

Metallorganische Lewis-Säuren

XXXVI *. Kationische Pentacarbonylrhenium(I)-Komplexe mit Tetrahydrothiophen, 1,4-Dithian, 1,3-Dithian und 1,3,5-Trithian

Jürgen Heidrich und Wolfgang Beck *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 14. April 1988)

Abstract

$(OC)_5ReFBF_3$ reacts with tetrahydrothiophene, 1,4-dithiane, 1,3-dithiane or 1,3,5-trithiane (L) to give the ionic compounds $[(OC)_5ReL]^+BF_4^-$, respectively. The heterocycle-bridged complexes $[(OC)_5Re-L-Re(CO)_5]^{2+}(BF_4^-)_2$ (L = 1,4-dithiane, 1,3-dithiane, 1,3,5-trithiane) also have been obtained. The energy barriers (ΔG^\ddagger) for the inversion of the coordinated sulphur atoms in the 1,3-dithiane- and 1,3,5-trithiane complexes have been determined by variable-temperature 1H NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

$(OC)_5ReFBF_3$ setzt sich mit Tetrahydrothiophen, 1,4-Dithian, 1,3-Dithian und 1,3,5-Trithian (L) zu den ionogen Verbindungen $[(OC)_5ReL]^+BF_4^-$ um. Auch die zweikernigen Komplexe $[(OC)_5Re-L-Re(CO)_5]^{2+}(BF_4^-)_2$ (L = 1,4-Dithian, 1,3-Dithian, 1,3,5-Trithian) mit Heterocyclen-Brücken konnten erhalten werden. Die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger für die Inversion der koordinierten Schwefelatome in den 1,3-Dithian- und 1,3,5-Trithian-Komplexen wurden durch die 1H -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Einleitung

Übergangsmetallkomplexe mit den S-Heterocyclen Tetrahydrothiophen, 1,4-Dithian, 1,3-Dithian und 1,3,5-Trithian als Liganden finden wegen ihrer Stereochemie viel Interesse.

* Mitteilung XXXV siehe Lit. 1.

Carbonyl-Komplexe mit 1,3-Dithian sind von Eisen [2], Chrom und Wolfram [3] bekannt. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen dieser Komplexe bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Abel et al. die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger für die Inversion der pyramidalen Schwefelatome [4a]. Diese Inversion wurde bei zahlreichen Komplexen mit S-Liganden untersucht [4b].

Einige 1,3-Dithian-Komplexe wurden auch von Quecksilber [5], Niob [6], Tantal [6] und Kupfer [7] beschrieben.

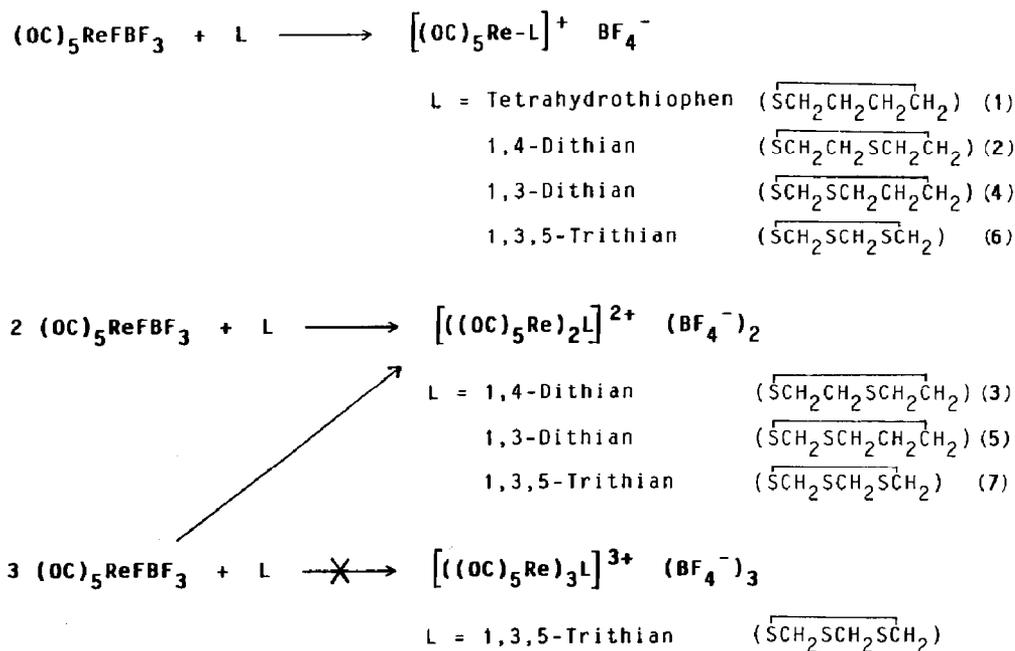
1,4-Dithian tritt als einzähniger [8,9], zweizähniger [9] und als Brücken-Ligand [9,10] in metallorganischen Verbindungen auf. Von Schenk und Schmidt wurden die ersten Übergangsmetallkomplexe mit 1,3,5-Trithian erhalten, $(\text{OC})_5\text{M}(\text{Ti})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [11]. Auch Platinverbindungen des Typs $(\text{PtXMe}_3)_2(\text{Ti})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sind bereits synthetisiert worden [12].

Mit Tetrahydrothiophen wurden die Komplexe $(\text{OC})_5\text{M}(\text{THT})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [13], $(\text{OC})_4\text{Fe}(\text{THT})$ [13], $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}(\text{THT})$ [13], $(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{THT})_3$ [14], $\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CO})(\text{THT})$ ($\text{OEP} = \text{Octaethylporphyrin}$) [15], $\text{RAu}(\text{THT})$ und $\text{R}_3\text{Au}(\text{THT})$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5$) [16] isoliert.

In Fortsetzung unserer Arbeiten über Carbonylmetall-Komplexe mit schwach koordinierenden Anionen [17] setzten wir das hochreaktive Pentacarbonyl-tetrafluoroboratorhenium, $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$, mit den S-Heterocyclen Tetrahydrothiophen, 1,4-Dithian, 1,3-Dithian und 1,3,5-Trithian um.

Ergebnisse

$(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ reagiert in Dichlormethan mit Tetrahydrothiophen, 1,4-Dithian, 1,3-Dithian und 1,3,5-Trithian zu den ionogenen Verbindungen 1-7. Je nach



Schema 1.

Tabelle 1

IR-Daten von 1–7 (in Nujol, in cm^{-1})

Komplex	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{BF}_4)$
1	2164m 2102sh 2071s 2045vs 2033s 1992sh	1044vs, br
2	2168m 2107sh 2096sh 2046vs, br	1049vs, br
3	2168m 2112m 2070sh 2052vs 2022s 1980sh	1049vs, br
4	2162m 2104m 2059sh 2044vs 2035vs 1985sh	1049vs, br
5	2169m 2107m 2055vs 2044s	1044vs, br
6	2167m 2107m 2084sh 2065s 2039vs 2009sh	1050vs, br
7	2168m 2106m 2046vs, br 1996sh	1050vs, br

eingesetzter Stöchiometrie entstehen dabei ein- oder zweikernige mono- bzw. dikationische Komplexe (Schema 1). Auch der Einsatz von drei Äquivalenten $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ führt bei der Umsetzung mit einem Äquivalent 1,3,5-Trithian nur zum zweikernigen Komplex 7. Dagegen lässt sich Trithian mit $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^+$ unter Bildung eines Trikatens dreifach metallieren [9b].

Gegenüber Luftfeuchtigkeit erweisen sich 1–7 als relativ stabil; sie können unter Schutzgas mehrere Wochen ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Der Isolobalanalogie [18] folgend, können die Reaktionen von $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ mit S-Heterocyclen als S-Alkylierung unter Bildung von Sulfonium-Salzen formuliert werden.

IR-Spektren

Die Verbindungen 1–7 zeigen im IR-Spektrum das für Pentacarbonyle typische Muster der $\nu(\text{CO})$ -Banden. Durch die relativ grossen S-Cyclen-Liganden wird die C_{4v} -Symmetrie gestört, so dass die an sich IR-verbotene B_1 -Bande mit mittlerer Intensität auftritt. Die Absorption des nicht koordinierten BF_4 -Ions erscheint bei allen Verbindungen im Bereich von 1044–1050 cm^{-1} . Die IR-Daten von 1–7 sind in Tab. 1 angegeben.

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

Die Komplexe 1–3 zeigen die Resonanzen der Protonen in α - und β -Stellung zum koordinierten Schwefelatome im erwarteten Intensitätsverhältnis (Tab. 2). Wie bei den freien Liganden wurde auch in den Komplexen 1–3 bei Raumtemperatur keine Behinderung der Inversion der Ringsysteme beobachtet. Die Komplexe 4–7 zeigen dagegen bei Raumtemperatur relativ breite Resonanzen, was auf eine Einschränkung der Mobilität der Ringe zurückzuführen ist. Bei -68°C werden für die Verbindungen 4–6 die typischen Muster von AB-Systemen beobachtet, die durch die geminale Kopplung der axialen und äquatorialen Protonen erzeugt werden (Tab. 2). In 4 und 5 sind die C(2)-Protonen-Signale des Hochfeldteils sichtbar breiter als die des Tieffeldteils, was aus einer long-range W-Kopplung eines äquatorialen C(2)-Protonen mit einem äquatorialen C(6)-Proton resultiert [4,19]. Das äquatoriale Proton kann daher dem Dublett mit tieferer Frequenz zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten der C(2)-Protonen betragen 12.7 Hz (4) und 12.2 Hz (5), die von 5 15.0 Hz (C(2,6)-Protonen) und 15.1 Hz (C(4)-Protonen).

Die Spektren bei -68°C zeigen ausserdem, dass die $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppen in 4–6 nur die äquatorialen Positionen einnehmen. Dies wurde auch bei den Verbindungen $(\text{OC})_4\text{Fe}(1,3\text{-Dt})$ [2] und $(\text{OC})_5\text{M}(1,3\text{-Dt})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) [4] festgestellt.

Tabelle 2

¹H-NMR-Daten von 1–7 (δ in ppm)

Komplex	Position der Protonen	δ		δ (freier Ligand)	Koordinationsverschiebung (ppm)
1	2,5	3.66m	(4H) ^a	2.76m ^a	0.90
	3,4	2.23m	(4H)	1.88m	0.35
2	2,6	3.45m	(4H) ^b	2.82s ^b	0.63
	3,5	3.02m	(4H)		0.20
3	2,3,5,6	3.70s ^b		2.82s ^b	0.88
4 (+ 30 °C)	2	4.65s,br	(2H) ^a	3.81s ^a	0.84
	6	3.68m	(2H)		0.85
	4	3.03m	(2H)	2.83m	0.20
	5	2.30m	(2H)	2.00m	0.30
4 (– 68 °C)	2 (a)	4.94d	(1H) ^a		
	2 (e)	4.40d	(1H)		
	6	3.66m	(2H)		
	4	3.07m	(2H)		
	5	2.33m	(2H)		
5 (+ 30 °C)	2	5.41s,br	(2H) ^a	3.81s ^a	1.60
	4,6	3.83m	(4H)	2.83m	1.00
	5	2.57m	(2H)	2.00m	0.57
5 (– 68 °C)	2 (a)	5.68d	(1H) ^a		
	2 (e)	5.23d	(1H)		
	4,6	3.85m	(4H)		
	5	2.61m	(2H)		
6 (– 68 °C)	2,6 (a)	5.51d	(2H) ^a		
	2,6 (e)	4.25d	(2H)		
	4 (a)	4.81d	(1H)		
	4 (c)	4.07d	(1H)		
7 (+ 30 °C)	2	5.29m,br	(2H) ^a	4.26s ^a	1.03
	4,6	4.60mbr	(4H)		0.34

^a In Aceton-*d*₆, interner Standard. ^b In DMSO-*d*₆, interner Standard.*Freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger der Schwefel-Inversion*

Aus der Koaleszenz-Temperatur (T_c , ± 5 K) und dem Frequenzunterschied der AB-Systeme kann die Energiebarriere für den Übergang axiale–äquatoriale Konformation abgeschätzt werden [20]. Die erhaltenen ΔG^\ddagger -Werte für die Inversion der pyramidalen Schwefelatome betragen 57 kJ/mol (T_c 278 K) (4), 60 kJ/mol (T_c 288 K) (5) und 62 kJ/mol (T_c 308 K) (6).

Der Einfluss der formalen Oxidationsstufe der Metallatome auf die Energiebarriere der Schwefel-Inversion wurde bereits untersucht [21]. Mit höherer Oxidationsstufe wird bei Komplexen mit 2,3-Dihydrothiophen eine Zunahme der Inversionsenergie gefunden ($W^0 < Re^I < Ru^{II}$). Ein ähnlicher Trend zeigt sich auch bei Pt^{II}- und Pt^{IV}-Verbindungen [22]. Die gleiche Reihenfolge für ΔG^\ddagger wird nun beim Vergleich der Rhenium(I)-Komplexe 4–6 mit den analogen Chrom- und Wolfram(0)-Verbindungen $M(CO)_5L$ (50.6–53.0 kJ/mol) [4] festgestellt.

Experimenteller Teil

(OC)₅ReFBF₃ wurde nach einem bewährten Verfahren aus H₃CRe(CO)₅ und HBF₄ · Et₂O dargestellt [23]. Tetrahydrothiophen und 1,3-Dithian wurden von der

Tabelle 3

Darstellung von 1–7

Verb.	(OC) ₅ ReFBF ₃ (mg (mmol))	Heterocyclus (mg (mmol))	Ausbeute (mg (%))
1	264 (0.64)	62 (0.70)	295 (92)
2	264 (0.64)	84 (0.70)	295 (87)
3	281 (0.68)	41 (0.34)	274 (85)
4	172 (0.42)	100 (0.83)	178 (80)
5	165 (0.40)	24 (0.20)	164 (87)
6	145 (0.35)	50 (0.36)	165 (85)
7	244 (0.60)	42 (0.30)	236 (83)

Fa. Fluka, 1,4-Dithian von der Fa. Aldrich und 1,3,5-Trithian von der Fa. Merck bezogen. 1,3,5-Trithian wurde vor der Umsetzung aus Aceton/Dichlormethan umkristallisiert. Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten Schlenkrohren und unter Argon als Schutzgas durchgeführt. IR-Spektren: Perkin–Elmer Modell 325; NMR-Spektren: JEOL FX 90.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von 1–7

(OC)₅ReFBF₃ wird in ca. 4 ml Dichlormethan suspendiert und mit den in Tab. 3 angegebenen Mengen an Heterocyclus versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird der farblose Niederschlag abgetrennt, viermal mit je 3 ml Dichlormethan gewaschen und 4 h i. Hochvak. getrocknet.

Die Ausbeuten von 1–7 sind in Tab. 3, die analytischen Daten in Tab. 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Analytische Daten von 1–7

Komplex	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))		
		C	H	S
1	C ₉ H ₈ BF ₄ O ₅ ReS (501.2)	21.57 (21.57)	1.73 (1.61)	6.91 (6.40)
2	C ₉ H ₈ BF ₄ O ₅ ReS ₂ (533.3)	20.52 (20.27)	1.78 (1.51)	12.27 (12.02)
3	C ₁₄ H ₈ B ₂ F ₈ O ₁₀ Re ₂ S ₂ (946.3)	17.95 (17.77)	1.15 (0.85)	7.58 (6.78)
4	C ₉ H ₈ BF ₄ O ₅ ReS ₂ (533.3)	20.37 (20.27)	1.83 (1.51)	12.69 (12.02)
5	C ₁₄ H ₈ B ₂ F ₈ O ₁₀ Re ₂ S ₂ (946.3)	17.55 (17.77)	1.18 (0.85)	6.83 (6.78)
6	C ₈ H ₆ BF ₄ O ₅ ReS ₃ (551.3)	17.45 (17.43)	1.29 (1.10)	17.98 (17.45)
7	C ₁₃ H ₆ B ₂ F ₈ O ₁₀ Re ₂ S ₃ (964.4)	16.01 (16.19)	0.87 (0.63)	10.20 (9.97)

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für grosszügige Förderung.

Literatur

- 1 P.M. Fritz, W. Beck, U. Nagel, K. Polborn, W.A. Herrmann, Ch. Hecht und J. Rohrmann, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- 2 F.A. Cotton, J.R. Kolb und B.R. Stults, *Inorg. Chim. Acta*, 15 (1975) 239.
- 3 H.G. Raubenheimer, S. Lotz, H.W. Viljoen und A.A. Chalmers, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) 73.
- 4 (a) E.W. Abel, M. Booth, K.G. Orrell und G.M. Pring, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1944; (b) E.W. Abel, S.K. Bhargava und K.G. Orrell, *Progr. Inorg. Chem.*, 32 (1984) 1.
- 5 K. Brodersen, G. Liehr und W. Rölz, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 3243.
- 6 A. Merbach und J.C. Bünzli, *Chimia*, 25 (1971) 222.
- 7 F. Chastrette, M. Hassambay und M. Chastrette, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1976) 607.
- 8 C.A. Stein und H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1635.
- 9 (a) M.J.H. Russell, C. White, A. Yates und P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 849; (b) N. Kuhn und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 93.
- 10 H.C.E. McFarlane und W. McFarlane, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 1059.
- 11 W.A. Schenk und M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 416 (1975) 311; *Naturwissensch.*, 58 (1971) 96; *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) 375.
- 12 E.W. Abel, M. Booth, G. King, K.G. Orrell, G.M. Pring, und V. Šik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1846.
- 13 W. Strohmeier, J.F. Guttenberger und G. Popp, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2248.
- 14 F.A. Cotton und F. Zingales, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 145.
- 15 L.-S. Kau, E.W. Svasits, J.H. Dawson und K.O. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4307.
- 16 R. Usón, A. Laguna und M.D. Villacampa, *Inorg. Chim. Acta*, 122 (1986) 81.
- 17 W. Beck und K. Stükel, *Chem. Rev.*, im Druck.
- 18 R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725.
- 19 D.J. Cane, W.A.G. Graham und L. Vancea, *Can. J. Chem.*, 56 (1978) 1538.
- 20 J. Sandström, *Dynamic NMR-Spectroscopy*, Academic Press, London, 1982.
- 21 N.N. Sauer und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2160.
- 22 E.W. Abel, S.K. Bhargava, K. Kite, K.G. Orrell, V. Šik und B.L. Williams, *Polyhedron*, 1 (1982) 289.
- 23 K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3169; 118 (1985) 3830.