

Notizen / Notes

Synthese und Struktur von 4,4'-Bis[phenyl(triphenylphosphonio)methyl]-biphenyl-diperrhenat

Detlev Hesse, Herbert W. Roesky* und Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 26. Oktober 1991

Key Words: Biphenyl derivative / Triphenylphosphonio derivative / Diperrhenate, preparation and structure of

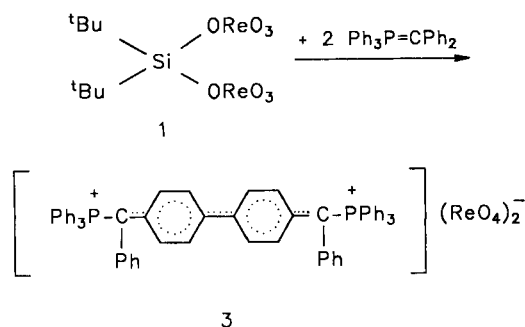
Synthesis and Structure of 4,4'-Bis[phenyl(triphenylphosphonio)methyl]biphenyl Diperrhenate

(*t*Bu)₂Si(OReO₃)₂ (**1**) reacts with Ph₃P=CPh₂ (**2**) to form the title compound [4-Ph₃PC(Ph)C₆H₄]₂(ReO₄)₂ (**3**), the structure of which is confirmed by an X-ray structural analysis.

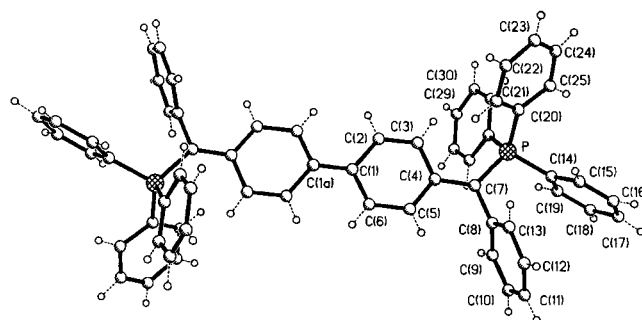
In diesem Artikel berichten wir über die Darstellung und Strukturaufklärung eines ionischen Perrhenats(VII) mit ylidischem Phosphonium-Kation. Als Ausgangsverbindung diente das von uns dargestellte (*t*Bu)₂Si(OReO₃)₂ (**1**)^[1]. Wie bereits mitgeteilt, reagiert **1** mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanat zu einem Rhenium(VII)-Cluster^[2]. Uns interessierte das Reaktionsverhalten von **1** gegenüber dem Phosphor-Ylid Ph₃P=CPh₂ (**2**)^[3]. Eine mögliche Reaktion von **1** mit dem Ylid **2** sahen wir in der Pseudo-Wittig-Olefinierung unter Abspaltung von Phosphanoxid und Bildung einer Carbenverbindung^[4].

Ergebnisse und Diskussion

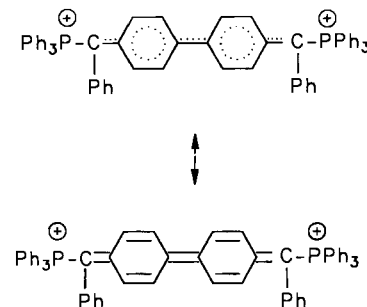
Die Umsetzung von **1** mit **2** in THF bei -78 °C führt zu der salzartigen Verbindung [4-Ph₃PC(Ph)C₆H₄]₂(ReO₄)₂ (**3**), ein intensiv violetter Feststoff, der in einer Ausbeute von 44% gewonnen wird.



Die Charakterisierung von **3** erfolgte durch ³¹P-NMR-, ¹H-NMR-, IR-, UV-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie. Die EI-, FD- und FAB-Massenspektren zeigen lediglich Signale von Fragment-Ionen wie die der Spaltprodukte des Kations *m/z* = 362 [(PhC(O)C₆H₄)₂] und 278 (Ph₃PO). ESR-Untersuchungen von **3** in Chloroform ergaben kein signifikantes Signal und schließen daher einen Radikalzustand der Substanz aus. Das formal durch Hydridabspaltung aus Ph₃PCPh₂ und anschließende Dimerisierung entstandene [4-Ph₃PC(Ph)C₆H₄]₂-Dikation ist bekannt^[5]. Die Struktur von **3** konnte durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abb. 1).

Abb. 1. Molekülstruktur des Kations von **3** mit Bezifferung wie in Lit.^[5]Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **3**

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **3** erhält man aus Chloroform bei Raumtemperatur mit 5 Lösungsmittelmolekülen pro Elementarzelle. Die relativ kurzen Bindungsabstände C(1)–C(1a) (137 pm) und C(4)–C(7) (138.3 pm) lassen auf einen starken Mehrfachbindungsanteil schließen. Entsprechende Bindungen in Biphenylen haben für die Aryl–Aryl-Bindung Werte zwischen 148 und 150 pm^[6]. Der P–C(7)-Abstand von 181.1 pm dokumentiert eine P–C-Einfachbindung^[7]. Eine Delokalisierung der p-Elektronen zwischen dem Phosphor- und dem Kohlenstoff-Atom sollte daher nicht vorliegen, so daß sich die Resonanzstrukturen in Abb. 2 formulieren lassen.

Abb. 2. Resonanzstrukturen des Kations von **3**

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Volkswagen-Stiftung* für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Professor A. Müller, Bielefeld, danken wir für ESR-Messungen.

Experimenteller Teil

Alle Glasgeräte und Lösungsmittel wurden sorgfältig nach den üblichen Methoden getrocknet und die Reaktionen unter trock-

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^{-1}$) [pm^2] von **3** (äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors)

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|------------|-----------|---------|
| Re | 1380(1) | -74(1) | 1331(1) | 58(1) |
| O(1) | 1085(3) | 404(19) | 1834(9) | 88(7) |
| O(2) | 1502(6) | 1320(22) | 857(9) | 128(10) |
| O(3) | 1175(5) | -1425(19) | 917(8) | 88(8) |
| O(4) | 1735(4) | -726(18) | 1699(8) | 72(6) |
| P | 1390(1) | -6510(6) | -1192(2) | 39(2) |
| C(1) | 170(4) | -4984(28) | -94(8) | 44(6) |
| C(2) | 265(5) | -5789(25) | -631(9) | 51(8) |
| C(3) | 605(6) | -5890(22) | -809(10) | 51(9) |
| C(4) | 894(5) | -5208(22) | -453(8) | 41(7) |
| C(5) | 806(5) | -4299(19) | 45(9) | 38(7) |
| C(6) | 450(7) | -4174(24) | 220(10) | 65(9) |
| C(7) | 1243(5) | -5276(22) | -606(9) | 48(8) |
| C(8) | 1530(5) | -4498(21) | -242(9) | 38(7) |
| C(9) | 1676(5) | -5092(28) | 306(9) | 53(7) |
| C(10) | 1931(7) | -4277(28) | 620(11) | 63(9) |
| C(11) | 2047(6) | -2979(34) | 421(13) | 74(12) |
| C(12) | 1903(7) | -2451(30) | -95(13) | 81(12) |
| C(13) | 1657(6) | -3191(27) | -433(10) | 60(9) |
| C(14) | 1861(5) | -6754(24) | -1080(8) | 39(7) |
| C(15) | 2085(6) | -5650(30) | -1286(11) | 68(10) |
| C(16) | 2438(7) | -5760(27) | -1199(11) | 63(10) |
| C(17) | 2588(6) | -6989(40) | -881(12) | 87(13) |
| C(18) | 2363(8) | -8113(32) | -694(12) | 90(12) |
| C(19) | 1998(6) | -7924(25) | -790(10) | 54(9) |
| C(20) | 1298(5) | -5695(24) | -1941(9) | 39(7) |
| C(21) | 1076(7) | -4523(28) | -2027(11) | 70(11) |
| C(22) | 1007(8) | -4000(31) | -2622(11) | 90(12) |
| C(23) | 1145(7) | -4689(26) | -3098(10) | 67(10) |
| C(24) | 1361(7) | -5832(29) | -3003(10) | 74(11) |
| C(25) | 1463(7) | -6350(27) | -2432(9) | 65(10) |
| C(26) | 1182(5) | -8320(23) | -1151(9) | 43(7) |
| C(27) | 1127(6) | -8934(26) | -580(10) | 57(9) |
| C(28) | 957(6) | -10277(23) | -518(12) | 61(10) |
| C(29) | 832(7) | -10957(27) | -1039(12) | 77(12) |
| C(30) | 880(8) | -10402(26) | -1600(12) | 79(12) |
| C(31) | 1059(6) | -9116(28) | -1658(9) | 60(9) |
| C(1') | 342(5) | 915(18) | 1232(7) | 139(19) |
| Cl(1) | 115(4) | 1978(22) | 1717(8) | 280(11) |
| Cl(2) | 516(4) | 2028(18) | 701(7) | 235(9) |
| Cl(3) | 78(4) | -339(17) | 850(9) | 259(11) |
| C(2') | 2816(2) | 6556(18) | 2379(8) | 74(7) |
| Cl(4) | 3041(4) | 5798(16) | 1808(5) | 230(8) |
| Cl(5) | 3051(3) | 7989(10) | 2700(4) | 145(5) |
| Cl(6) | 2402(2) | 7137(12) | 2152(4) | 131(4) |
| C(3') | 103(10) | 7102(36) | 2416(23) | 174(59) |
| Cl(7) | -277(14) | 8014(47) | 2204(22) | 345(33) |
| Cl(8) | 457(10) | 7388(43) | 1988(17) | 262(22) |
| Cl(9) | -33(15) | 5335(35) | 2262(18) | 235(22) |

nem Stickstoff ausgeführt. — IR: Bio-Rad FTS-7; nur die stärksten Banden werden mitgeteilt. — UV: Perkin-Elmer 320. — ESR: Bruker ECS 106, Anorganisch-Chemisches Institut, Bielefeld. — MS: Finnigan MAT 8230. — NMR: Bruker AM 250; Referenz TMS (^1H), 85proz. H_3PO_4 (^{31}P). — Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

4,4'-Bis[phenyl(triphenylphosphonio)methyl]biphenyl-diperrhenat (3): Eine Lösung von 1.65 g (2.57 mmol) **1** in 30 ml THF wird auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung aus 2.23 g (5.20 mmol) **2** in 50 ml THF tropfenweise versetzt. Nach Beendigung der Zugabe läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen und rührt ca. 12 h. Der intensiv violette Niederschlag wird abgetrennt, dreimal mit wenig kaltem THF gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 1.54 g (44%) tiefviolette Kristalle von **3**, die sich ab 213°C zersetzen. — IR (KBr, Preßling): $\tilde{\nu} = 1437, 1106 \text{ st}, 908 \text{ sst}(\text{br}), 691 \text{ st}, 541 \text{ cm}^{-1} \text{ st}$. — UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} 530 \text{ nm}$. — ^{31}P -NMR (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.3 \text{ (s)}$. — ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.1 - 7.8 \text{ (m)}$. — EI-MS: m/z (%) = 362 (6) [$\text{M}^+ - 2 \text{ Ph}_3\text{P} - 2 \text{ ReO}_3$], 278 (100) [Ph_3PO].

$\text{C}_{62}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{P}_2\text{Re}_2$ (1355.5) Ber. C 54.9 H 3.6 P 4.6
Gef. C 55.3 H 4.0 P 4.2

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 3^[8]: **3** kristallisiert mit fünf Molekülen CHCl_3 monoklin, $C2/c$, mit den Gitterkonstanten $a = 3786.9(16)$, $b = 899.9(5)$, $c = 2199.2(5) \text{ pm}$, $\beta = 93.07(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.73 \text{ Mg m}^{-3}$. 9748 Reflexe wurden mit einem Stoe-Vierkreis-Diffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung bis $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ gemessen. Davon wurden 2854 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ für die Strukturbestimmung und Verfeinerung verwendet: $R = 0.082$, $R_w = 0.089$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008 F^2$.

CAS-Registry-Nummern

1: 130933-27-6 / **2:** 4214-38-4 / **3:** 138983-07-0

- ^[1] H. W. Roesky, A. Mazzah, D. Hesse, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 519–521.
- ^[2] H. W. Roesky, D. Hesse, R. Bohra, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1913–1915.
- ^[3] L. Horner, A. Gross, *Liebigs Ann. Chem.* **1955**, *591*, 117–134; L. Horner, E. Lingnau, *ibid.* **1955**, *591*, 135–137.
- ^[4] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907.
- ^[5] C. Kooistra, J. M. F. van Dijk, P. M. van Lier, H. M. Buck, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1973**, *92*, 961–969.
- ^[6] A. C. Hazell, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1978**, *34*, 3037–3040.
- ^[7] R. D. Gilardi, I. L. Karle, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1972**, *28*, 3420–3425.
- ^[8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55849, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[414/91]