abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt worden (Tab. 1). Mit Ausnahme von IIIb (Zersetzung unter Bildung eines grünen, unlöslichen Feststoffes) sind die Lösungen der Rhenium–Carben-Komplexe bei R.T. beständig.

Bei der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{ReSnPh}_3$ mit einem grossen Überschuss an $\text{LiN}(\text{}^i\text{pr})_2$ bzw. $\text{LiN}(\text{}^\circ\text{hex})_2$ konnte im Gegensatz zu früheren Beobachtungen bei

TABELLE 1

AUSBEUTE DER CARBEN-KOMPLEXE IIIa–IIIe (bez. auf $(\text{CO})_5\text{ReSnPh}_3$); SCHMELZPUNKTE DER KOMPLEXE IIIa, IIIb UND IIId

Komplexe	Ausbeute (%)	Schmelzpunkt ($^\circ\text{C}$)
IIIa	48	112
IIIb	58	133 (Zers.)
IIIc	32	–
III d	89	167
IIIe	91	–



SCHEMA 1

analogen Reaktionen mit Mo(CO)₆ oder W(CO)₆ [80] ein doppelter Angriff des Nucleophils auf eine koordinierte CO-Gruppe nicht beobachtet werden.

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe IIIa-IIIe zeigen im Carbonylbereich (2200–1800 cm⁻¹) die für quasi-oktaedrische Komplexe der Struktur *cis*-M(CO)₄L₁L₂ (lokale

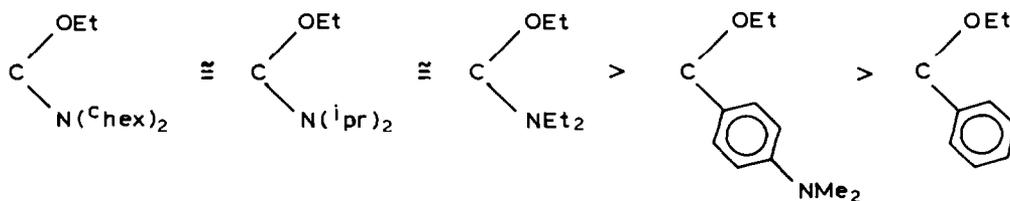
TABELLE 2

$\nu(\text{CO})$ -VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN DER KOMPLEXE IIIa–IIIe; LÖSUNGSMITTEL: DIETHYLETHER (a), n-PENTAN (b)

Komplex	Lsm.	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})
IIIa	a	2075m, 1993m, 1980s, 1972sh,s
	b	2075m, 1998m, 1984s, 1975s
IIIb	a	2066m, 1986m, 1964s
	b	2067m, 1990m, 1967s, 1961s
IIIc	a	2064m, 1980m, 1961s, 1950sh,s
	b	2065m, 1984m, 1963s 1951s
IIId	a	2063m, 1980m, 1961s, 1947s
	b	2064m, 1984m, 1962s, 1949s
IIIe	a	2063m, 1979m, 1960s, 1945s
	b	2063m, 1982m, 1962s, 1947s

C_{2v} -Symmetrie) mit annähernd rotations-symmetrischen Substituenten erwarteten vier Absorptionsbanden der Rassen $2A_1$, B_1 und B_2 [81,82], Lage und Intensität der Banden gehen aus Tabelle 2 hervor.

Die Einführung des Carben-Liganden führt zu einer Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden nach tieferen Wellenzahlen im Vergleich zu $(\text{CO})_5\text{ReSnPh}_3$ ($\nu(\text{CO})$ -Banden in CH_2Cl_2 : $A_1^{(2)}$ 2116 cm^{-1} ; $E = A_1^{(1)} = 2008$ cm^{-1}) [75], da er weniger d_π -Elektronen vom Metall als ein CO-Ligand beansprucht. Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bilden in substituierten Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexen, sofern nur ein Ligand variiert wird und alle anderen Strukturparameter gleich bleiben, ein relatives Mass für das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis der ausgetauschten Liganden [83]. Bei einem an ein Übergangsmetall gebundenen Carben-Liganden wird dieses Verhältnis durch die π -Wechselwirkung der beiden anderen am Carbenkohlenstoffatom gebundenen Gruppen mit dessen p_z -Orbital bestimmt. Je leichter diese Gruppen das p_z -Orbital auffüllen, desto schwächer wird die Metall- C_{Carben} -Rückbindung ausgebildet und bei desto kleineren Wellenzahlen findet man die $\nu(\text{CO})$ Absorptionen. Aus Tabelle 2 ergibt sich somit folgende Reihenfolge abnehmenden σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnisses für die Carben-Liganden:



$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IIIa–IIIe zeigen neben den charakteristischen Triplet- und Quartett-Signalen für die Ethoxy-Gruppe des Carben-Liganden und dem Multiplett für die Triphenylstannyl-Gruppe die erwarteten Signale für den Rest R im Carben-Liganden. Während bei IIIa das Phenyl-Signal vom Multiplett der

TABELLE 3

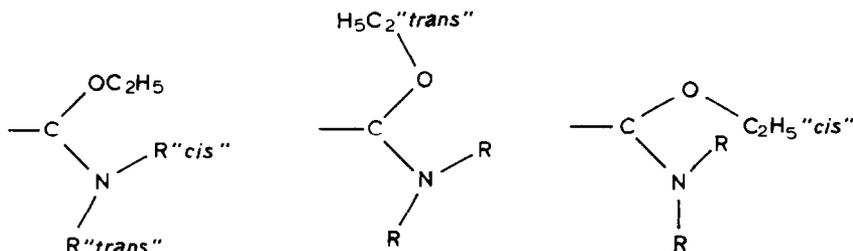
¹H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE IIIa–IIIe (in CD₂Cl₂); chem. Verschiebungen in δ rel. CDHCl₂ (δ 5.32 ppm); rel. Intensitäten und Multiplizitäten in (); Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	NCH ₂ CH ₃ ; NCH(CH ₃) ₂ ; NCH(CH ₂) ₅	OCH ₂ CH ₃	<i>cis/trans</i> NCH ₂ CH ₃ ; NCH(CH ₃) ₂ ; NCH(CH ₂) ₅	OCH ₂ CH ₃	arom. Protonen	T (°C)
IIIa	–	1.38 (3,t) ³ J(HH) 7.1	–	4.13 (2,q) ³ J(HH) 7.1	7.33–7.66 (20,m)	+25
IIIb	–	1.03 (3,t) ³ J(HH) 7.2	–	4.45 (2,q) ³ J(HH) 7.2	6.55 (2,d) ³ J(HH) 9; 7.22–7.41 (15,m); 7.68 (2,d) ³ J(HH) 9	–50
IIIc	1.03 (3,t) ^a ³ J(HH) 7.1; 1.16 (3,t) ³ J(HH) 7.1	1.20 (3,t) ^a ³ J(HH) 7.2	3.37 (2,q) ^a ³ J(HH) 7.1; 3.76 (2,q) ³ J(HH) 7.1	4.48 (2,q) ^a ³ J(HH) 7.1	7.27–7.57 (15,m)	0
IIId	1.23 (6,d) ³ J(HH) 6.8; 1.38 (6,d) ³ J(HH) 6.8	1.10 (3,t) ³ J(HH) 7.1	3.67 (1,h) ³ J(HH) 6.8; 5.27 (1,h) ³ J(HH) 6.8	4.43 (2,q) ³ J(HH) 7.1	7.28–7.60 (15,m)	0
IIIe	1.1–2.0 (20,m)	0.96 (3,t) ³ J(HH) 7.1	3.31 (1,m); 4.98 (1,m)	4.30 (2,q) ³ J(HH) 7.1	7.27–7.55 (15,m)	+25

^a Eine eindeutige Zuordnung der Triplets zu den Methyl-Protonen der Ethoxy- und der Diethylaminogruppe bzw. der Quartetts zu den Methylen-Protonen der Ethoxy- und der Diethylaminogruppe ist ohne Vergleichsdaten nicht möglich. Diese Zuordnung erfolgt in Analogie zu (CO)₂W[C(OEt)NEt₂] [11].

Triphenylstannyl-Gruppe überdeckt ist, beobachtet man bei IIIb das für einen *para*-substituierten Benzol-Ring charakteristische Aufspaltungsmuster eines AA'BB'-Systems [84,85]. Für die Dialkylamino-substituierten Carben-Komplexe IIIc–IIIe beobachtet man aufgrund des hohen π-Bindungsanteils der C–N-Bindung eine asymmetrische, "starre" Anordnung der Alkyl-Reste, wodurch eine Differenzierung ihrer ¹H-NMR-Signale bewirkt wird. Die Lage der *N*-Alkylprotonen wird willkürlich nach Schema 2 auf die O-Ethylgruppe bezogen.

Die Zuordnung der direkt am Stickstoff gebundenen Alkyl-Protonen zur "cis"- oder "trans"-Form (Schema 2) erfolgt in Analogie zu den Ergebnissen aus früheren



SCHEMA 2

TABELLE 4

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER OCH_2 -SIGNALE IN DEN KOMPLEXEN IIIa, IIIb, IIId UND IIIe rel. CDHCl_2 (δ 5.32 ppm) BEI -70°C ; KOALESZENZTEMPERATUREN (90 MHz) DER OCH_2 -SIGNALE

Komplex	OCH_2		Koaleszenz- temperatur ($^\circ\text{C}$)
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	
IIIa	3.66	4.51	-36
IIIb			< -70
IIIc	4.14	4.54	-25
IIIe	3.95	4.44	+8

Untersuchungen an $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ [86], $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ und $(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ [87], wonach das abgeschirmtere Signal aufgrund seiner stärkeren solvens-induzierten Verschiebung nach höheren Feldstärken [88,89] den *cis*-Protonen zugeschrieben wurde. Für die Zuordnung der *N*-Ethyl-Triplets in IIIc bzw. der *N*-Isopropyl-Dubletts in IIIc fehlen bisher Vergleichskriterien (Tab. 3).

Im Vergleich zur C-N-Bindung ist der π -Bindungsanteil der C-O-Bindung im Carben-Liganden weniger deutlich ausgeprägt. Somit ist eine gegenseitige Umwandlung der beiden Isomeren, die sich durch die Stellung der *O*-Ethylgruppe voneinander unterscheiden (Schema 2) durch eine Rotation um die C-O-Bindung relativ leicht möglich. Dementsprechend zeigen die Hochtemperaturspektren der Komplexe IIIa-IIIe nur die ausgemittelten Signale der *O*-Ethylgruppen der beiden Isomeren (Tab. 3).

Kühlt man jedoch die NMR-Proben der Rhenium-Carben-Komplexe ab, dann beobachtet man eine Verbreiterung des Quartetts der Methylen-Protonen der Ethoxygruppe. Bei der Koaleszenztemperatur erreicht dieses Signal eine maximale Breite und spaltet bei niedrigeren Temperaturen in zwei Signale auf (Tab. 4). Die Zuordnung der Signale zum *cis*- und *trans*-Isomeren erfolgt in Analogie zu früheren Befunden, wonach das entschirmtere Signal vom *trans*-Isomeren und das abgeschirmtere vom *cis*-Isomeren stammt [90]. Aufgrund des stark elektronenschiebenden Effekts der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe und der damit verbundenen Schwächung des Doppelbindungsanteils in der CH_3CH_2 -O-Bindung erfolgt die *cis/trans*-Isomerisierung in IIIb bei -70°C zu rasch für die langsame ^1H -NMR-Skala, so dass nur ein einziges Signal beobachtet wird.

^{13}C -NMR-Spektren

In Übereinstimmung mit den ^1H -NMR-Spektren beobachtet man in den ^{13}C -NMR-Spektren von IIIc-IIIe (Tab. 5) aufgrund des hohen π -Bindungsanteils der C-N-Bindung und der damit verbundenen gehinderten Rotation um die C-N-Bindung zwei verschiedene Signale für die Alkyl-Reste der Dialkylaminogruppen (Schema 2).

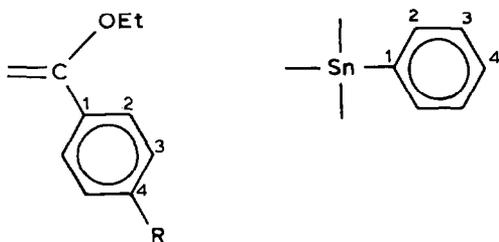
Die Dialkylamino-substituierten Carben-Komplexe IIIc-IIIe zeigen im Vergleich zu den Phenyl-substituierten Carben-Komplexen IIIa und IIIb im Einklang mit früheren Befunden an Carben-Komplexen des Chroms und Wolframs [11,91] extrem hochfeldverschobene Carben-C-Signale. Das Vorliegen von drei CO-Signalen spricht eindeutig für die *cis*-Anordnung des Carben- und des SnPh_3 -Liganden. Das ent-

TABELLE 5

¹³C-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE IIIa–IIIe IN CD₂Cl₂; chem. Verschiebungen in δ rel. CD₂Cl₂ (δ 53.8 ppm), Kopplungskonstanten in Hz

Komplex	OCH ₂ CH ₃	NCH ₂ CH ₃ ; NCH(CH ₃) ₂ ; NCH(CH ₂) ₅	NCH ₂ CH ₃ ; NCH(CH ₃) ₂ ; NCH(CH ₂) ₅	OCH ₂ CH ₃	C ₆ H ₅ ; p-C ₆ H ₄ NMe ₂				Sn(C ₆ H ₅) ₃				CO	Re=C	T (°C)
					C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)			
IIIa	14.4	-	-	78.3	154.5	123.3	- ^a	130.9	144.9	137.3	128.3	128.1	188.6;	310.9	0
									¹ J(SnC)	² J(SnC)	³ J(SnC)	- ^c	191.4		
									319.8 ^b	36.6	40.3		191.9		
IIIb	13.9	-	-	78.8	141.1	133.5	109.6	154.1	144.5	136.9	127.8	127.6	189.1	287.5	-50
									¹ J(SnC)	² J(SnC)	³ J(SnC)	-	191.0;		
									287.2	36.6	39.1		192.9		
IIIc	13.6 ^d	14.2; 14.9	44.5; 53.2	73.8	-	-	-	-	145.7	137.2	128.1	127.7	188.2;	213.6	0
									¹ J(SnC)	² J(SnC)	³ J(SnC)	-	189.7;		
									287.2	35.9	37.6		193.2		
IIId	14.6	20.4; 21.7	51.1; 59.9	74.0	-	-	-	-	145.5	137.2	128.0	127.6	187.8;	215.9	-20
									¹ J(SnC)	² J(SnC)	³ J(SnC)	-	189.7;		
									285.6	36.6	36.6		193.2		
IIIe	14.3	25.1; 25.3; 25.6; 26.7; 30.7; 31.0	62.0; 68.5	74.0	-	-	-	-	145.5	137.1	127.9	127.6	187.7;	216.0	-20
									¹ J(SnC)	² J(SnC)	³ J(SnC)	-	189.8;		
									283.9	36.6	36.6		193.1		

^a Das C(3)-Signal des Phenyl-Restes wird wahrscheinlich vom C(3)- und C(4)-Signal des SnPh₃-Liganden überdeckt. ^b Alle Kopplungen beziehen sich auf das ¹¹⁹Sn-Isotop. ^c Die ⁴J(SnC)-Kopplung wird vom benachbarten, intensiven C(3)-Signal des SnPh₃-Liganden überdeckt. ^d Beim Komplex IIIc ist eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den Methyl-C-Atomen der Ethoxy- und der Diethylaminogruppe ohne Vergleichsdaten nicht möglich.



SCHEMA 3

schirmtere, intensivere CO-Signal wird dabei den beiden *trans*-ständig zueinander angeordneten CO-Liganden zugeschrieben. Diese Zuordnung stimmt mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen an neutralen Rhenium-Komplexen vom Typ $XRe(CO)_5$ ($X = Me, Ph, Br, SnMe_3$) [92] überein, bei welchen die *cis*-ständig zur Gruppe X angeordneten CO-Liganden entschirmtere Signale zeigen als die *trans*-ständigen CO-Liganden. Bei IIIa und IIIb wurden für die Zuordnung der Signale zu den einzelnen C-Atomen (C(1), C(2), C(3), C(4)) des Phenylringes im Carben-Liganden (Schema 3) Vergleichsdaten aus analog aufgebauten Komplexen des Chroms und Wolframs [91,93] verwendet.

Für die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Phenyl-C-Atomen des $SnPh_3$ -Liganden (Tab. 5, Schema 3) wurden die chemische Verschiebung der C-Atome in $SnPh_4$ [94] und die Grösse der beobachteten ^{119}Sn - ^{13}C -Kopplungskonstanten in $SnPhMe_3$ zu Hilfe genommen [95].

^{119}Sn -NMR-Spektren

TABELLE 6

^{119}Sn -NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE IIIa–IIIe IN CD_2Cl_2 ; chem. Verschiebungen in δ rel. ext. reinem $SnCl_4$

Komplex	$\delta(^{119}Sn)$	T ($^{\circ}C$)
IIIa	63.6	0
IIIb	69.9	-30
IIIc	60.5	0
IIId	62.9	0
IIIe	59.1	0

Molekülstruktur von IIIb

Wie aus Fig. 1 und Tab. 8 hervorgeht, ist in IIIb das Zentralatom Re^I fast ideal oktaedrisch koordiniert. Carben- und $Sn(C_6H_5)_3$ -Ligand sind *cis*-ständig zueinander angeordnet. Die Carben-Bindung $Re-C(1)$ ist mit 2.166(5) Å länger als in den meisten anderen strukturell untersuchten Re -Carben-Komplexen [96]. Der Elektronenmangel des Carben-C-Atoms wird also im wesentlichen durch das Donorvermögen der *p*-(Dimethylamino)phenyl- und Ethoxy-Substituenten ausgeglichen. Bezeichnenderweise bildet die Ebene des Carben-Liganden ($Re, C(1), O(1), C(13)$) nur einen Winkel von 19.8° mit der Phenylebene, die ausserdem noch die Atome der NMe_2 -Gruppe enthält, sodass für eine mesomere Ladungsdelokalisation

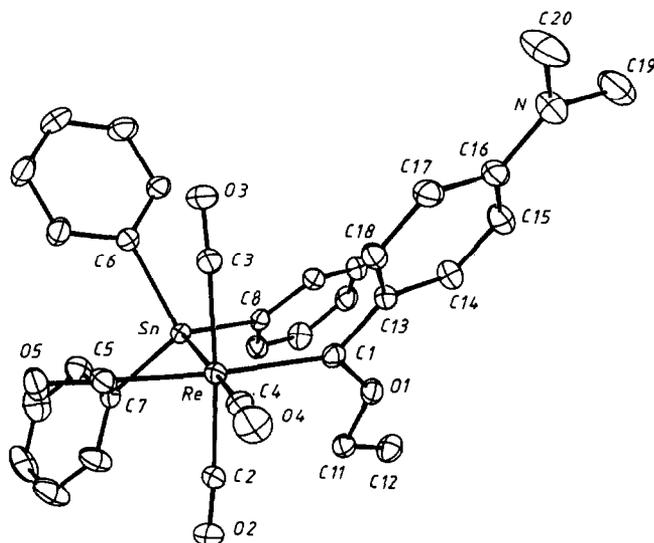


Fig. 1. Molekülstruktur von IIIb und verwendete Atomnumerierung (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome).

günstige Voraussetzungen gegeben sind. Auch das Methylen-C-Atom C(11) liegt noch in der durch Re, C(1), O(1), C(13) aufgespannten Ebene. Der elektronische Einfluss des *cis*-ständigen $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden sollte dagegen nur relativ gering sein. Die Re–Sn-Bindung ist mit 2.793(1) Å deutlich länger als in $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (2.74 Å [97]). Dies dürfte nicht zuletzt durch sterische Gründe (größerer Raumbedarf des Carben-Liganden) bedingt sein. Dafür sprechen die aufgeweiteten Re–Sn–C(Phenyl)-Winkel (Tab. 8) sowie die Konformation des $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Restes und des Carben-Liganden. Auffällig ist insbesondere der Ebenenwinkel, den die Carben-Gruppe (Re, C(1), O(1), C(13)) mit der Ebene C(1), C(2), C(5), C(3) bildet, wodurch der *p*-(Dimethylamino)phenyl-Rest vom Sn-ständigen Phenylring C(8)–C(85) weggeneigt wird.

Diskussion

IR- und NMR-spektroskopische Daten der bei der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{SnPh}_3$ mit LiR ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$, NEt_2 , $\text{N}(\text{i}pr)_2$, $\text{N}(\text{c}hex)_2$) nach der anschliessenden Alkylierung mit $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ erhaltenen Rhenium–Carben-Komplexe IIIa–IIIe zeigen, dass der Angriff des Nucleophils an einem der *cis*-ständig zum SnPh_3 -Liganden angeordneten CO-Liganden stattgefunden hat. Dies steht im Einklang mit früheren Befunden, wonach der Angriff des Nucleophils R^- in oktaedrischen, substituierten Komplexen vom Typ $(\text{CO})_5\text{ML}$ (L = Ligand mit grösserem σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis als CO, wie z.B. PR_3 , AsPh_3 , CNR ; M = Cr, Mo, W) auf die CO-Liganden mit der höchsten positiven Ladung (*cis*-CO) stattfindet, wenn nicht sterische Faktoren einem *trans*-Angriff den Vorzug geben [98,99].

In Übergangsmetall–Carben-Komplexen vom Typ *cis*- $(\text{CO})_4\text{LM}(\text{CXY})$ (X, Y = Substituenten im Carben-Liganden) erwartet man in Abhängigkeit von den σ - und

π -Bindungseigenschaften des Liganden L eine bevorzugte Orientierung für die Ebene des Carben-Liganden. Aufgrund der elektronischen Verhältnisse sollte bei Liganden, die ein grösseres σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis als CO besitzen, die Konformation stabilisiert werden, bei welcher die Ebene des Carben-Liganden, die koplunar mit zwei *cis*-CO-Liganden sein sollte, senkrecht zur M–L-Bindung steht [100].

Die am Komplex *cis*-(CO)₄(SnPh₃)Re[C(OEt)(*p*-C₆H₄NMe₂)] (IIIb) durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen am ähnlich aufgebauten Komplex (CO)₅Re(CO)₄Re[C(OEt)SiPh₃] [101] das Vorliegen der oben erwähnten Konformation, bei welcher die Ebene des Carben-Liganden senkrecht zur Re–Sn-Bindung steht.

Aufgrund der hohen Basizität und somit Nucleophilie des Diisopropyl- bzw. Dicyclohexylamids, die grösser ist als von Diethylamid [102], beobachtet man bei der Umsetzung mit (CO)₅ReSnPh₃ eine drastische Erhöhung der Gesamtausbeute an den Carben-Komplexen III d und III e, so dass sie als Ausgangsverbindungen für weitere Synthesen in Frage kommen. Dagegen findet man im Vergleich zu III d und III e bei der Umsetzung von (CO)₅ReSnPh₃ mit den noch stärkeren Nucleophilen C₆H₅[–] und *p*-C₆H₄NMe₂[–] eine Abnahme der Ausbeute an III a und III b, die wahrscheinlich durch einen Angriff des Nucleophils an der Re–Sn-Bindung hervorgerufen wird.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Nicolet 5-DX FT IR-Spektrometer. ¹H-, ¹³C- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren: JEOL FT NMR-Spektrometer FX 90Q. Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in N₂-Atmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Et₂O, THF über Na; CH₂Cl₂ über P₂O₅ und Na/Pb; Pentan und Toluol über Na/K) und mit N₂ gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt, Korngrösse 0.063–0.2 mm) wurde im Hochvakuum getrocknet und mit N₂ gesättigt. (CO)₅ReSnPh₃ wurde nach [74], die Lithiumorganyle nach [76,78,79] und Et₃O⁺BF₄[–] nach [103] hergestellt.

cis-Tetracarbonyl(triphenylstannyl)[phenyl(ethoxy)carben]rhenium (IIIa)

Zur farblosen Lösung von 1.03 g (1.52 mmol) (CO)₅ReSnPh₃ (I) in 25 ml Et₂O tropft man bei 0 °C 3.5 ml einer 0.5 molaren Lösung von LiPh in Et₂O zu, rührt 1 h bei 0 °C, zieht anschliessend das Lösungsmittel ab, suspendiert den öligen Rückstand in 40 ml CH₂Cl₂, versetzt die gelbe Suspension bei –60 °C tropfenweise mit einer Lösung von 370 mg Et₃O⁺BF₄[–] (1.95 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂, rührt bei –30 °C 1 h und zieht anschliessend das Lösungsmittel ab. Der orange Rückstand wird in möglichst wenig Et₂O aufgenommen und bei –20 °C an Kieselgel (4 × 40 cm) chromatographiert. Mit Pentan/Et₂O (3/1) eluiert man eine gelbe Zone aus welcher nach Entfernen des Lösungsmittels IIIa als gelbes, analysenreines, mikrokristallines Pulver zurückbleibt. Ausbeute: 570 mg (48% bez. auf I).

Gef.: C, 47.85; H, 3.29; O, 9.97; Re, 23.98. C₃₁H₂₅O₅ReSn (782.38) ber.: C, 47.59; H, 3.22; O, 10.22; Re, 23.80%.

cis-Tetracarbonyl(triphenylstannyl)[para-dimethylaminophenyl(ethoxy)carben]rhenium (IIIb)

Zur Lösung von 660 mg (0.98 mmol) $(\text{CO})_5\text{ReSnPh}_3$ in 30 ml Et_2O tropft man bei 0°C 4 ml einer 0.28 molaren Lösung von Li^+ ($p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$) $^-$ in Et_2O , rührt bei 0°C 1 h, zieht das Lösungsmittel ab, suspendiert den orangen, öligen Rückstand in 30 ml CH_2Cl_2 bei -60°C und versetzt tropfenweise mit einer Lösung von 300 mg $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ (1.58 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 . Anschliessend zieht man das Lösungsmittel bei -40°C ab, nimmt den orangen Rückstand in möglichst wenig Et_2O auf und chromatographiert die Lösung bei -30°C an Kieselgel (4×40 cm). Mit Pentan/ Et_2O (2/1) eluiert man eine orange Zone aus welcher nach Entfernen des Lösungsmittels bei -40°C IIIb als intensivgelbes, mikrokristallines, analysenreines Pulver zurückbleibt. Ausbeute: 470 mg (58% bez. auf I).

Gef.: C, 48.01; H, 3.81; N, 1.92; O, 9.90; Re, 22.58. $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{NO}_5\text{ReSn}$ (825.44)
ber.: C, 48.02; H, 3.66; N, 1.70; O, 9.68; Re, 22.56%.

cis-Tetracarbonyl(triphenylstannyl)[diethylamino(ethoxy)carben]rhenium (IIIc)

Zu einer Lösung von 660 mg (0.98 mmol) I in 10 ml THF tropft man bei 0°C eine Lösung von 1.1 mmol LiNEt_2 in 10 ml THF, rührt bei 0°C 1 h, zieht anschliessend das Lösungsmittel ab, nimmt den öligen, gelblichen Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 bei -60°C auf und versetzt mit einer Lösung von 285 mg $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ (1.5 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 . Man entfernt danach das Lösungsmittel bei 0°C , nimmt den Rückstand in viel Pentan auf und chromatographiert bei 0°C an Kieselgel mit Fluoreszenzindikator (F_{254}) (Quarzsäule, 4×40 cm). Mit Pentan/Toluol (3/1) lassen sich im Vorlauf 450 mg (0.66 mmol) unumgesetztes I abtrennen. Danach eluiert man mit Pentan/Toluol (1/1) eine Zone, aus welcher nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Pentan farblose, analysenreine Kristalle von IIIc erhalten werden. Ausbeute: 240 mg (32% bez. auf I).

Gef.: C, 45.11; H, 4.00; N, 1.84; O, 9.97; Re, 23.40. $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{NO}_5\text{ReSn}$ (777.40)
ber.: C, 44.80; H, 3.89; N, 1.80; O, 10.29; Re, 23.95%.

cis-Tetracarbonyl(triphenylstannyl)[diisopropylamino(ethoxy)carben]rhenium (IIIId)

Zu einer Lösung von 610 mg (0.90 mmol) I in 25 ml THF tropft man bei 0°C eine Lösung von 1.4 mmol $\text{LiN}(\text{i}^{\text{pr}})_2$ in 10 ml THF, rührt bei 0°C 30 min, zieht anschliessend das Lösungsmittel ab, nimmt den gelblichen Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 bei -60°C auf und versetzt tropfenweise mit einer Lösung von 400 mg $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ (2.1 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 . Danach entfernt man das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in einer Mischung Et_2O / Pentan (3/1) auf und filtriert bei -30°C über Kieselgel. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 0°C und anschliessender Umkristallisation aus Et_2O / Pentan erhält man analysenreine, farblose Kristalle von IIIId. Ausbeute: 650 mg (89% bez. auf I).

Gef.: C, 46.30; H, 4.26; N, 1.77; O, 9.66; Re, 22.83. $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{NO}_5\text{ReSn}$ (805.46)
ber.: C, 46.23; H, 4.25; N, 1.74; O, 9.93; Re, 23.12%.

cis-Tetracarbonyl(triphenylstannyl)[dicyclohexylamino(ethoxy)carben]rhenium (IIIe)

Zu einer Lösung von 1.25 g (1.85 mmol) I in 30 ml THF tropft man bei 0°C eine Lösung von 2.36 mmol $\text{LiN}(\text{c}^{\text{hex}})_2$ in 20 ml THF, rührt bei 0°C 30 min, zieht anschliessend das Lösungsmittel ab, nimmt den öligen Rückstand in 25 ml CH_2Cl_2 auf, versetzt bei -60°C mit einer Lösung von 750 mg (3.95 mmol) $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ in

25 ml CH₂Cl₂, arbeitet analog zur Darstellung von III_d auf und erhält III_e als farbloses, mikrokristallines Pulver. Ausbeute: 1.49 g (91% bez. auf I).

Gef.: C, 49.98; H, 4.91; N, 1.69; O, 9.10; Re, 21.23. C₃₇H₄₂NO₅ReSn (885.59)
ber.: C, 50.18; H, 4.78; N, 1.58; O, 9.03; Re, 21.03%.

Röntgenstrukturanalyse von III_b

Kristalldaten: C₃₃H₃₀NO₅ReSn, $M_r = 825.5$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 11.225(2),

TABELLE 7

FRAKTIONELLE ATOMKOORDINATEN UND ÄQUIVALENTE ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN FÜR III_b ($B_{eq} = (4/3)[a^2B(11) + b^2B(22) + c^2B(33) + ab \cos \gamma B(12) + ac \cos \beta B(13) + bc \cos \alpha B(23)]$)

Atom	x	y	z	B (Å ²)
Re	0.20379(2)	0.07753(2)	0.37849(2)	3.237(4)
Sn	0.23272(3)	0.28624(3)	0.25791(3)	3.362(7)
O(1)	0.4971(3)	0.1428(3)	0.4050(3)	4.23(8)
O(2)	0.2519(4)	-0.0503(4)	0.1850(3)	6.8(1)
O(3)	0.1373(4)	0.2317(4)	0.5441(3)	5.8(1)
O(4)	0.1511(4)	-0.1537(4)	0.5133(4)	6.3(1)
O(5)	-0.0695(4)	0.0343(4)	0.2760(3)	6.0(1)
N	0.5390(5)	0.2199(5)	0.8910(4)	6.1(1)
C(1)	0.3930(4)	0.1257(4)	0.4518(4)	3.4(1)
C(2)	0.2386(5)	-0.0030(5)	0.2574(5)	4.5(1)
C(3)	0.1640(5)	0.1751(5)	0.4859(4)	4.1(1)
C(4)	0.1749(5)	-0.0668(4)	0.4641(4)	4.3(1)
C(5)	0.0322(5)	0.0502(5)	0.3129(4)	4.3(1)
C(6)	0.1290(5)	0.3990(4)	0.3093(4)	3.7(1)
C(7)	0.1591(5)	0.2722(5)	0.0908(4)	4.2(1)
C(8)	0.4174(4)	0.4000(4)	0.2596(4)	3.6(1)
C(11)	0.5021(5)	0.1305(5)	0.2921(4)	4.3(1)
C(12)	0.6298(6)	0.1947(6)	0.2687(5)	5.6(2)
C(13)	0.4305(5)	0.1486(4)	0.5660(4)	3.6(1)
C(14)	0.5502(5)	0.2140(5)	0.6023(4)	4.5(1)
C(15)	0.5855(6)	0.2360(5)	0.7068(5)	5.0(1)
C(16)	0.5040(6)	0.1960(5)	0.7861(4)	4.7(1)
C(17)	0.3852(5)	0.1296(5)	0.7521(4)	4.4(1)
C(18)	0.3505(5)	0.1083(4)	0.6451(4)	3.8(1)
C(19)	0.6612(8)	0.2897(8)	0.9270(6)	8.0(2)
C(20)	0.4547(9)	0.1828(8)	0.9689(5)	9.1(3)
C(61)	0.1867(5)	0.5041(5)	0.3565(5)	4.6(1)
C(62)	0.1161(6)	0.5756(5)	0.3865(6)	6.0(2)
C(63)	-0.0105(6)	0.5458(5)	0.3685(5)	6.0(1)
C(64)	-0.0678(5)	0.4441(6)	0.3228(6)	6.3(2)
C(65)	0.0010(5)	0.3721(5)	0.2911(6)	5.7(2)
C(71)	0.1279(7)	0.3658(6)	0.0356(5)	6.4(2)
C(72)	0.0759(8)	0.3598(7)	-0.0705(6)	8.2(2)
C(73)	0.0548(8)	0.2575(9)	-0.1212(5)	8.8(3)
C(74)	0.084(1)	0.1639(8)	-0.0689(6)	9.2(3)
C(75)	0.1348(8)	0.1693(6)	0.0376(5)	6.8(2)
C(81)	0.4674(5)	0.4471(5)	0.1655(4)	4.7(1)
C(82)	0.5825(6)	0.5244(6)	0.1678(5)	5.9(2)
C(83)	0.6491(5)	0.5581(6)	0.2617(5)	5.4(2)
C(84)	0.6047(5)	0.5135(5)	0.3567(5)	4.8(1)
C(85)	0.4903(5)	0.4337(5)	0.3556(4)	4.4(1)

TABELLE 8

WICHTIGE BINDUNGSLÄNGEN (Å) UND -WINKEL (°) FÜR IIIb (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern)

Re–C(1)	2.166(5)	C(1)–C(13)	1.477(6)
Re–Sn	2.793(1)	C(1)–O(1)	1.336(5)
Re–C(2)	1.982(5)	C(2)–O(2)	1.146(6)
Re–C(3)	1.999(5)	C(3)–O(3)	1.140(6)
Re–C(4)	1.944(6)	C(4)–O(4)	1.158(6)
Re–C(5)	1.961(6)	C(5)–O(5)	1.154(6)
Sn–C(6)	2.156(5)	Sn–C(7)	2.175(5)
Sn–C(8)	2.171(5)		
Re–C(1)–C(13)	125.2(3)	Re–Sn–C(6)	112.6(1)
Re–C(1)–O(1)	128.1(3)	Re–Sn–C(7)	116.1(1)
O(1)–C(1)–C(13)	106.8(4)	Re–Sn–C(8)	117.9(1)
C(1)–O(1)–C(11)	124.8(4)	C(6)–Sn–C(7)	100.1(2)
C(1)–Re–Sn	92.2(1)	C(6)–Sn–C(8)	102.2(2)
C(1)–Re–C(2)	96.1(2)	C(7)–Sn–C(8)	105.8(2)
C(1)–Re–C(3)	86.8(2)	Sn–Re–C(2)	91.1(2)
C(1)–Re–C(4)	90.1(2)	Sn–Re–C(3)	81.6(2)
C(1)–Re–C(5)	174.3(2)	Sn–Re–C(4)	176.9(2)
Sn–Re–C(5)	83.3(2)		

b 11.884(3), c 12.633(2) Å, α 86.29(2), β 96.80(2), γ 104.53(2)°, $V = 1618.8$ Å³, $D_{\text{ber.}}$ 1.693 g cm⁻³ für $Z = 2$ bei 22°C, $F(000) = 800$ e, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 46.0 cm⁻¹.

Ein geeigneter Einkristall von IIIb (aus Diethylether) wurde bei Trockeneis-temperatur unter Argon in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Die trikline Zellsymmetrie wurde durch Diffraktometermessungen bestimmt (Enraf–Nonius CAD 4). Reduzierte-Zellen-Berechnungen ergaben keine Hinweise auf höhere Symmetrie. Genaue Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate an den Bragg-Winkeln von 25 hochindizierten Reflexen bestimmt. Mit Graphit-monochromatisierter Mo-K α Strahlung (λ 0.71069 Å) wurden die integrierten Intensitäten von 6985 unabhängigen Reflexen vermessen, von denen 5153 mit $I \geq 2.0\sigma(I)$ als 'beobachtet' eingestuft und für die folgenden Rechnungen verwendet wurden (ϑ -2 ϑ Scan, $\Delta\omega = 0.6 + 0.3 \tan \vartheta$, $(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{max}} = 0.638$, $+h$, $\pm k$, $\pm l$). Die Reflexe wurden für Lp-Effekte, Strahlenschäden und Absorption korrigiert. Für letzteres wurde empirisch die rel. Transmission (0.52–1.00) durch Scans in 10°-Schritten um die Beugungsvektoren von sechs Reflexen nahe $\chi = 90^\circ$ bestimmt. Die Struktur wurde durch automatisierte Patterson-Methoden gelöst (SHELXS-86 [104]) und durch Fourier-Synthesen vervollständigt. 18 H-Atome konnten lokalisiert werden, die restlichen 12 wurden nach idealisierter Geometrie berechnet. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren (H-Atome konstant mit $B_{\text{iso}} = 4.0$ Å²) konvergierte bei $R = 0.030$, $R_w = 0.036$, $GOF = 1.2$ ($(\text{shift/error})_{\text{max}} = 0.01$, $\Delta\rho_{\text{max}}(\text{fin}) = 0.69$ eÅ⁻³, SDP-PLUS). Tabelle 7 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 8 wichtige Abstände und Winkel.

Figur 1 zeigt die Molekülstruktur. Weitere Einzelheiten zur bei der Datensammlung, -reduktion und Strukturverfeinerung verwendeten Methodik finden sich in Zit. 105. Vollständige Parameter- und Strukturfaktoren-Listen wurden hinterlegt [106].

Literatur

- 1 E.O. Fischer, R. Reitmeier, G. Müller, und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) 91.
- 2 E.O. Fischer und A. Maasböhl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580.
- 3 F.A. Cotton und C.M. Lukehart, *Prog. Inorg. Chem.*, 16 (1972) 487.
- 4 D.J. Cardin, B. Cetinkaya und M.F. Lappert, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 545.
- 5 E.O. Fischer, Nobelvortrag 11.12.1973 Stockholm, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651.
- 6 K. Dötz, *Naturwiss.*, 62 (1975) 365.
- 7 M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 139.
- 8 E.O. Fischer, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 1.
- 9 E.O. Fischer, U. Schubert, W. Kleine und H. Fischer, *Inorg. Synth.*, 19 (1979) 164.
- 10 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564.
- 11 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfus und E. Winkler, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C53.
- 12 E.O. Fischer, H.J. Kalder und F.H. Köhler, *J. Organomet. Chem.*, 81 (1974) C23.
- 13 E.O. Fischer, G. Huttner, W. Kleine und A. Frank, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 760.
- 14 E.O. Fischer und G. Kreis, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1673.
- 15 E.O. Fischer, A. Ruhs und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 805.
- 16 E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 416; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 401.
- 17 E.O. Fischer, M. Schluge, J.O. Besenhard, P. Friedrich, G. Huttner und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3530.
- 18 E.O. Fischer, W. Kleine, G. Kreis und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3542.
- 19 A.C. Filippou und E.O. Fischer, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 587.
- 20 E.O. Fischer, A.C. Filippou und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 69.
- 21 A.C. Filippou, E.O. Fischer, K. Öfele und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 11.
- 22 E.O. Fischer und K. Richter, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 345.
- 23 E.O. Fischer, P. Stückler, H.J. Beck und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3089.
- 24 E.O. Fischer, E.W. Meineke und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1140.
- 25 U. Schubert, E.O. Fischer und D. Wittmann, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 643.
- 26 E.O. Fischer, P. Rustemeyer und D. Neugebauer, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1083.
- 27 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, U. Schubert und K. Ackermann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3141.
- 28 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Ackermann und D. Neugebauer, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3152.
- 29 E.O. Fischer, J. Schneider und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 820.
- 30 E.O. Fischer und J.R. Schneider, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) C29.
- 31 E.O. Fischer, A.C. Filippou, H.G. Alt und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 203.
- 32 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) C13.
- 33 A.C. Filippou, E.O. Fischer und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 357.
- 34 J.L. Herisson und Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, 141 (1971) 161.
- 35 T.J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.*, 16 (1977) 283.
- 36 R.H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.*, 24 (1978) 1.
- 37 N. Calderon, J.P. Lawrence und E.A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 449.
- 38 J.J. Rooney und A. Stewart, *Catalysis (London)*, 1 (1977) 277.
- 39 R. Schrock, S. Rocklage, J. Wengrovius, G. Rupprecht und J. Fellmann, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 73.
- 40 J.H. Wengrovius, R.R. Schrock, M.R. Churchill, J.R. Missert und W.J. Youngs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4515.
- 41 S.M. Rocklage, J.D. Fellmann, G.A. Rupprecht, L.W. Messerle und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1440.

- 42 A. Mortreux und M. Blanchard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 39 (1972) 1641.
- 43 J.C. Mol und J.A. Mouljijn, *Adv. Catal.*, 24 (1975) 131.
- 44 T.J. Katz und J. McGinnis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1592.
- 45 E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 59.
- 46 D.N. Clark und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6774.
- 47 P.R. Sharp, S.J. Holmes und R.R. Schrock, M.R. Churchill und H.J. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 965.
- 48 J.H. Wengrovius, J. Sancho und R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 3932.
- 49 R.R. Schrock, D.N. Clark, J. Sancho, J.H. Wengrovius, S.M. Rocklage und S.F. Pedersen, *Organometallics*, 1 (1982) 1645.
- 50 D.S. Edwards, L.V. Biondi, J.W. Ziller, M.R. Churchill und R.R. Schrock, *Organometallics*, 2 (1983) 1505.
- 51 T.J. Katz, T.H. Ho, N.Y. Shih, Y.C. Ying und V.I.W. Stuart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2659.
- 52 A.C. Filippou und E.O. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 53 S.F. Pedersen, R.R. Schrock, M.R. Churchill und H.J. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 6808.
- 54 M.R. Churchill, J.W. Ziller, J.H. Freudenberger und R.R. Schrock, *Organometallics*, 3 (1984) 1554.
- 55 J.H. Freudenberger, R.R. Schrock, M.R. Churchill, A.L. Rheingold und J.W. Ziller, *Organometallics*, 3 (1984) 1563.
- 56 R.R. Schrock, S.F. Pedersen, M.R. Churchill und J.W. Ziller, *Organometallics*, 3 (1984) 1574.
- 57 E.J. Howman, L. Turner und K.V. Williams, *British Patent* 1 (1968) 106, 015.
- 58 K.V. Williams und L. Turner, *British Patent* 1 (1968) 116, 243.
- 59 R. Streck, *Chem. Ztg.*, 99 (1975) 397.
- 60 E.O. Fischer, R.L. Clough und P. Stückler, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) C6.
- 61 E.O. Fischer, und P. Rustemeyer, *J. Organomet. Chem.*, 225 (1982) 265.
- 62 K.P. Darst und C.M. Lukehart, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 65.
- 63 K.P. Darst, P.G. Lenhart, C.M. Lukehart und L.T. Warfield, *J. Organomet. Chem.*, 195 (1980) 317.
- 64 C.M. Lukehart und J.V. Zeile, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2365.
- 65 J.R. Moss, M. Green und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 975.
- 66 T. Kruck, M. Höfler und L. Liebig, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1174.
- 67 T. Kruck und L. Liebig, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1055.
- 68 C.P. Casey und R.L. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3554.
- 69 W.K. Dean und W.A.G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) 73.
- 70 M.J. Webb, R.P. Stewart Jr. und W.A.G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) C21.
- 71 M.J. Webb, M.J. Bennett, L.Y.Y. Chan und W.A.G. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5931.
- 72 M.J. Webb und W.A.G. Graham, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 2557.
- 73 A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und V.N. Khandozhko, *Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.*, 156 (1964) 502.
- 74 R.D. Gorsich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2486.
- 75 R. Ugo, S. Cenini und F. Bonati, *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 451.
- 76 G. Wittig, *Angew. Chem.*, 53 (1940) 241.
- 77 H. Gilman und J.W. Morton, Jr., *Org. React.* 8 (1954) 258.
- 78 C.W. Kamienski und D.L. Esmay, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 1807.
- 79 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, XIII/1 (1970) 99.
- 80 E.O. Fischer, R. Reitmeier und K. Ackermann, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 668.
- 81 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 82 C.S. Kraihanzel und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 533.
- 83 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 84 J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon, Oxford, 1965, S. 399.
- 85 J.A. Pople, W.G. Schneider und H.J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York, 1959, S. 138.
- 86 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 13 (1968) 387.
- 87 C.G. Kreiter und E.O. Fischer, Juli 1971, 23. IUPAC-Kongress, Boston, USA.
- 88 E.O. Fischer, F.R. Kreissl, E. Winkler und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 588.
- 89 T. Ledaal, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 1683.
- 90 E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H.J. Kollmeier, J. Müller und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 237.

- 91 J.A. Connor, E.M. Jones, E.W. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 2419.
- 92 M.J. Webb und W.A.G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, 93 (1975) 119.
- 93 G.M. Bodner, S.B. Kahl, K. Bork, B.N. Storhoff, J.E. Wuller und L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1071.
- 94 D. Doddrell, K.G. Lewis, C.E. Mulquiney, W. Adcock, W. Kitching und M. Bullpitt, *Austr. J. Chem.*, 27 (1974) 417.
- 95 M. Bullpitt, W. Kitching, W. Adcock und D. Doddrell, *J. Organomet. Chem.*, 116 (1976) 161.
- 96 U. Schubert in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 73 ff.
- 97 Yu.T. Struchkov, K.N. Anisimov, O.P. Osipova, N.E. Kolobova und A.N. Nesmeyanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 172 (1967) 107.
- 98 E.O. Fischer und K. Aumann, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1495.
- 99 M.Y. Darensbourg, H.L. Conder, D.J. Darensbourg und C. Hasday, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5919.
- 100 U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B.E.R. Schilling, A. Motsch und H. Fischer, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3349.
- 101 U. Schubert, K. Ackermann und P. Rustemeyer, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 323.
- 102 C. Chevrot und J. Perichon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 44 (1977) 421.
- 103 H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.*, 147 (1937) 257.
- 104 G.M. Sheldrick in G.M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard (Hrsg.), *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, 1985, S. 175 ff.
- 105 H. Schmidbaur, A. Schier, C.M.F. Frazão und G. Müller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 108 (1986) 976.
- 106 Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen
2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52325, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.