

Dichlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)rhenium(VII)-tris(hexafluoroantimonat): Synthese des ersten Rhenocen(VII)-dichlorid-Kations

Petra Gowik, Thomas Klapötke* und Inis Tornieporth-Oetting

Institut für Anorganische Analytische Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 9. August 1989

Key Words: Fluorine, application in organometallic chemistry / Rhenocene(V)-trichloride /
Rhenocene(VII)-dichloride trication

Dichlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)rhenium(VII) Tris(hexafluoroantimonat): Synthesis of the First Rhenocene(VII) Dichloride Cation

Rhenocene trichloride ($[\text{Cp}_2\text{ReCl}_2]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$, **1**) reacts with one equivalent of AgSbF_6 and three equivalents of SbF_5 to provide $[\text{Cp}_2\text{ReCl}_2]^{\oplus}[\text{SbF}_6]_3^{\ominus}$ (**2**) in high yield. **2** contains the first rhenocene(VII) dichloride cation and is the first member of a 16-electron group-7 species of the type $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^{\oplus}[\text{EF}_6]_n^{\ominus}$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}; n = 0; \text{M} = \text{V, Nb}; n = 1; \text{M} = \text{Mo, W}; n = 2; \text{M} = \text{Re}; n = 3; \text{E} = \text{As, Sb}$).

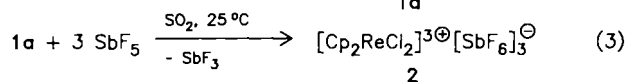
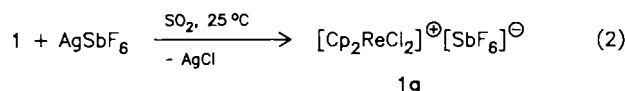
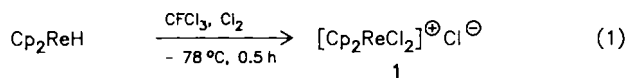
Durch Oxidation von $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ [$\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$] zu Cp^*ReO_3 konnten Herrmann et al. zeigen¹⁾, daß Cyclopentadienyl-Metall-Bindungen nicht auf Metallatome in niedrigen Oxidationsstufen beschränkt sind. Gegenwärtig untersuchen wir Reaktionen, die zur Darstellung von Metallorganika mit Zentralmetallatomen in ihren höchsten Oxidationsstufen führen, speziell auch im Hinblick auf den Einsatz fluorhaltiger, starker Oxidantien wie elementaren Fluors selbst²⁾ oder hochfluorierter Nichtmetall- und Übergangsmetall-Verbindungen wie AsF_5 , SbF_5 ³⁾ oder WF_6 ⁴⁾. Im Rahmen dieser Untersuchungen gelang uns die Synthese und strukturelle Charakterisierung der Komplexkationen $[\text{Cp}_2\text{VCl}_2]^{\oplus}$ und $[\text{Cp}_2\text{NbCl}_2]^{\oplus, 2, 3)}$ und kürzlich auch die der Vertreter der 6. Gruppe $[\text{Cp}_2\text{MoCl}_2]^{\oplus, 2)}$ und $[\text{Cp}_2\text{WCl}_2]^{\oplus, 5)}$. Obgleich ebenfalls das Monokation des Rhenocendichlorids $[\text{Cp}_2\text{ReCl}_2]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ bekannt ist (18-Elektronen-Komplex)⁶⁾, fehlen unseres Wissens nach bislang jegliche Hinweise auf die Existenz des d^0 -konfigurierten Triplikations $[\text{Cp}_2\text{ReCl}_2]^{\oplus, 3)}$, das isovalenzelektronisch zu den neutralen Metallocendichloriden der 4. Gruppe oder den Mono- und Dikationen der 5. und 6. Gruppe ist. Andererseits weckte die große Bildungstendenz und Stabilität von Cp^*ReO_3 Hoffnung auf die mögliche Synthese von $[\text{Cp}_2\text{ReCl}_2]^{\oplus, 3)}$, als erstem Vertreter einer Spezies der Mangan-Triade in der Reihe der d^0 -konfigurierten 16-Elektronen-Komplexkationen des Typs $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]^{\oplus, n}$ (Gruppe: 4, $n = 0$; 5, $n = 1$; 6, $n = 2$; 7, $n = 3$).

Die Synthese von $[\text{Cp}_2\text{ReH}]$ erfolgte nach Literaturvorschrift⁶⁾. $[\text{Cp}_2\text{ReCl}_2]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ (**1**) wurde nach modifizierter Literaturvorschrift⁶⁾ (s. Exp. Teil) aus $[\text{Cp}_2\text{ReH}]$ durch Chlorierung in Frigen bei -78°C gemäß Gleichung (1) dargestellt. Hierdurch konnte die Ausbeute auf über 95% gesteigert werden.

1 reagiert mit einem Äquivalent AgSbF_6 in flüssigem SO_2 bei Raumtemperatur quantitativ zum Hexafluoroantimonat **1a** [Gleichung (2)].

Die Umsetzung von **1a** mit drei Äquivalenten SbF_5 , ebenfalls in flüssigem SO_2 bei Raumtemperatur, führt zur vollständigen Oxidation des Komplexes und zur quantitativen Bildung des Tris(hexa-

fluoroantimonat)-Komplexes **2** mit dem Zentralmetallatom Rhenium in seiner maximalen Oxidationsstufe [Gleichung (3)].



2 ist in Substanz (schwarz) wie auch in Lösung (SO_2 , tiefrot) stark hydrolyseempfindlich und neigt zur Zersetzung unter Zerfließen und Violettfärbung. Die Identität von **2** ist elementaranalytisch gesichert; ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Resonanzen (Exp. Teil). Auffällig ist eine deutliche Tieffeldverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum von **2** ($\delta = 6.70$, s; SO_2 , rel. zu TMS) gegenüber **1** ($\delta = 6.30$, s; SO_2 , rel. zu TMS), was mit der höheren positiven Ladung des Komplexkations gut übereinstimmt. Hiermit in Einklang ist auch eine Verschiebung der Re-Cl-Streckschwingungen im IR-Spektrum von $\tilde{\nu} = 314$ und 295 cm^{-1} bei **1** zu $\tilde{\nu} = 340$ bzw. 296 cm^{-1} bei **2** (Exp. Teil). Obgleich **2** nach Umkristallisation aus $\text{SO}_2/\text{SO}_2\text{ClF}$ teilweise kristallin anfing, zersetzte sich die Kristallmasse rasch, so daß bisher keine zur Röntgendiffraktometrie geeigneten Kristalle erhalten werden konnten.

Wir danken Herrn Dr. H.-J. Kroth für die Aufnahme der ^{19}F -NMR-Spektren, und dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Angaben zur Arbeits- und Analysetechnik finden sich in Lit.²⁾; die Handhabung der Produkte erfolgte in einer Drybox in Ar-Atmosphäre. Die Synthese von $[\text{Cp}_2\text{ReH}]$ ⁶⁾ und AgSbF_6 ⁷⁾ erfolgte nach Literaturvorschriften. Eingesetzte Lösungsmittel wurden durch Destillation gereinigt und getrocknet: SO_2 (Messer-Griesheim, CaH_2), CFCl_3 (Merck, P_4O_{10}), SO_2ClF (Aldrich, Molekularsieb). Die Reinigung von Cl_2 (Linde) und SbF_5 (Alfa) erfolgte durch doppelte Destillation.

Dichlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)rhenium(V)-chlorid (1): In eine Lösung von 0.1121 g (0.353 mmol) $[\text{Cp}_2\text{ReH}]$ in 10 ml CFCl_3 werden bei -78°C 4 mmol Cl_2 kondensiert. Nach 30 min. Rühren bei -78°C wird die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmt; Lösungsmittel und überschüssiges Chlor werden i. Vak. abgezogen. Umkristallisieren des Rohproduktes aus 5 ml SO_2 liefert analysen-

reines **1** in 98% Ausbeute (0.1463 g). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, SO_2 , rel. zu TMS): $\delta = 6.30$ (s).

Dichlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)*rhenium(VII)-tris*(hexafluoroantimonat) (**2**): 0.1298 g (0.307 mmol) **1** werden bei 20°C in 5 ml SO_2 gelöst und mit einer Lösung von 0.1055 g (0.307 mmol) AgSbF_6 in 5 ml flüssigem SO_2 versetzt. Das ausgefallene AgCl wird abfiltriert (D4-Fritte) und die klare, violette Lösung von **1a** auf -50°C gekühlt. In diese Lösung wird innerhalb von 1 h eine Lösung von 0.2012 g (0.928 mmol) SbF_5 in 5 ml flüssigem SO_2 kondensiert und das Reaktionsgemisch auf 20°C erwärmt. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird von ausgefallenem SbF_3 abfiltriert (D4-Fritte) und das SO_2 innerhalb von 10 h langsam verdampft, wobei **2** als schwarzer Feststoff analysenrein in nahezu quantitativer Ausb. (96%, 0.323 g) anfällt. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3095\text{ cm}^{-1}$ (CH), 1128 w (CH), 1010 w (CH), 865 s (CH), 650 vs (SbF), 340 sh (ReCl), 295 sh (ReCl),

275 vs (SbF). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, SO_2 , rel. zu TMS): $\delta = 6.70$ (s). — $^{19}\text{F-NMR}$ (100 MHz, SO_2 , rel. zu CFCl_3): $\delta = -110$ (m).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_{18}\text{ReSb}_3$ (1094.52) Ber. C 10.97 H 0.92
Gef. C 10.61 H 0.86

CAS-Registry-Nummern

1: 12184-25-7 / **2**: 122923-76-6 / Cp_2ReH : 1271-32-5

- ¹⁾ W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* **96** (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 383.
- ²⁾ P. Gowik, T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.* **368** (1989) 35.
- ³⁾ P. Gowik, T. Klapötke, J. Pickardt, *Organometallics*, im Druck.
- ⁴⁾ P. Gowik, T. Klapötke, *J. Fluorine Chem.*, im Druck.
- ⁵⁾ P. Gowik, T. Klapötke, P. White, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1649.
- ⁶⁾ R. L. Cooper, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 1155.
- ⁷⁾ T. Klapötke, *Polyhedron* **8** (1989) 311.

[253/89]