

ω-Rhodan-ω-[4-fluor-phenylmercapto]-4-brom-acetophenon (IVb): Entsprechend aus *IIb* und *Kaliumrhodanid*. Schmp. 158–159° (aus Tetrachlorkohlenstoff). Ausb. 96% d. Th.

$C_{15}H_9BrFNOS_2$ (382.3) Ber. C 47.12 H 2.36 Br 20.90 N 3.67 S 16.78
Gef. C 47.10 H 2.32 Br 20.96 N 3.42 S 16.71

ω-Rhodan-ω-n-dodecylmercapto-4-brom-acetophenon (IVg): Eine Lösung von 5.41 g *IIg* in 40 ccm Aceton wird mit 3 g *Kaliumrhodanid* $\frac{1}{4}$ Stde. in der Kälte geschüttelt, mit Wasser versetzt und die feste Substanz abgesaugt. Man kristallisiert aus warmem Alkohol um. Schmp. 57–58°. Ausb. 3.83 g (74% d. Th.).

$C_{21}H_{30}BrNOS_2$ (456.5) Ber. C 55.25 H 6.62 Br 17.49 S 14.05
Gef. C 55.32 H 6.67 Br 17.21 S 14.40

WALTER HIEBER, GERHARD BRAUN und WOLFGANG BECK

Über Organometallcarbonyle, II¹⁾

Organorheniumpentacarbonyle

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 21. Dezember 1959)

Im Anschluß an Untersuchungen über „Organometallcarbonyle“ konnten außer dem vor kurzem beschriebenen Methylpentacarbonylrhenium weitere Organorheniumpentacarbonyle $Re(CO)_5R$ isoliert werden ($R = COCH_3$, COC_6H_5 , C_6H_5 , $CH_2C_6H_5$). Die kristallinen, gelben bis farblosen Substanzen sind im Vakuum sublimierbar, luftbeständig, hydrophob und in den üblichen organischen Mitteln löslich. Insgesamt zeigen die Organometallcarbonyle von Mangan und Rhenium untereinander große Ähnlichkeit, besonders hinsichtlich ihrer Stabilität. — Die IR-Spektren der Verbindungen werden diskutiert.

Erst in letzter Zeit wurden als erste Vertreter von „Organometallcarbonylen“, d. h. kohlenoxydhaltigen Metallorganen, *Methyltetracarbonylkobalt*, $CH_3Co(CO)_4$ ²⁾, und einige *Alkyl-* und *Acyl-manganpentacarbonyle*^{3,4)} erhalten. Im Anschluß an die Bildungsweise dieser Verbindungen konnte nun gezeigt werden, daß Natriumpentacarbonylrhenat(–I) mit Methyljodid zu *Methylpentacarbonylrhenium*, $CH_3Re(CO)_5$, reagiert⁵⁾. Wie die entspr. Manganverbindung zeichnet es sich durch bemerkenswerte

¹⁾ 108. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 107. Mitteil.: W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. 93, 462 [1960]. — I. Mitteil. über Organometallcarbonyle vgl. W. HIEBER und G. WAGNER, Liebigs Ann. Chem. 618, 24 [1958].

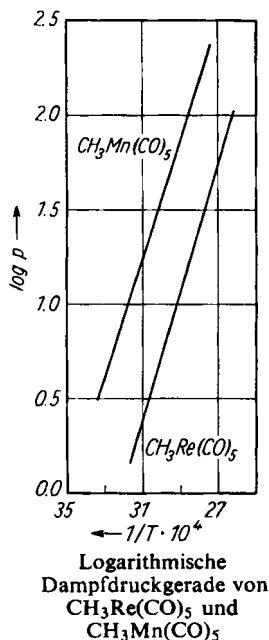
²⁾ W. HIEBER, O. VOHLER und G. BRAUN, Z. Naturforsch. 13b, 192 [1958].

³⁾ R. D. CLOSSON, J. KOZIKOWSKI und T. H. COFFIELD, J. org. Chemistry 22, 598 [1957].

⁴⁾ W. HIEBER und G. WAGNER, Liebigs Ann. Chem. 618, 24 [1958].

⁵⁾ W. HIEBER und G. BRAUN, Z. Naturforsch. 14b, 132 [1959].

Stabilität und Flüchtigkeit aus. Nach den *Dampfdruckmessungen*, die nach der früher beschriebenen statischen Methode durchgeführt wurden, erhält man für die feste



Substanz im Bereich $40-110^\circ$ die Beziehung $\log p = 10.9357 - 3406 \cdot T^{-1}$; daraus errechnet sich die mittlere molare Sublimationswärme $Q_s = 15.56 \text{ kcal Mol}^{-1}$. Die Abbildung zeigt die logarithmischen Dampfdruckgeraden von $\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ und $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ (für kristallisiertes $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ gilt $\log p = 10.9343 - 3125 \cdot T^{-1}$, hiernach $Q_s = 14.371 \text{ kcal Mol}^{-1}$ 4)).

Die Reihe der Organometallcarbonyle des Rheniums konnte inzwischen durch die Darstellung von *Acetyl-, Benzoyl-, Phenyl- und Benzyl-pentacarbonylrhenium* erweitert werden. Diese Verbindungen zeichnen sich gleichfalls durch große *Stabilität* und *Flüchtigkeit* aus; im Gegensatz zu den Carbonylhydriden sind sie sogar längere Zeit luftbeständig.

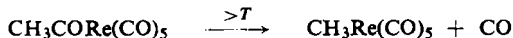
Bis auf die Phenylverbindung können die Substanzen wie das Methylpentacarbonylrhenium aus Alkalipentacarbonylrhenat(−I) dargestellt werden. Zweckmäßig wird hierzu Dirheniumdecarbonyl, gelöst in Tetrahydrofuran, durch Schütteln mit 1-proz. Natriumamalgam in inerte Gasatmosphäre zu Natriumpentacarbonylrhenat(−I) reduziert und die Carbonylmetaillösung mit dem entspr.

Acyl- bzw. Alkylchlorid versetzt. Unter Abscheidung von Natriumchlorid entsteht die betreffende Organorheniumverbindung:

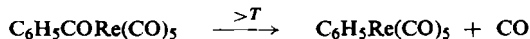


Die Substanzen werden nach Abdampfen des Lösungsmittels und anschließender Sublimation im Vakuum rein erhalten.

Die Umsetzung mit Acetylchlorid führt so zum in blaßgelben Nadelchen kristallisierten *Acetylpentacarbonylrhenium*, $\text{CH}_3\text{CORe}(\text{CO})_5$, in einer Ausbeute von 51% (Schmp. $80-81^\circ$). Erhitzt man diese Verbindung längere Zeit über ihren Schmelzpunkt, so entsteht wie bei der Pyrolyse des entspr. Acetylpentacarbonylmangans unter Abgabe von Kohlenoxyd Methylpentacarbonylrhenium:



Benzoylpentacarbonylrhenium, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CORe}(\text{CO})_5$, entsteht analog aus Natriumpentacarbonylrhenat(−I) und Benzoylchlorid in 70-proz. Ausbeute. Die Verbindung ist zugleich die „Vorstufe“ zur Bildung des *Phenylpentacarbonylrheniums*; die kanariengelben Kristalle schmelzen nämlich bei ca. 120° unter Zersetzung in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_5$ und Kohlenoxyd, entspr.:



Die wesentlich leichter flüchtige Phenylverbindung konnte so nach mehrmaliger Vakuumsublimation analysenrein dargestellt werden. Die farblosen, oft mehrere

Millimeter langen Kristalle schmelzen bei 46–47° zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich erst oberhalb von 150° zersetzt.

Benzylpentacarbonylrhenium, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$, wird aus der Carbonylrhenatlösung und Benzylchlorid in einer Ausbeute von 45 % d. Th. erhalten. Erst nach wiederholtem Umsublimieren i. Vak. fällt die Substanz in hellgelben Kristallen an (Schmp. 33–34°).

Wird eine Lösung von Natriumpentacarbonylrhenat(–I) in Tetrahydrofuran mit Äthylchlorid versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit NaCl ab. Versuche zur Isolierung von reinem *Äthylpentacarbonylrhenium*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_5$, führten bis jetzt nicht zum Ziel, da es nicht gelang, die Substanz restlos vom Lösungsmittel zu befreien.

Die beschriebenen Mangan- und Rhenium-Verbindungen sind in Tab. 1 gegenübergestellt. Letztere sind häufig etwas tiefer farbig.

Tab. 1. Organometallcarbonyle von Mangan und Rhenium

R	$\text{RMn}(\text{CO})_5$		$\text{RRe}(\text{CO})_5$	
	Schmp.	Farbe	Schmp.	Farbe
CH_3	95°	farblos	120°	farblos
CH_3CO	54–55°	farblos	80–81°	schwach gelb
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	95–96°	farblos	120° (Zers.)	kanariengelb
C_6H_5	52°	farblos	46–47°	farblos
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	37.5°	schwach gelb	33–34°	hellgelb

Bemerkung zum Äthylmanganpentacarbonyl

Wie seinerzeit berichtet⁴⁾ führte die Umsetzung von *Natriumpentacarbonylmanganat* mit *Äthyljodid* in Tetrahydrofuran nach Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zu einer farblosen, kristallinen Substanz vom Schmp. 58°, die als *Äthylmanganpentacarbonyl* angesehen wurde. Nach neueren Untersuchungen⁶⁾ stellt jedoch das nach einer im einzelnen noch nicht näher veröffentlichten Arbeitsweise in 60-proz. Ausbeute anfallende *Äthylmanganpentacarbonyl* eine *Flüssigkeit* dar, während es sich bei der bei 58° schmelzenden Substanz um *Propionylmanganpentacarbonyl* handelt. Die bei einer Nacharbeitung des früheren Versuchs erhaltene Substanz erwies sich nun tatsächlich als identisch mit dem aus *Natriumpentacarbonylmanganat* und *Propionylchlorid* dargestellten *Propionylmanganpentacarbonyl* (nach Versuchen von Dipl.-Chem. F. THEUBERT). Bei der beschriebenen Arbeitsweise muß das bei einer teilweisen, noch nicht näher geklärten Zersetzung freiwerdende CO die irreversible Carbonylierung⁷⁾ zum *Propionylmanganpentacarbonyl* bewirkt haben. Auch die damals für *Äthylmanganpentacarbonyl* angegebenen *Dampfdruckwerte* sind somit der *Propionyl-Verbindung* zuzuschreiben.

Infrarot-Spektren

Die IR-Absorptionsspektren der Organorheniumpentacarbonyle $\text{Re}(\text{CO})_5\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, CH_3CO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, C_6H_5) weisen die charakteristischen Gruppenfrequenzen auf. Mit Ausnahme der Benzylverbindung erscheinen im Bereich von 3070–2820/cm jeweils drei C–H-Valenzfrequenzen. Bei 5 μ treten eine Reihe von intensiven, scharfen Absorptionsbanden auf, die Valenzschwingungen endständiger C–O-Gruppen darstellen und deren erste Oberschwingungen bei 4100–3925/cm sichtbar sind. Die Schwingungen bei 2500 bis

⁶⁾ T. H. COFFIELD, Privatmitteilung.

⁷⁾ T. H. COFFIELD, Vortrag auf der Internat. Conference on Coordination Chemistry, London, April 1959.

2125 w--m	2127 w--m	2131 w--m	2130 m	2134 m	2133 m	2126 m	2126 m	2132 m	2131 m
		2068 } m	2063 m	2096				2124 (sh)	
2068 w	2070 m(sh)	2061 }		2068 m	2057 m	2070 m	2070 m	2070 m	2072 m
2040 w--m	2022 s(sh)	2045 m	2052 m(sh)			2053 w	2053 m(b)	2055 (sh)	2058 m(sh)
2010 ss	2005 ss	2018 ss		2018 ss	2029 s(sh)	2015 ss	2010 ss	2047 (sh)	
		2001 m--s	2006 ss	2001 s	2007 ss			2021 ss	2009 ss
1979 m--s	1971 s	1976 w--m	1975 s	1978 m	1981 ss	1986 s	1984 s(sh)	1991 s	1969 s(sh)
1939 w		1810		1927 w	1930 m	1945	1920	1952 (sh)	
	1558 w	1641 w(sh)		1801		1872		1873	
	1544 w	1617 m	1601 s	1702		1867		1857	
	1191 w		1559	1599 w--m	1597 w	1859		1801	
	1185 w		1543	1585 w--m	1579 w	1797		1574 w	1570 w
	1178 w	1419	1422	1568 m	1562 m	1733	1735		1560
	1085	1409 w--m	1404	1442 w	1440 w	1599 m	1598 w		1545
	1033	1329 m		1338			1558	1479 w--m	1477 w
	952 w--m	1072 s	1072 m	1180 w	1180 w		1487 w	1451	
		952 w	948 w	1151 m	1157 w--m		1205	1425	1422
		914 m	914 m	857 m	859 m		757 w(b)	1370	
					767 w		698 m(b)	1335	
				693 m	694 w--m			1313	1152
								1066 w	1064 w
								1012 m	1011 w
								997 w	995
								952 w	948 w(b)
									901
									729 m
									703 m
								701 m	

*) ss = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; sh = Schulter; b = breit. Schwingungen ohne Intensitätsangabe treten sehr schwach auf.

2420/cm dürften Kombinationsschwingungen ($\nu_{C-O} + \delta_{C-O}$) zuzuordnen sein. Für die Verbindungen, die einen Phenylrest enthalten, liegen die charakteristischen Frequenzen im Bereich von 1950–1740/cm, 1600–1470/cm (C–C-Valenzfrequenzen), sowie bei ~ 750 und 700/cm (C–H-Deformationsschwingungen \perp). Für die Benzoylverbindung sind besonders die Absorptionen bei 1600 und 1580/cm kennzeichnend.

In den Organorheniumcarbonylen darf zweifellos eine *direkte Re-C-Bindung* der Liganden R an das Metallatom angenommen werden. Das Auftreten von mehr als drei Absorptionsbanden, die ν_{C-O} zugeordnet werden können, weist auf eine geringere Symmetrie als (pseudo) C_{4v} hin. Indessen erscheint wie bei den entsprechenden Manganpentacarbonylen eine weitgehend oktaedrische Umgebung des zentralen Rheniumatoms plausibel. Offensichtlich ist die tetragonal-pyramidale Struktur des $Re(CO)_5$ -Skeletts durch die organischen Reste derart gestört, daß 4 oder 5 ν_{C-O} IR-aktiv werden. Die Lage der C–O-Valenzschwingungsbanden im Spektrum der verschiedenen Organorheniumcarbonyle $Re(CO)_5R$ ist dabei weitgehend unabhängig von der Natur des Restes R.

Im Spektrum der *Methylverbindung* zeigen sich ebenso wie bei $CH_3Mn(CO)_5$ ⁸⁾ drei C–H-Valenzschwingungen; eine symmetrische CH_3 -Gruppe ließe hingegen nur zwei ν_{C-H} erwarten. Für die Acylverbindungen $CH_3C(=O)Re(CO)_5$ und $C_6H_5C(=O)Re(CO)_5$ liegen die C–O-Valenzschwingungen der Ketogruppe bei 1617 bzw. 1568/cm (Lösung in CCl_4), während gesättigte aliphatische Ketone bei ~ 1700 /cm absorbieren. Auch für $CH_3COMn(CO)_5$ ist eine Verschiebung der entsprechenden C=O-Schwingung nach kleineren Frequenzen, gemäß einem geringeren C=O-Doppelbindungsanteil festzustellen. Dies weist darauf hin, daß die Ketogruppe fähig ist, Elektronen vom Metallatom abzuziehen, womit – in Analogie zu organischen Ketoverbindungen – eine Verminderung der C–O-Bindungsordnung verknüpft ist. Gegebenenfalls ist eine Beteiligung der polaren Grenzstruktur $Me=\overset{\oplus}{C}=\overset{\ominus}{O}-R$ am Bindungszustand zu berücksichtigen.

Weitere verfeinerte Aussagen sollen erst nach Vermessung der gasförmigen Substanzen, sowie nach einer eingehenden Untersuchung des längerwelligen Spektralbereichs gemacht werden. Ebenso wird über andere physikalisch-chemische Messungen demnächst berichtet.

Die IR-Absorptionsspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Doppelstrahlphotometer, Mod. 21, mit NaCl- und LiF-Optik registriert. Die Aufnahme eines großen Teils der Spektren verdanken wir Herrn Dr. O. VOHLER.

⁸⁾ W. E. WILSON, Z. Naturforsch. **13b**, 349 [1958].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das für die Reaktionen verwendete *Rheniumpentacarbonyl* wird nach dem Hochdruckverfahren in mit Kupfer ausgekleideten Stahlautoklaven aus Rheniumheptoxyd und Kohlenoxyd⁹⁾ dargestellt. Sämtliche Versuche müssen in inerter Gasatmosphäre unter peinlichem Luftausschluß durchgeführt werden; im übrigen sei bezüglich der Versuchsmethodik auf frühere Angaben verwiesen¹⁰⁾.

Dampfdruckmessung von Methylpentacarbonylrhenium

Zur Bestimmung des Sättigungsdrucks diene eine schon früher beschriebene Vorrichtung, die nach dem Nullprinzip arbeitet¹¹⁾. Das Substanzgefäß und das Nullmanometer werden in ein mit Paraffinöl gefülltes, durchsichtiges DEWAR-Gefäß vollständig eingetaucht; als Heizquelle wird ein Tauchsieder benützt. Die Aufheizzeit beträgt für den gesamten Temperaturbereich 3 Stdn.

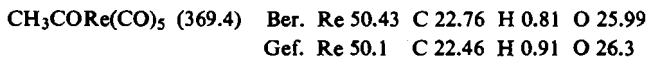
Tab. 3. Sättigungsdrucke des $\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_5$

t (°C)	p (Torr)	t (°C)	p (Torr)
42.5	1.5	91.3	38.2
53.9	3.3	93.4	42.5
59.8	5.0	94.8	48.8
65.4	7.5	97.7	56.0
70.2	10.5	99.0	61.9
75.2	14.0	100.2	66.5
78.7	17.0	102.5	74.4
81.5	20.5	103.0	80.5
83.9	23.5	106.1	91.0
86.7	29.0	107.0	107.5
89.8	34.0		

Darstellung der Verbindungen

Die zu den Umsetzungen verwendete Natriumpentacarbonylrhenatlösung wird durch Reduktion von Dirheniumdecarbonyl mit Natriumamalgam dargestellt. Dazu wird $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ in einem Scheidetrichter mit seitlich angesetztem Hahn für die Stickstoffzufuhr in Tetrahydrofuran gelöst und längere Zeit mit überschüssigem 1-proz. Natriumamalgam geschüttelt. Anschließend läßt man das noch vorhandene Amalgam ab und filtriert die schwach gelbe, luftempfindliche Carbonylmétallatlösung.

Acetylpentacarbonylrhenium: Eine aus 1.005 g (1.54 mMol) *Rheniumpentacarbonyl* in 50 ccm Tetrahydrofuran bereitete Carbonylrhenatlösung wird mit 0.219 ccm (0.242 g, 3.08 mMol) *Acetylchlorid* p. a. versetzt. Nach Abscheidung größerer Mengen Natriumchlorid wird das Reaktionsgemisch zur Trockne eingedampft und der Rückstand bei 40° i. Hochvak. sublimiert. Die in einer Ausbeute von 580 mg (entspr. 51 % d. Th.) erhaltenen blaßgelben Nadelchen schmelzen bei 80–81°. Sie sind längere Zeit luftbeständig, hydrophob und in den gebräuchlichen organischen Mitteln löslich. Erhitzt man die Substanz einige Zeit über ihren Schmelzpunkt, so entsteht unter Abgabe von Kohlenoxyd *Methylpentacarbonylrhenium*, das direkt aus dem Zersetzungsprodukt i. Vak. sublimiert.



9) W. HIEBER und H. FUCHS, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 262 [1941].

10) W. HIEBER, W. ABECK und H. K. PLATZER, Z. anorg. allg. Chem. **280**, 246 [1955].

11) W. HIEBER und E. ROMBERG, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 332 [1935].

Benzoylpentacarbonylrhenium: 905 mg (1.39 mMol) $Re_2(CO)_{10}$, gelöst in 50 ccm Tetrahydrofuran, werden zu *Natriumcarbonylrhenat* reduziert und mit 0.320 ccm (0.389 g, 2.78 mMol) *Benzoylchlorid* umgesetzt. Nach erfolgter NaCl-Abscheidung wird das Solvens unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand bei 80–100° i. Vak. sublimiert. Infolge Zersetzung enthält das Sublimat stets noch geringe Mengen von Phenylpentacarbonylrhenium, das infolge seiner wesentlich größeren Flüchtigkeit durch nochmalige Vakuumsublimation bei 40° vom Hauptprodukt leicht abgetrennt wird; letzteres erhält man so in einer Ausbeute von 835 mg, entspr. 70% d. Th. Die kanariengelbe, kristalline Benzoylverbindung schmilzt bei ca. 120° unter allmählicher Zersetzung in Phenylpentacarbonylrhenium und Kohlenoxyd.

$C_6H_5CORe(CO)_5$ (431.5) Ber. C 33.40 H 1.17 O 22.25 Gef. C 33.4 H 1.21 O 22.7

Phenylpentacarbonylrhenium: 279 mg *Benzoylpentacarbonylrhenium* werden in einem abgeschlossenen, evakuierten Gefäß 2 Min. lang auf 125° erhitzt. Unter lebhafter Entwicklung von Kohlenoxyd zersetzt sich die Substanz zu einer bräunlichen Masse. Die leichtflüchtige Phenylverbindung wird durch anschließende Vakuumsublimation bei 40° in einer Ausbeute von 224 mg (entspr. 86% d. Th.) erhalten. Die nach mehrmaligem Umsublimieren völlig farblosen, stark lichtbrechenden Kristalle schmelzen bei 46–47°. Bei schnellem Erhitzen in inerter Gasatmosphäre ist die Substanz bis ca. 150° stabil; unter der Einwirkung von Luft-sauerstoff färbt sie sich im Verlaufe mehrerer Stunden gelb.

$C_6H_5Re(CO)_5$ (403.5) Ber. Re 46.17 C 32.74 H 1.25 O 19.83
Gef. Re 45.7 C 32.45 H 1.36 O 20.1

Benzylpentacarbonylrhenium: 856 mg (1.31 mMol) *Rheniumpentacarbonyl* werden in 50 ccm Tetrahydrofuran gelöst und die nach der Reduktion mit Natriumamalgam erhaltene Carbonylmetallatlösung mit 0.310 ccm (332 mg, 2.62 mMol) *Benzylchlorid* p. a. versetzt. Nach ca. 1 stdg. Stehenlassen ist die Reaktion unter Abscheidung von Natriumchlorid abgelaufen. Aus dem zur Trockne eingedampften Reaktionsgemisch sublimiert die Benzylverbindung bei 60° i. Vak. als gelbe Flüssigkeit, die nach öfterem Umsublimieren in hellgelben Kristallen von charakteristischem, scharfem Geruch kristallisiert. Ausb. 505 mg, entspr. 45% d. Th.; Schmp. 33–34°.

$C_6H_5CH_2Re(CO)_5$ (417.5) Ber. Re 44.62 H 1.69 O 19.16 Gef. Re 45.0 H 1.57 O 19.2