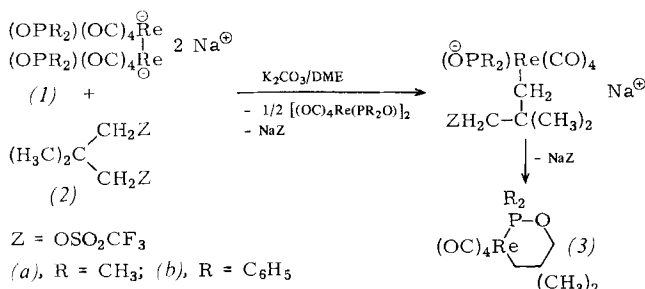


Erstmalige Einschlebung von Kohlenmonoxid in eine Rhenium-Kohlenstoff-σ-Bindung^[**]

Von Ekkehard Lindner und Günter von Au^[*]

Professor Helmut Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet

Kohlenmonoxid hat große Bedeutung als Reaktand der Hydroformylierung von Olefinen^[1]; diese Reaktion wird durch Carbonylmetall-Derivate katalysiert^[2]. Die Verlängerung der C-Kette des metallgebundenen Olefins erfolgt über labile σ-Alkyl-Komplexe, in deren M—C-σ-Bindung sich CO einschleibt. Solche Insertionen sind bei entsprechenden Carbonylrhenium-Verbindungen bisher nicht beschrieben worden^[3]. Uns gelang diese Reaktion an den sechsgliedrigen Rhenacyclen (3), die wir durch heterolytische Spaltung der Re—Re-Bindung in den dianionischen Zweikern-Komplexen (1)^[4] mit Neopentylbis(trifluormethansulfonat) (2) erhielten.



Die farblosen, thermisch stabilen Metallacyclen (3) sublimieren im Hochvakuum und lösen sich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. Sie wurden durch vollständige Elementaranalyse, IR-, Massen- (Tabelle 1) und ¹H-NMR-Spektren [(3a), (3b) (C₆D₆ rel. TMS): δ=0.89, 1.01 (s,

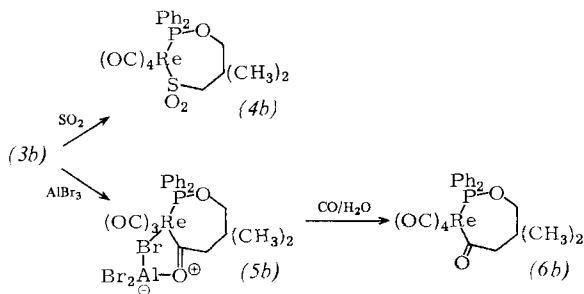


Tabelle 1. IR- und MS-Daten sowie Schmelzpunkte der Verbindungen (3)–(6).

	(3a)	(3b)	(4b)	(5b)	(6b)
$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]	2078 m [a] 1998 s 1975 vs 1945 vs	2082 m [a] 2001 s 1984 vs 1943 vs	2113 m [b] 2046 m-s 2020 vs 1979 s	2048 vs [c] 1986 vs 1920 vs	2111 m [d] 2021 sh 2015 vs 1952 s
$\nu(\text{SO}_2)$			1161 m [e] 1046 m		
$\nu(\text{C}=\text{O})$				1393 m [c]	1608 s [d]
$m/e (M^{\oplus})$ [f]	446	570	634 [g]	840	598
Fp [°C]	8	117	132	112	≈ 96

[a] In *n*-Hexan. [b] In CCl₄. [c] In Toluol. [d] In CHCl₃. [e] In KBr. [f] Bezogen auf ¹⁰⁷Re. [g] Felddesorption.

[*] Prof. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. G. von Au
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: E. Lindner, H.-J. Eberle, J. Organomet. 191, 143 (1980).

C(CH₃)₂), 0.92, 1.04 (d, *J*=2.5, 3.1 Hz, P—Re—CH₂), 3.19, 3.51 (d, *J*=17.6, 17.3 Hz, P—O—CH₂), (3b) außerdem durch Kristallstrukturanalyse^[5] charakterisiert.

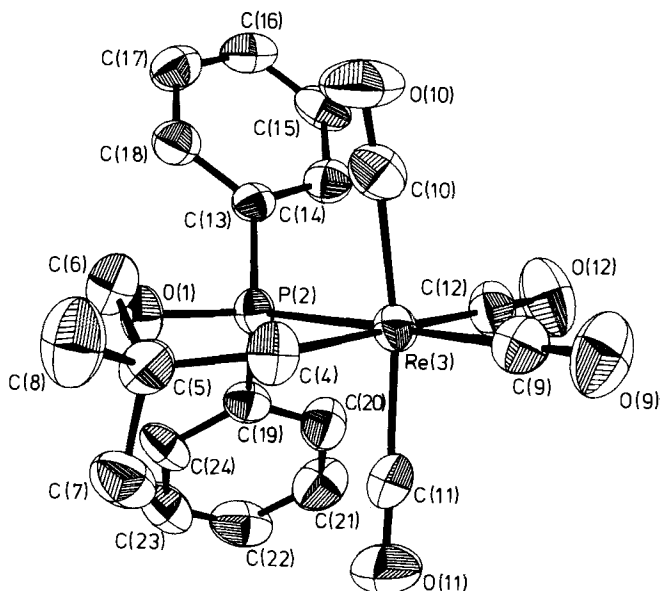


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von (3b) (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bindungslängen [pm]	Winkel [°]
Re3—C4 228.5(9)	P2—Re3—C4 89.8(2)
C4—C5 154.6(13)	Re3—C4—C5 123.2(6)
C5—C6 150.4(11)	C4—C5—C6 111.3(7)
C6—O1 147.3(12)	C5—C6—O1 113.3(7)
O1—P2 160.3(6)	C6—O1—P2 121.2(6)
P2—Re3 239.9(2)	O1—P2—Re3 116.0(2)

(3b) hat eine verzerrte Sesselform mit einem Diederwinkel von 115.4° zwischen der Ebene C5, C6, O1 und der annähernden Ebene O1, P2, Re3, C4, C5. Dadurch wird der Tetraederwinkel an C6 nur geringfügig vergrößert. Bedingt durch den sterischen Effekt der beiden Methylgruppen gilt das gleiche auch für den Winkel an C5, so daß eine erhebliche Aufweitung des Tetraederwinkels an C4 resultiert. Dies weist auf eine beachtliche Ringspannung hin, die zu erhöhter Reaktivität führt.

Obwohl in (3b) der Re3—C4-Abstand deutlich über der Summe der Einfachbindungsradien liegt und sich die Re—C-σ-Bindung mit SO₂ mühelos unter Ringerweiterung zum thermisch stabilen (4b) spalten läßt, gelingt die Einschlebung von CO selbst bis 100 °C und 800 bar nicht. Aktiviert man jedoch das metallkoordinierte Kohlenmonoxid in (3b) mit einer Lewis-Säure wie AlBr₃^[6], so erhält man in Toluol das farblose Addukt (5b), welches drucklos bei 20 °C CO aufnimmt und sich bei der anschließenden Hydrolyse unter Abspaltung des Aluminiumrestes in das ringerweiterte, farblose, thermisch labile Insertionsprodukt (6b) umwandelt. In Lösung spaltet (6b) schon bei 20 °C CO ab. $\nu(\text{CO})$ ist in den Spektren von (4b) und (6b) in charakteristischer Weise gegenüber (3b) nach höheren Frequenzen verschoben. (4b), (5b) und (6b) lösen sich nur in stärker polaren organischen Solventien.

Arbeitsvorschrift

(3a, b): Eine Lösung von 1.23 mmol (1a) bzw. (1b) in 50 ml Dimethoxyethan (DME) wird zu 1.10 mmol (2) und 2 mmol K₂CO₃ in 20 ml DME bei –10 [(3a)] bzw. 20 °C [(3b)] getropft. Man erwärmt 10 h auf 60 bzw. 84 °C. Nach Filtration (D4) werden (3a) bzw. (3b) säulenchromatographisch gereinigt (*L*=0.3 m, Ø=25 mm, Silicagel, Akt. III, Elutions-

mittel: *n*-Hexan). Zur abschließenden Reinigung wird destilliert (20 °C/10⁻² Torr) bzw. aus *n*-Hexan umkristallisiert; Ausbeute 12–27%.

(4b): Bei –40 °C läßt man 0.38 mmol (3b) in 10 ml flüssigem SO₂ 1 h reagieren. Nach Abziehen von SO₂ verbleibt analysenreines (4b) in quantitativer Ausbeute.

(6b): 0.21 mmol (3b) und 0.21 mmol AlBr₃ werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in 20 ml Toluol gelöst. Nach einigen min, nachdem sich (5b) gebildet hat, leitet man 1 h bei Raumtemperatur CO durch die Lösung und hydrolysiert nach Abziehen des Solvens mit wäßriger CHCl₃-Lösung. Nach Filtration (D4) wird das Solvens bei –10 °C im Hochvakuum abgezogen und das zurückbleibende (6b) mit *n*-Hexan gewaschen; Ausbeute 45%.

Eingegangen am 4. März 1980 [Z 580]

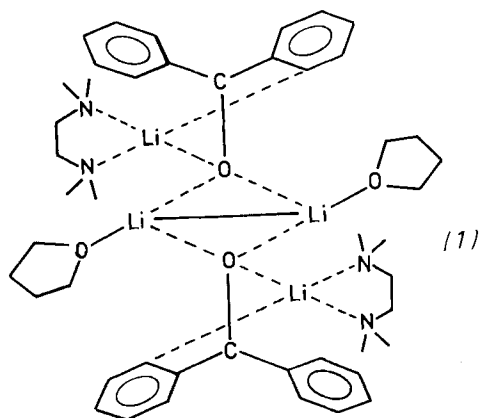
- [1] R. L. Pruett, Adv. Organomet. Chem. 17, 1 (1979).
 [2] C.-Y. Hsu, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc. 97, 3553 (1975).
 [3] R. B. King, A. D. King, Jr., M. Z. Iqbal, C. C. Frazier, J. Am. Chem. Soc. 100, 1687 (1978).
 [4] E. Lindner, G. von Au, H.-J. Eberle, Z. Naturforsch. B 33, 1296 (1978).
 [5] Aus *n*-Heptan kristallisiert (3b) triklin, Raumgruppe P1, *a* = 829.9(4), *b* = 970.0(2), *c* = 1376.9(3) pm, α = 92.85(2), β = 97.37(3), γ = 106.48(3)°, *Z* = 2, ρ_{ver} = 1.801 g·cm⁻³. Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und für 3250 unabhängige Reflexe (θ = 3–25°) mit dem Programmsystem SHEL-76 bis *R* = 0.038 anisotrop verfeinert (außer H). Frau M. Gekeler und Herrn K.-P. Frank danken wir für Unterstützung bei der Strukturbestimmung.
 [6] S. B. Butts, E. M. Holt, S. H. Strauss, N. W. Alcock, R. E. Stimson, D. F. Shriver, J. Am. Chem. Soc. 101, 5864 (1979).

Benzophenon-dilithium als Komplex mit Tetrahydrofuran und Tetramethylethyldiamin

Von Borislav Bogdanović, Carl Krüger und Bernd Wermeckes^[*]

Während Alkalimetall-Addukte aromatischer Kohlenwasserstoffe sowohl in der Struktur als auch im Reaktionsverhalten weitgehend aufgeklärt sind^[1], gibt es zur Konstitution der Alkalimetall-ketyle und der Dianionen aromatischer Ketone und Thioketone lediglich spektroskopische Hinweise^[2]. Wir berichten über Synthese und Struktur einer Benzophenon-dilithium-Verbindung, die je ein Molekül Tetrahydrofuran (THF) und Tetramethylethyldiamin (TMEDA) komplex gebunden enthält.

Unsere Untersuchungen hängen mit Arbeiten über Polyalkalimetall-Komplexe der 1,6,6aλ⁴-Trithiapentalene^[3] und verwandter Verbindungen zusammen. Kristalline Komplexe dieser Art ließen sich bisher nicht isolieren; Benzophenon-dilithium erschien uns als das einfachste Modell dieser poly-metallierten Systeme.



[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Priv.-Doz. Dr. C. Krüger, Dr. B. Wermeckes
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Zur Synthese der Modellverbindung (1) wurde Benzophenon in THF bei 0 °C mit Lithiumsand im Molverhältnis 1:40 umgesetzt. In 7 d stieg das Verhältnis Lithium:Ligand in der roten Lösung langsam auf 3.6:1. Nach Abtrennen überschüssigen Lithiums, Konzentrieren der nun tiefvioletten Lösung und Zusatz von TMEDA fällt das Mono-THF-mono-TMEDA-Addukt des Benzophenon-dilithiums (1) aus (Ausbeute 71%), welches sich aus THF/TMEDA umkristallisieren läßt und violette, außerordentlich luft- und hydrolyseempfindliche Kristalle bildet.

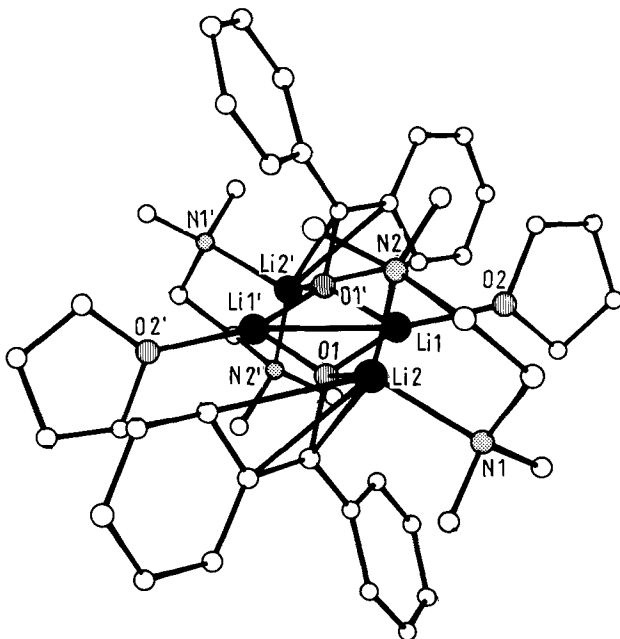


Abb. 1. Struktur des Dimers von (1) im Kristall.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[4] ist (1) ein Dimer (Abb. 1) der Symmetrie $\bar{1}$ (*C*_i), wobei die Sauerstoffatome der symmetriebezogenen Benzophenon-Einheiten (O1, O1') durch ein auf bindendem Abstand (Li1—Li1': 2.452(10) Å)^[5] befindliches Metall-Metall-System überbrückt werden (siehe Abb. 2). Die Li—O-Abstände innerhalb dieses planaren Vierrings sind gleich (1.867(8) Å); der Diederwinkel zwischen planarem Vierring und Ebene des Benzophenon-Gerüsts (O1C1C2C8) beträgt 110.4°. Somit sind beide Lithiumatome (Li1, Li1') dieses Metall-Metall-Systems in Wech-

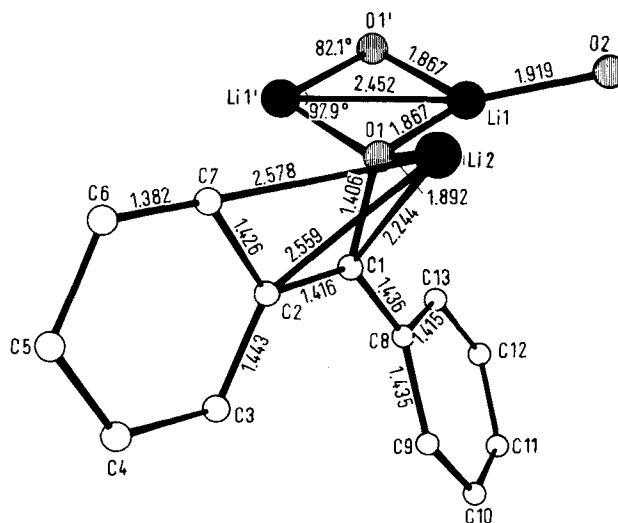


Abb. 2. Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel in (1) (Teilstruktur).