

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, CXXIX^[1]**Chlorotrioxorhenium. Neue Synthesen, Reaktionen und Derivate**Wolfgang A. Herrmann^{a*}, Fritz E. Kühn^{a1+1}, Carlos C. Romão^{a1++1}, Matthias Kleine^a und Janos Mink^bAnorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München^a,
Lichtenbergstraße 4, D-85747 GarchingUniversity of Veszprém, Department of Analytical Chemistry^b,
P.O. Box 158, H-8201 Veszprém

Eingegangen am 12. August 1993

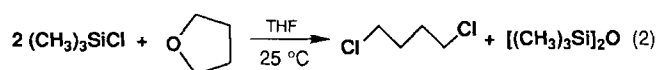
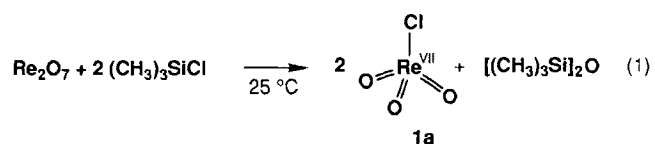
Key Words: Rhenium compounds / Thermogravimetry / Organometallic Oxides**Multiple Bonds between Main Group Elements and Transition Metals, CXXIX^[1]. – Chlorotrioxorhenium. Novel Syntheses, Reactions, and Derivatives**

Chlorotrioxorhenium (**1a**) and homologs of formula X–ReO₃ (**1b–e**) are generated from Re₂O₇ and either ZnX₂, (n-C₄H₉)₃SnX, [(n-C₄H₉)₄N]X, or [(C₆H₅)₄P]X in clean reactions. Compounds **1a–f** form with stable six-coordinate adducts XReO₃·L (**2a–f**, **3a**, **4a**, **5a**; L = N,N'-ligand) upon addition of the free ligand L, e.g. 2,2'-bipyridine. **1a** is readily alkyl-

lated by means of SnR₄ or ZnR₂ to form organorhenium(VII) oxides in good yields. These synthetic routes have the advantage to proceed under very mild conditions. The adducts of 2,2'-bipyridine with halorhenium(VII) oxides show characteristic thermogravimetric (TG) behavior that reflects the volatility of the uncoordinated complexes X–ReO₃.

Chlorotrioxorhenium (**1a**) gehört zu den am längsten bekannten Verbindungen des heptavalenten Rheniums. Die älteste Synthese von Bruckl und Ziegler^[2] lieferte als Nebenprodukte auch andere Oxichloride des Rheniums und kommt deshalb ohne Produktfraktionierung nicht aus. Zahlreiche Verbesserungen wurden beschrieben^[3], von denen sich die Methode von Dehnicke (Re₂O₇+Cl₂O) am besten bewährt hat^[3b]. Auch Reaktionen^[4] und Strukturdaten^[5–10] sind bekannt. Dennoch erweisen sich Darstellung und Handhabung dieser reaktiven und aggressiven Verbindung nach wie vor als schwierig. Wir berichten hier über eine einfache Darstellung von (solvatisiertem) **1a** und dessen Derivatisierung.

ungsmittel, dann treten erheblich weniger Nebenreaktionen auf.

**Ergebnisse****A. Neue Syntheserouten**

Die Umsetzung von Dirheniumheptaoxid in Tetrahydrofuran (THF) oder Acetonitril mit Chlortrimethylsilan liefert **1a** in glatter Reaktion (Gl. 1), die bei ca. 10°C merklich einsetzt (GC/MS-Studie). Das nach Gl. (1) gebildete Hexamethyldisiloxan ist unter GC-Bedingungen leicht nachweisbar. Bei 25°C ist die Reaktion nach 15 min beendet. Als störend erweist sich die Reaktion von Chlortrimethylsilan mit THF bei längeren Reaktionszeiten: Schon nach ca. 1 h bei 25°C läßt sich 1,4-Dichlorbutan in deutlichen Mengen nachweisen (Gl. 2). Verwendet man Acetonitril als Lö-

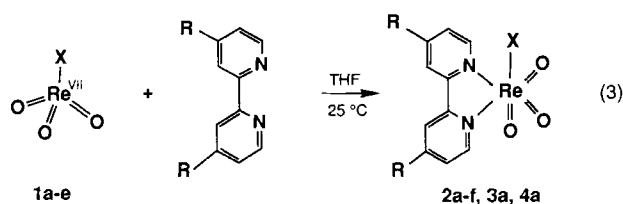
1a bildet auf Zugabe von 2,2'-Bipyridin, 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin, Pyridin und Chinuclidin (Gl. 3) in Minuten quantitativ die Komplexe **2a–6a**. Diese Verbindungen waren nur teilweise bekannt^[6,9]. Die Addukte von **1a** mit Chinuclidin und Pyridin sind bei Raumtemperatur an Luft nicht beständig.

Eine Gl. (1) entsprechende, aber schnellere Reaktion führt zu Bromotrioxorhenium (**1b**), das bisher auf andere Weise zugänglich war^[7]. Bereits bei –30°C ist die Umsetzung in wenigen Minuten vollständig. Analog Gl. (3) sind auch hier Basenaddukte wie z.B. (2,2'-Bipyridin)bromotrioxorhenium (**2b**) leicht zugänglich.

Ein weiterer einfacher Darstellungsweg für **1a** und homologe Verbindungen sowie deren Basenaddukte besteht in der Reaktion von Re₂O₇ mit Zink(II)-chlorid oder -bromid in THF bei 25°C. Die zunächst klaren Lösungen trüben sich dabei rasch. Kühlt man nach etwa 30 min auf –30°C ab und filtriert den Niederschlag ab, so erhält man eine klare, farblose bis hellgelbe Lösung von **1a,b**. Der Nieder-

[*] Stipendiat der Hermann-Schlösser-Stiftung, 1992–1994.

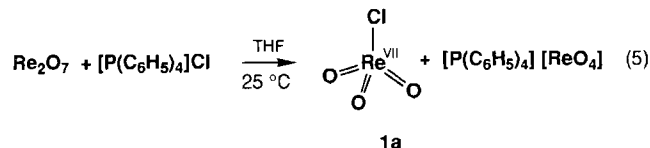
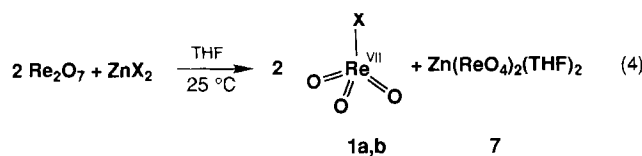
[**] Alexander-von-Humboldt-Gastwissenschaftler (1991–1992) des Centro de Tecnologia Química e Biológica, Oeiras (Portugal).



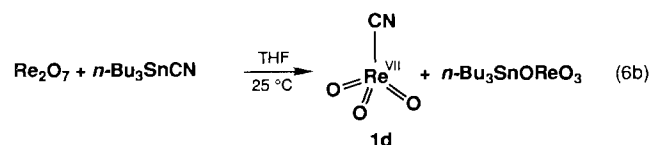
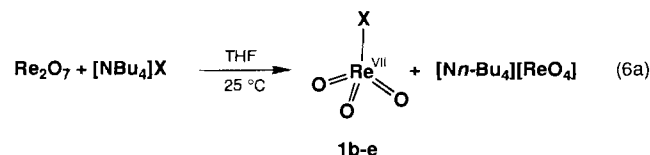
1, 2	a	b	c	d	e	f	2	3	4
X	Cl	Br	F	CN	SCN	OReO ₃	R	H	C(CH ₃) ₃

Analoge Reaktion von **1a** mit Pyridin bzw. Chinuclidin als Komplextliganden führt zu **5a**, **6a**

schlag ist solvatisiertes Zinkperrhenat (**7**) (Gl. 4). Ferner entsteht **1a** durch Umsetzung von Tetraphenylphosphonium-chlorid mit Re₂O₇ (Gl. 5).



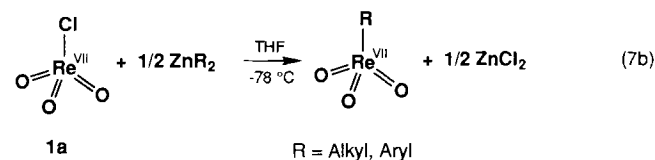
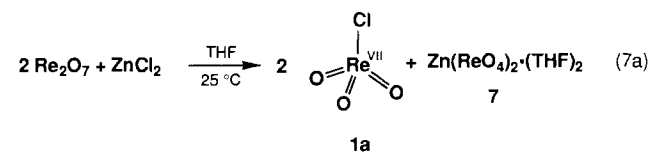
Die Darstellung von **1a–c** (vgl.^[81]) und von Verbindungen wie *Cyanotrioxorhenium* (**1d**) sowie Trioxo(thiocyanato)rhenium (**1e**) gelingt nach der Zinkroute gemäß Gl. (4) sowie über zwei weitere neue Wege, nämlich aus Re₂O₇ und Tetrabutylammonium-halogenid oder -pseudohalogenid nach Gl. (6a) oder mit Tri-*n*-butylzinn-pseudohalogenid nach Gl. (6b). Solvatisiertes Re₂O₇ kann strukturchemisch als „Rhenyl-perrhenat“ aufgefaßt werden^[13d,e]. Da die entstehenden Perrhenate mit Komplextliganden wie 2,2'-Bipyridin nicht reagieren, ist nach deren Zugabe zur Reaktionslösung eine Abtrennung der Basenaddukte **2c–e** leicht möglich. Man muß nur darauf achten, daß kein unumgesetztes Re₂O₇ vorliegt, sonst bildet sich in THF und Acetonitril schwerlösliches O₃ReOReO₃·bipy (**2f**).



In **2f** ist erwartungsgemäß nur der „ReO₃“-Teil, nicht aber der Perrhenatteil („ReO₄“) an den *N,N'*-Liganden gebunden (vgl. Abschnitt C). Die unsymmetrische Koordination von Re₂O₇ ist für den Feststoff^[12] und für Solvensaddukte^[13] bekannt. Dabei hat der Perrhenatteil meist Tetraederstruktur, das ReO₃-Fragment ist bei den bisher bekannten Komplexen sowie im festen Dirheniumheptaoxid oktaedrisch koordiniert.

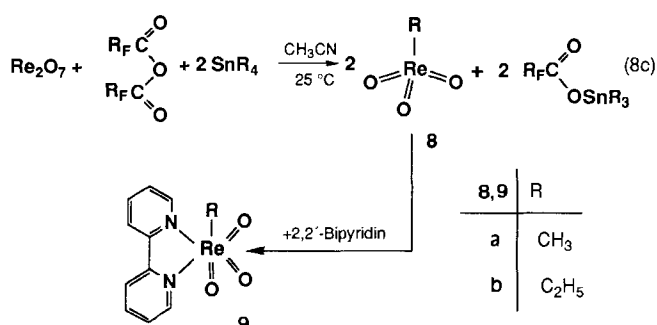
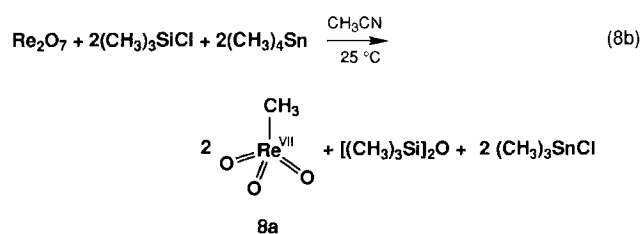
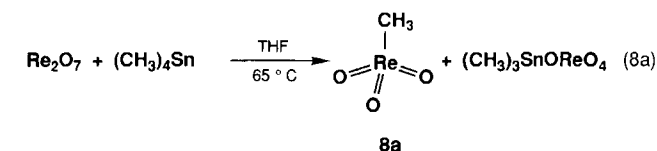
B. Alkylierung und Arylierung von Chlorotrioxorhenium

Methyltrioxorhenium (**8a**)^[18] ist ein effizienter Katalysator in der Olefinchemie^[11,14–16]. In diesem Kontext ist die Herstellung homologer σ -Alkyl-, π -Cyclopentadienyl- und σ -Arylderivate^[17,19,22,24] erforderlich. Hierfür scheint **1a** aufgrund seiner gegenüber Re₂O₇ vielseitigen Reaktivität geeignet: Die Verbindungen R–ReO₃ entstehen im System Re₂O₇/ZnR₂ in deutlich besseren Ausbeuten, wenn man Zink(II)-chlorid zusetzt^[19]. Intermediär gebildetes **1a** kann dabei massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Bereits der Zusatz unterstöchiometrischer (katalytischer) Mengen von Zink(II)-chlorid zeigt einen reaktionsbeschleunigenden und ausbeutesteigernden Effekt. Die Reaktion muß dabei gemäß Gl. (7) ablaufen. Hierauf beruht eine neue Synthese.



In dieser wird aus Re₂O₇ und Zink(II)-chlorid (oder Chlortrimethylsilan) in situ erzeugtes **1a** mit Tetramethylzinn zur Reaktion gebracht. Dabei bildet sich rasch **8a** (GC/MS). Die Reaktion ist bei Raumtemperatur *quantitativ* bezüglich **1a** (vgl. Gl. 7a,b und 8a,b). Die Ausbeuten (um 75%) sind von der Reinheit der Ausgangsverbindungen, der Trockenheit des verwendeten Lösungsmittels und der Reaktionszeit abhängig. Diesbezüglich ist diese Synthese der „Anhydrid-Route“ nach Gl. (8c)^[13f,20] unterlegen. [Die Komplexverbindungen **9a,b** von Gl. (8c) werden in dieser Arbeit aus **8a,b** nach Gl. (8b) hergestellt.] Nachteilig sind vor allem die Flüchtigkeit der Nebenprodukte Hexamethyldisiloxan und Trimethylzinnchlorid, die als Verunreinigungen dem sublimierten **8a** anhaften können, sowie die Polymerisationsneigung des Lösungsmittels THF. Andererseits lassen sich diese Schwierigkeiten durch Verwendung von Acetonitril (als Solvens) und Chlortri-*n*-butylsilan (als Reagens) anstelle von Chlortrimethylsilan (geringere Flüchtigkeit von Hexabutylsiloxan) umgehen. Da **8a** in Alkanen schlecht löslich ist, können die Nebenprodukte vor der Sublimation durch Auswaschen mit wenig *n*-Pentan (*n*-Hexan)

weitgehend entfernt werden. Wendet man Tetramethylzinn im Überschuß an, so bildet sich via **8a** bei längeren Reaktionszeiten der Re(VI)-Komplex $(\text{CH}_3)_4\text{Re}_2\text{O}_4$, vgl. Lit.^[23] Die Bildung dieser Verbindung verläuft langsamer als jene von **8a**. Ist jedoch genügend Tetramethylzinn vorhanden, so liegt nach etwa 20 h nurmehr $(\text{CH}_3)_4\text{Re}_2\text{O}_4$ vor.



Ethyltrioxorhenium (**8b**) bildet sich im System $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SnR}_4$ nicht. **8b** und höhere Alkylhomologe müssen deshalb über die reaktiveren Zinkdialkyle hergestellt werden. Setzt man aber Tetraethylzinn mit in situ erzeugtem **1a** um, so entsteht **8b**. Daß die schlechte Ausbeute nicht allein an der schwierigeren Isolierung des im Vergleich zu **8a** deutlich instabileren **8b** liegt, zeigt sich, wenn man der Reaktionsmischung Bipyridin zusetzt: Es fällt stabileres, reines $\text{C}_2\text{H}_5\text{ReO}_3(\text{bipy})$ (**9b**) aus. Die Addukte $\text{RReO}_3 \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{Chinuclidin}$) sind um etwa $50\text{--}70^\circ\text{C}$ (Zersetzungstemp.) stabiler als die Stammverbindungen RReO_3 ^[17b]. Stabilisierung der Alkylrhenium(VII)-oxide mit 2,2'-Bipyridin führt nach vorliegenden Erkenntnissen zu einem gegenüber RReO_3 um etwa 100°C erhöhten Zersetzungspunkt. Ausnahmen stellen die Cyclopentadienyl-Komplexe^[22,24] sowie das ungewöhnlich stabile **8a** dar.

Auch Allyltrioxorhenium(VII), Ethinyltrioxorhenium(VII) (beide thermolabil) und (Cyclopentadienyl)trioxorhenium(VII), deren organische Reste leichter von Zinnverbindungen übertragen werden als Alkylreste^[21], sind über **1a** zugänglich, worüber gesondert berichtet wird^[22].

Im Gegensatz zu **1a** reagieren dessen Basenaddukte **2a–e** nicht oder nur unter Reduktion des Rheniums mit alkyli-

renden Reagenzien. Nach unseren bisherigen Erkenntnissen ist es nicht möglich, Basenaddukte $\text{ClReO}_3 \cdot \text{L}$ direkt in Basenaddukte des Typs $\text{RReO}_3 \cdot \text{L}$ zu überführen.

C. Infrarot-Spektroskopie

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der meisten hier beschriebenen Basenaddukte sind NMR-Spektren befriedigender Qualität nur schwer erhältlich. Auch wäre deren Aussagekraft bei den Halogenverbindungen gering.

Die IR-Spektroskopie liefert dagegen zahlreiche Informationen. Insbesondere der Vergleich der hier beschriebenen 2,2'-Bipyridin-Addukte mit den z.T. schwingungsspektroskopisch gut untersuchten Verbindungen **1a–c** sowie **8a, b** ist von Interesse. Die charakteristischen Banden der im Rahmen dieser Arbeit IR-spektroskopisch untersuchten Verbindungen sind nebst Zuordnung in Tab. 1 angegeben. Auffällig ist die starke Verschiebung der $\nu(\text{Re-X})$ -Banden im Vergleich zu den nichtkomplexierten Verbindungen (vgl. Tab. 2). Bei den $\nu(\text{Re-C})$ -Schwingungen von **8a, b** ist im Vergleich zu den entsprechenden Basenaddukten dieser Unterschied schwächer ausgeprägt. In allen Fällen tritt aber bei den Basenkomplexen diese Schwingung bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen auf. Aus diesen Werten, auch unter Vergleich mit von einzähligen Basen komplexierten Verbindungen (vgl. z.B. Lit.^[7]) folgt, daß mit zunehmender Anzahl der Donor-Atome (z.B. N) am Re-Zentrum die Streckschwingungsmoden graduell erniedrigt werden. $\nu(\text{ReO}_3)$ und Kraftkonstanten (vgl. Tab. 2) sind ein Maß für die Donorstärke der koordinierenden Liganden. Die ReO -Kraftkonstanten der 2,2'-Bipyridin-Addukte sind im Vergleich zu den nichtkoordinierten Verbindungen um $8\text{--}13\%$ kleiner.

Die IR-Daten zeigen ferner, daß die in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen am Re-Zentrum (verzerrt) oktaedrisch koordiniert sind. Der Thiocyanato-Komplex **2e** ist S-koordiniert, der Cyano-Komplex **2d** C-koordiniert. Bei **2f** ist nur ein Re-Atom basenkoordiniert; der nicht koordinierte Molekülteil liegt bei 25°C (vgl. Abschn. D) als „Perrhenatteil“ mit charakteristischer $\nu(\text{ReO}_4)$ -Schwingung vor. Daß es sich hierbei nicht (aufgrund unterstöchiometrisch eingesetztem Basenliganden) um einen unkoordinierten, ansonsten aber dem koordinierten Re-Zentrum gleichartigen „ ReO_3 “-Teil handelt, ist aus den IR-Daten ableitbar. Würde es sich um ein über eine Oxo-Brücke an 2,2'-Bipyridin gebundenes Perrhenyl-Fragment handeln, lägen die Schwingungsbanden bei deutlich höheren Wellenzahlen (ν_s ca. 1000 , m; ν_{as} ca. 960 cm^{-1} , sst). Daß dies nicht der Fall ist, zeigt auch die unsymmetrische Koordinierung von **1f** mit Donorliganden, selbst wenn diese im großen Überschuß angeboten werden. Die in nahezu allen Fällen auftretende Aufspaltung der antisymmetrischen $\nu(\text{ReO}_3)$ -Schwingung ist auf Festkörpereffekte zurückzuführen (KBr-Preßlinge). In Lösungen tritt dieser Effekt nicht auf.

D. Thermogravimetrie/Massenspektrometrie

Bei allen Verbindungen, bei denen Vergleichsdaten über die freien Komponenten X-ReO_3 vorliegen, sind die Addukte **2a–c, f** stabiler als ihre Komponenten **1a–c, f** und 2,2'-Bipyridin, wie Abb. 1 am Beispiel von **2f** zeigt.

Tab. 1. IR-Frequenzen (cm^{-1}) mit Bandenzuordnung für Komplexe **2a–f** und **9a, b**^[a]

<u>2c</u>	<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>2d</u>	<u>2e</u>	<u>2f</u>	<u>9a</u>	<u>9b</u>	Zuordnung
-	-	-	-	-	-	-	-	CH Str.
-	-	-	-	-	-	2979 w	2966 s,	CH ₃ asym. Str.
-	-	-	-	-	-	2961 m	-	-
-	-	-	-	-	-	-	2950 w	CH ₂ asym. Str.
-	-	-	-	-	-	2897 w	2894 m,	CH ₃ sym. Str.
-	-	-	-	-	-	-	2853 m	CH ₂ sym. Str.
-	-	-	2079 m	2079 m	-	-	-	CN Str.
-	-	-	2024 m	2050 sh	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	1442 st	1397 w	CH ₃ asym. Def.
-	-	-	-	-	-	1229 m	1363 m	CH ₃ sym. Str.
-	-	-	-	-	-	-	1261 m	CH ₂ wag.
-	-	-	-	-	-	-	1009 m	CH ₃ rock.
950 m	947 st	946 st	943 st	945 st	942 st	934 st	945 m	ReO ₃ sym. Str.
-	-	-	-	925 sh	927 m	-	-	-
915 st	923 sst	923 sst	916 sst	914 sst	917 sst	908 sst	919 sst	ReO ₃ asym. Str.
908 sst	914 sst	912 sst	908 sh	900 m	909 sst	-	-	-
-	-	-	-	805 w, b	-	-	-	CS Str.
-	-	-	-	-	-	752 m	-	CH ₃ rock.
501 st	345 m	243 m	344 m	220 sst	866 m	560 vw	502 vw	ReX Str.
-	-	-	-	-	850 m	-	-	-
-	-	-	-	431 vw	-	-	-	SCN Beu.
371 st	363 sst	369 m	382 st	373 st	367 sh	354 s	n. b.	ReN Str.
369 sh	-	360 st	372 m	365 m	361 st	-	-	-
-	-	-	-	-	352w,sh	-	-	-
358 m	(363 sst)	347 sh	363 w	356 sh	378 st	346 st	n. b.	ReO ₃ ass. Beu.
-	-	-	-	-	342 m	-	-	-
319 st	228 sst	204 m	246 m	234 st	321 sst	263 st	n. b.	ReO ₃ sym. Str.
-	218 sh	-	223 w	-	236 st	-	-	-
256 st	185 st	148 st	147 m	165 m	165 m	239 m	n. b.	ReO ₃ rock.
-	171 w	163 w	-	-	-	170 w	-	-

^[a] Abkürzungen: bipy = 2,2'-Bipyridin. – Str. = Streckschwingung, Beu. = Beugeschwingung, rock. = Rocking-Schwingung, wag. = Wagging-Schwingung, Def. = Deformationsschwingung, sym = symmetrisch, asym = asymmetrisch, sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, n.b. = nicht bestimmt. Die Schwingungen von bipy wurden in dieser Tabelle mit Rücksicht auf den Umfang nicht wiedergegeben.

Tab. 2. $\nu(\text{ReO}_3)$ -Banden (cm^{-1}) und Kraftkonstanten (Ncm^{-1})

Zuordnung	<u>1a</u> ^[a]	<u>2a</u>	<u>1b</u> ^[a]	<u>2b</u>	<u>8b</u>	<u>9b</u>	<u>8a</u>	<u>9a</u>	<u>2c</u>	<u>2d</u>	<u>2e</u>	<u>2f</u>
$\nu_s(\text{ReO}_3)$	1001	947	997	946	996	945	998	934	950	943	945	942
$\nu_{as}(\text{ReO}_3)$	961	914	963	912	966	919	959	908	915	916	914	917
$\nu(\text{ReO})$	8.25	7.427	8.25	7.400	8.250	7.467	8.154	7.291	7.454	7.424	7.414	7.421
$f(\text{ReO}, \text{ReO})$	0.46	0.399	0.42	0.403	0.397	0.362	0.508	0.355	0.431	0.365	0.382	0.355

^[a] Nach Lit.^[27].

Die untersuchten Verbindungen (Ausnahmen s.u.) zersetzen sich in drei Stufen (Abb. 2): Das Einsetzen der *ersten Stufe* zwischen 136 und 265°C spiegelt die jeweils unterschiedliche Stabilität der N-Komplexe wider. Zunächst werden ca. 0.5 Äquivalente 2,2'-Bipyridin abgespalten (**2c–e**). Für **2f** wird eine latente, endotherme Umwandlung beobachtet (DSC-Messung, Abb. 1). Re_2O_7 liegt in der Gasphase (ab ca. 230°C) in der *symmetrischen* Struktur $\text{O}_3\text{Re}-\text{O}_\mu-\text{ReO}_3$ vor^[13d]. So kann der Bipyridin-Ligand auch an das zweite ReO_3 -Zentrum koordinieren. Die besondere Kurvenform für die erste Stufe von **2c** erklärt sich wahrscheinlich aus der Überlagerung des Schmelzens und der Zersetzung von gebildetem **1c**^[8a]. Gleiches muß auch für **2d** gelten. Daher sollte man ausgehend von der TG-Messung von **2d** für **1d** einen Schmelzpunkt von 150–160°C erwarten. Verbindung **1e** wiederum sollte aufgrund der TG-Kurvenform (erste Stufe) nicht unter 300°C flüchtig sein. Für **2a, b** ist die erste Zersetzungsstufe eine

Überlagerung von Bipyridin-Abspaltung und Sublimation des dadurch erzeugten **1a, b** (Schmp. **1a**: 4.5°C, **1b**: 39.5°C; Sdp. **1a**: 131°C, **1b**: 168°C^[25]).

In der *zweiten Zersetzungsstufe*, die sich im Temperaturbereich 337–351°C anschließt, wird weiter Bipyridin abgespalten. Aufgrund apparativer Beschränkungen durch die Kapillarkopplung sind rheniumhaltige Spaltprodukte nicht massenspektrometrisch nachweisbar. Sie sind aber wegen der Flüchtigkeit von Re_2O_7 und der bipyridinfreien Verbindungen **1** anzunehmen. Der nach dieser Stufe verbleibende Rest enthält ReO -Spezies sowie Kohlenstoff und Wasserstoff.

In einer *dritten Stufe* bei 538–555°C zeigen CO_2 und H_2O im Massenspektrum die Reduktion des verbliebenen Rheniumoxids durch CH-haltige Bestandteile an. Die Größe des Gewichtsverlusts in der dritten Stufe hängt von der Menge des verbliebenen C-, H- und ReO -Gehaltes ab und ist wegen der Flüchtigkeit von **1a, b** bei **2a, b** besonders

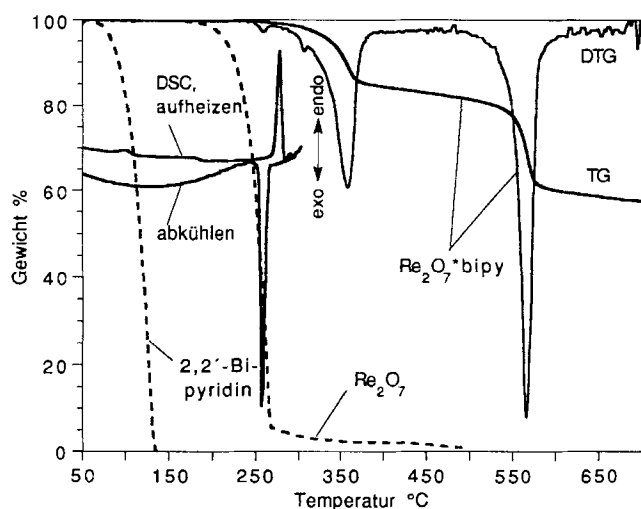


Abb. 1. TG-, DTG- und DSC-Kurve von **2f** und TG-Kurven der Komponenten des Addukts (gestrichelt), vgl. Text

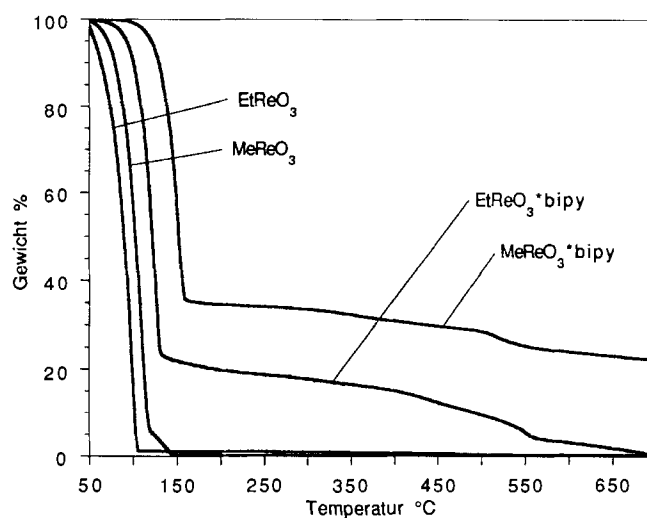


Abb. 3. TG-Kurven von **8a,b**, **9a,b** und 2,2'-Bipyridin, vgl. Text

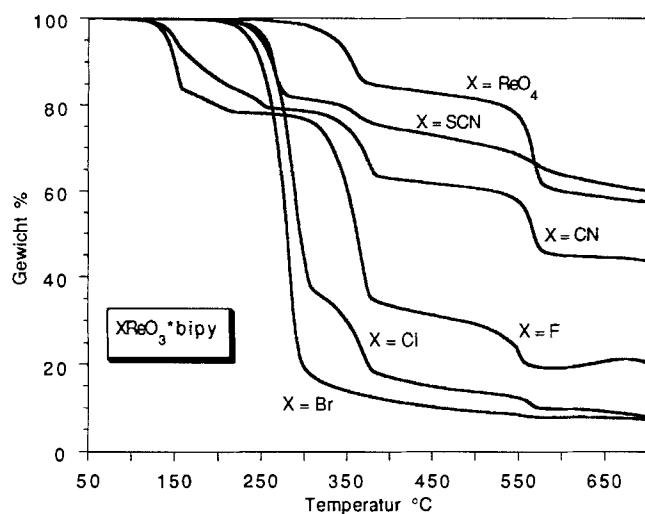


Abb. 2. TG-Kurven von **2a-f**, vgl. Text

gering. Auch **9a,b**, die Addukte der donorststituierten Verbindungen **8a,b**, verhalten sich ähnlich wie die beschriebenen akzeptorststituierten Derivate **2a-f** (Abb. 3). **9a,b** sind zwar stabiler als die Komponenten, aber instabiler als das mit dem schwächsten Akzeptor substituierte Basenaddukt **2b**. Die erste Zersetzungsstufe ist größer als durch die Abspaltung eines Äquivalents Bipyridin zu erwarten, was wie bei **2a,b** durch gleichzeitige Zersetzung und Sublimation des entstehenden **8a,b** erklärt werden kann. Der verbleibende Rest spaltet um 500°C CO₂ ab, d.h. ReO-haltiges Material wird von Kohlenstoff reduziert. **8b** ist trotz der höheren Molmasse flüchtiger als **8a** (Abb. 3). Dies steht im Einklang mit Beobachtungen von CVD-Versuchen, in denen **8b** die heiße Zersetzungszone des Reaktors im Gegensatz zu **8a** unverändert passiert^[26].

Folgerungen

Halogenorhenium(VII)-oxide X-ReO₃, in Reinsubstanz sehr reaktiv, können in THF und Acetonitril in situ aus Re₂O₇ quantitativ erzeugt und gut gehandhabt werden. De-

rivatisierungen sind unter milden Bedingungen möglich, Cyano- und Thiocyanato-Analoga sind ohne Reduktion des heptavalenten Rheniums zugänglich. Sowohl Basenaddukte, die zumeist an Luft und bei Raumtemperatur stabil sind, als auch Organorhenium(VII)-oxide sind in „Eintopfreaktionen“ daraus herstellbar. Die Anwesenheit von Chlortrioxorhenium(VII) in kleinen Mengen als Zwischenprodukt bewirkt bei der Darstellung von Organorhenium(VII)-oxiden oftmals eine beträchtliche Beschleunigung und Ausbeutesteigerung. Chlortrioxorhenium(VII) (**1a**) erweist sich somit bei Alkylierungs- und Arylierungsreaktionen als reaktives Zwischenprodukt, dessen Isolierung für die genannten Zwecke meist nicht einmal erforderlich ist.

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch die *Herrmann-Schlosser-Stiftung* (Stipendium für F. E. K.), die *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* (Stipendium für C. C. R.) und die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*. Herrn Prof. H. Offermanns und Herrn Dr. W. Gerhartz von der *DEGUSSA AG* danken wir für die großzügige Überlassung von Rheniumpräparaten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem N₂ mit wasserfreien N₂-gesättigten Lösungsmitteln sowie mit handelsüblichen Reagenzien von p.A.-Qualität durchgeführt. – IR: Nicolet FT-5DX und Perkin-Elmer 1650 Series FTIR. Mit Rücksicht auf den Umfang der Arbeit sind nur die nicht in Tab. 1 und 2 wiedergegebenen Daten aufgeführt. Es handelt sich bei den nicht in den Tabellen erwähnten Schwingungen durchweg um Ligandschwingungen. – EI-MS: Varian MAT CH7, Direkteinlaß. – CI-MS: Finnigan MAT 90, Isobuten als CI-Gas. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts (Leitung: M. Barth). – TG-MS-Experimente: Gerätekonfiguration TGA7 (Perkin-Elmer) und QMG 420 (Balzers), gekoppelt über eine beheizte Kapillare (280°C). Jeweils 1 bis 2 mg der vermessenen Verbindungen wurden bei 50–700°C und 10 K/min untersucht. Dabei befand sich die Probe in einer dynamischen He-Atmosphäre (Reinheit 5.0, Fluß 45 sccm).

1) Chlortrioxorhenium (**1a**) und Derivate **2a–5a**

1a) *Chlorotrimethylsilan-Route: Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Verbindungen 2a–5a*: 1.00 g (2.06 mmol) Re₂O₇ werden in 10 ml THF unter magnetischem Rühren gelöst. Zu der

nach wenigen min entstandenen gelben Lösung gibt man 2 Mol-äquivalente (523 ml, 448 mg, 4.12 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. In Sekunden wird die Lösung tiefgelb. (Verwendet man statt THF 10 ml Acetonitril als Lösungsmittel, so ist bei Raumtemp. erst nach Zugabe von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ die Auflösung vollständig.) Unmittelbar danach werden 2 Moläquivalente (4.12 mmol) N,N' -Ligand zugegeben. Sofort fällt ein blaßgelber bis gelblich-grüner Niederschlag aus. Nach 15 min wird filtriert und das Unlösliche viermal mit 20 ml THF, zweimal mit 20 ml Diethylether sowie mit 20 ml *n*-Pentan gewaschen. Danach wird im Ölpumpenvak. getrocknet. **2a–4a** erhält man als blaßgelbe, luftstabile Pulver, **5a** als gelblichgrünes, hygroskopisches Pulver und **6a** als gelbes, temperaturempfindliches Pulver, das sich nach längerem Stehenlassen am Licht beige färbt.

(2,2'-Bipyridin)chlorotrioxorhenium(VII) (**2a**): Ausb. 1.66 g (94%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3135 \text{ cm}^{-1}$ w, 3110 m, 3083 m, 3069 st, 3063 st, 3035 sh, 1640 vw, 1631 vw, 1608 w, 1600 st, 1570 w, 1564 w, 1552 vw, 1530 vw, 1516 sh, 1496 st, 1473 st, 1465 sh, 1444 st, 1433 w, 1419 m, 1383 vw, 1379 vvw, 1355 vvw, 1313 st, 1280 vvw, 1272 vw, 1264 vw, 1248 m, 1226 w, 1200 vvw, 1176 w, 1158 m, 1121 sh, 1104 m, 1072 w, 1065 w, 1035 m, 1022 m, 1015 sh, 979 vw, 884 w, 809 vvw, 775 st, 769 sh, 729 st, 658 w, 649 w, 638 w, 477 vw, 455 w, 422 m, 256 vw. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 270 (28) $[\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2, ^{187}\text{Re}]$, 156 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2^+]$. – $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Re}$ (425.85): ber. C 28.20, H 1.89, Cl 8.32, N 6.58, O 11.27, Re 43.73; gef. C 28.16, H 1.89, Cl 8.13, N 6.58, O 11.65, Re 44.17.

Chloro(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin)trioxorhenium(VII) (**3a**): Ausb. 1.69 g (90%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3036 \text{ cm}^{-1}$ m, 2923 m, 1616 sst, 1034 st, 943 sst, 920 sst, 894 sst, 835 st, 562 st, 521 st. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 235 (20) $[\text{M}^+ - \text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}, ^{187}\text{Re}]$, 235 (20) $[\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}]$, 183 (100) $[\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}^+]$. – $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Re}$ (453.9): ber. C 31.75, H 2.67, Cl 7.81, N 6.17, O 10.57, Re 41.02; gef. C 32.03, H 3.03, Cl 8.05, N 6.29, O 10.17, Re 40.50.

Chloro(4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridin)trioxorhenium(VII) (**4a**): Ausb. 1.99 g (90%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3084 \text{ cm}^{-1}$ m, 2966 sst, 2870 m, 1615 st, 1413 st, 1251 st, 945 st, 921 sst, 907 sst, 890 st, 861 st, 606 st. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 503 (0.04) $[\text{M}^+ - \text{Cl}; ^{187}\text{Re}]$, 270 (16) $[\text{M}^+ - \text{N}_2\text{C}_{18}\text{H}_{24}]$, 268 (40) $[\text{N}_2\text{C}_{18}\text{H}_{24}]^+$, 253 (100) $[\text{N}_2\text{C}_{18}\text{H}_{24} - \text{CH}_3]^+$, 235 (8) $[\text{M}^+ - \text{N}_2\text{C}_{18}\text{H}_{24} - \text{Cl}]$, 212 (27) $[\text{N}_2\text{C}_{18}\text{H}_{24} - \text{C}_4\text{H}_9]^+$. – $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Re}$ (537.9): ber. C 40.18, H 4.48, Cl 6.59, N 5.21, O 8.93, Re 34.62; gef. C 40.21, H 4.48, Cl 6.40, N 5.01, O 8.74, Re 35.41.

Chlorotrioxobis(pyridin)rhenium(VII) (**5a**): Ausb. 1.51 g (86%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3054 \text{ cm}^{-1}$ st, 2987 st, 2305 m, 1738 m, 1422 st, 1268 st, 940 st. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 270 (21) $[\text{M}^+ - 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, ^{187}\text{Re}]$, 235 (9) $[\text{M}^+ - \text{Cl} - 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$, 79 (100) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+]$. – $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{Re}$ (427.85): ber. C 28.07, H 2.36, Cl 8.29, N 6.55, O 11.22, Re 43.52; gef. C 28.31, H 2.47, Cl 8.79, N 6.58, O 11.50, Re 43.44.

(Chinuclidin)chlorotrioxorhenium(VII) (**6a**): Darstellung analog 1a). Anstelle von 2,2'-Bipyridin bzw. Pyridin werden 446 mg (4.12 mmol) Chinuclidin zugegeben. Aufarbeitung des blaßgelben Niederschlages analog oben. Ausb. 1.08 g (69%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2938 \text{ cm}^{-1}$ m, 2882 m, 1404 m, 1315 w, 1040 m, 965 m, 915 st, 671 m, 612 m. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 270 (10) $[\text{M}^+ - \text{NC}_7\text{H}_{13}, ^{187}\text{Re}]$, 111 (100) $[\text{NC}_7\text{H}_{13}^+]$. – $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClNReO}_3$ (380.8): ber. C 22.08, H 3.44, Cl 9.31, N 3.68, Re 48.89; gef. C 21.87, H 3.78, Cl 8.99, N 3.66, Re 48.30.

1b) Zink(II)-chlorid-Route: 1.00 g (2.06 mmol) Re_2O_7 werden in 15 ml THF gelöst und mit 0.5 ml einer 1.00 M Lösung von ZnCl_2 in Diethylether bei 25°C versetzt. Nach wenigen min tritt starke Trübung der Lösung auf. Es wird 20 min bei Raumtemp. gerührt,

dann auf -30°C abgekühlt. Nach Absitzen des Niederschlags wird mit einer Filterkanüle vom Unlöslichen abgetrennt. Zur Charakterisierung des Rückstands **7** wird dieser zweimal mit 20 ml Diethylether gewaschen, dann im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 0.71 g (97%). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3470 \text{ cm}^{-1}$ st, 1622 st, 911 sst. – $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{Re}_2\text{Zn}$ (709.9): ber. C 13.54, H 2.27, O 22.54, Re 52.46, Zn 9.21; gef. C 13.25, H 2.25, O 22.67, Re 52.76, Zn 9.30.

Charakterisierung des Filtrats: Die Lösung wird ca. 12 h auf -78°C gekühlt. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag. Die Mutterlauge wird dekantiert und der Rückstand bei -50°C im Ölpumpenvak. getrocknet. Man erhält **1a** als weißen Feststoff, der sich am Licht violett färbt. – CI-MS, m/z (%): 270 (100) $[\text{M}^+, ^{187}\text{Re}]$, 235 (22) $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$, 187 (14) $[\text{Re}^+]$. – Zugabe der stöchiometrischen Ligandenmenge führt zu denselben Basenaddukten wie unter 1a) beschrieben. Ausb. 0.81 g (92%) **2a**.

2) (2,2'-Bipyridin)bromotrioxorhenium(VII) (**1b**)

2a) Aus Bromtrimethylsilan: 1.00 g (2.06 mmol) Re_2O_7 werden in 20 ml THF gelöst. Zur klaren, hellgelben Lösung werden 631 mg (544 μl , 4.12 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ gegeben. Die Lösung färbt sich sofort tiefgelb. Man setzt 644 mg (4.12 mmol) 2,2'-Bipyridin zu. Sofort fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach 20 min. Rühren wird filtriert, das Unlösliche viermal mit je 20 ml THF und dreimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen und dann im Ölpumpenvak. getrocknet. **1b** ist gelb und feuchtigkeitsempfindlich. Ausb. 1.62 g (84%). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3107 \text{ cm}^{-1}$ w, 3079 w, 3063 sh, 3050 st, 1600 st, 1570 w, 1559 w, 1540 w, 1521 w, 1509 vw, 1496 st, 1472 st, 1442 st, 1418 m, 1312 st, 1276 w, 1243 w, 1225 w, 1157 w, 1136 vvw, 1123 vw, 1103 m, 1073 w, 1064 w, 1036 m, 1022 m, 1012 vw, 980 w, 882 w, 803 w, 774 st, 769 sh, 728 st, 658 w, 638 w, 624 vw, 540 vvw, 472 vw, 454 w, 420 w, 192 vw. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 314 (40) $[\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2, ^{187}\text{Re}]$, 235 (22) $[\text{M}^+ - \text{Br} - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]$, 156 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2^+]$, 78 (33) $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+]$. – $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrN}_2\text{ReO}_3$ (470.3): ber. C 25.54, H 1.71, Br 16.99, N 5.96, Re 39.59; gef. C 25.29, H 1.80, Br 16.97, N 5.78, Re 39.45.

2b) Aus Zink(II)-bromid: 1.00 g (2.06 mmol) Re_2O_7 werden in 10 ml THF gelöst. Dazu werden 10 ml einer 1 M Lösung von ZnBr_2 in Diethylether gegeben. In Minutenfrist entsteht ein weißer Niederschlag. Es wird 1 h bei 25°C gerührt, dann auf -35°C abgekühlt und abfiltriert. Der Niederschlag ist **7**, analytische und spektroskopische Daten vgl. 1b). Zur Lösung werden 321 mg (2.06 mmol) 2,2'-Bipyridin gegeben. Es bildet sich sofort **2b** als hellgelber Niederschlag, dessen Reinigung wie bei **2a** erfolgt. Ausb. 0.79 g (82%).

3) Allgemeine Darstellungsvorschrift für **2c, d** und **e**: 1.00 g (2.06 mmol) Re_2O_7 werden in 10 ml THF gelöst. Dann wird ein Äquivalent Tetra-*n*-butylammonium-halogenid bzw. -pseudohalogenid zugegeben. Der Ansatz kann sich dabei leicht erwärmen. Nach einer Reaktionszeit von 1 h werden 321 mg (2.06 mmol) 2,2'-Bipyridin zugegeben. Nach wenigen Sekunden tritt ein Niederschlag auf. Dieser wird dreimal mit 10 ml THF und zweimal mit 10 ml Diethylether gewaschen, dann im Ölpumpenvak. getrocknet.

3a) (2,2'-Bipyridin)fluorotrioxorhenium(VII) (**2c**): Ausb. 0.79 g (91%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3111 \text{ cm}^{-1}$ w, 3088 sh, 3080 st, 3066 m, 3037 m, 1601 st, 1586 st, 1558 w, 1498 m, 1474 st, 1445 st, 1421 vw, 1320 st, 1290 sh, 1276 w, 1226, 1221 sh, 1161 w, 1152 w, 1101 vw, 1092 w, 1076 w, 1067 w, 1036 m, 1022 m, 1015 sh, 995 w, 977 vw, 730 w, 724 sh, 660 w, 649 w, 639 w, 611 vw, 545 vw, 455 w, 440 w, 416 m, 338 m, 319 st, 283 w, 263 w. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 254 (14) $[\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2, ^{187}\text{Re}]$, 235 (2) $[\text{M}^+ - \text{F} - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]$, 156 (100) $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2^+]$, 78 (26) $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+]$. – $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FN}_2\text{O}_3\text{Re}$ (409.4): ber. C 29.34, H 1.97, N 6.84, Re 45.48; gef. C 29.47, H 2.07, N 6.94, Re 45.43.

3b) (2,2'-Bipyridin)cyanotrioxorhenium(VII) (**2d**): Ausb. 0.74 g (86%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3113 \text{ cm}^{-1}$ m, 3087 w, 3072 st, 3063 st, 3040 w, 1608 sh, 1601 st, 1572 m, 1565 sh, 1555 sh, 1528 w, 1499 st, 1474 st, 1445 st, 1424 sh, 1388 vw, 1316 st, 1282 sh, 1275 w, 1247 w, 1228 w, 1205 sh, 1178 w, 1160 m, 1125 sh, 1105 m, 1076 w, 1064 m, 1036 st, 1022 st, 997 vw, 984 vw, 977 vw, 881 w, 855 w, 806 w, 774 st, 728 st, 667 vw, 658 m, 633 w, 613 vw, 543 vw, 511 vw, 495 vw, 477 vw, 454 w, 423 w, 304 m, 259 m. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 261 (64) $[M^+ - C_{10}H_8N_2, ^{187}Re]$, 235 (2) $[M^+ - CN - C_{10}H_8N_2]$, 156 (100) $[C_{10}H_8N_2^+]$, 78 (26) $[C_5H_4N^+]$. – $C_{11}H_8N_3O_3Re$ (416.4): ber. C 31.73, H 1.94, N 10.09, Re 44.72; gef. C 32.01, H 2.08, N 10.01, Re 44.17.

3c) (2,2'-Bipyridin)trioxo(thiocyanato)rhenium(VII) (**2e**): Ausb. 0.80 g (86%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3111 \text{ cm}^{-1}$ st, 3080 sh, 3070 st, 3061 m, 3037 w, 1646 w, 1636 w, 1600 st, 1569 w, 1558 m, 1540 w, 1522 w, 1505 w, 1497 st, 1472 st, 1444 st, 1432 sh, 1420 m, 1406 vw, 1397 vw, 1313 st, 1275 sh, 1222 w, 1172 m, 1156 m, 1121 vw, 1107 st, 1074 m, 1063 m, 1034 st, 1021 m, 979 vw, 848 vw, 776 st, 751 vw, 728 st, 660 w, 640 vw, 479 m, 431 vw, 320 vw, 275 w, 267 w. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 293 (17) $[M^+ - C_{10}H_8N_2, ^{187}Re]$, 235 (3) $[M^+ - SCN - C_{10}H_8N_2]$, 156 (100) $[C_{10}H_8N_2^+]$, 78 (19) $[C_5H_4N^+]$. – $C_{11}H_8N_3O_3ReS$ (448.5): ber. C 29.44, H 1.80, N 9.37, Re 41.52; gef. C 28.33, H 1.83, N 9.17, Re 41.92.

4) (2,2'-Bipyridin)dirheniumheptaoxid (**2f**): 1.00 g (2.06 mmol) Re_2O_7 werden in 10 ml THF gelöst. Dann werden 321 mg (2.06 mmol) 2,2'-Bipyridin zugegeben. Nach wenigen Sekunden fällt ein weißer, voluminöser Niederschlag aus. Es wird 20 min bei 25°C gerührt und wie unter 3) aufgearbeitet. Ausb. 1.26 g (95%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3114 \text{ cm}^{-1}$ m, 3095 sh, 3089 st, 3066 w, 3094 w, 3028 w, 1602 st, 1572 m, 1542 w, 1500 st, 1474 st, 1447 st, 1426 sh, 1315 st, 1300 sh, 1282 w, 1273 w, 1226 m, 1181 st, 1165 st, 1126 w, 1113 st, 1078 st, 1063 st, 1036 st, 1024 st, 983 vw, 960 sh, 807 w, 775 st, 749 vw, 667 vw, 660 w, 641 w, 477 vw, 450 w, 424 m, 305 m, 212 m. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 486 (6) $[M^+ - C_{10}H_8N_2, ^{187}Re]$, 252 (4) $[ReO_4]$, 235 (6) $[M^+ - ReO_4 - C_{10}H_8N_2]$, 156 (100) $[C_{10}H_8N_2^+]$, 78 (27) $[C_5H_4N^+]$. – $C_{10}H_8N_2O_7Re_2$ (595.6): ber. C 18.75, H 1.26, N 4.37, O 17.45, Re 58.10; gef. C 18.79, H 1.31, N 4.40, O 17.03, Re 58.11.

5) Methyltrioxorhenium(VII) (**8a**): Zu einer Suspension von 2.50 g (5.15 mmol) Re_2O_7 in 20 ml Acetonitril gibt man 1307 μl (1120 mg, 10.3 mmol) $(CH_3)_3SiCl$. Die Suspension klärt auf. Dann werden 1427 μl (1841 mg, 10.3 mmol) $(CH_3)_4Sn$ zugegeben, wobei sich die Lösung gelborange färbt. Nach 1 h wird die nun tieforangefarbene Lösung zur Trockne gebracht und ca. 12 h mit 5 ml *n*-Pentan gerührt. Der graue Rückstand wird dann bei 60°C zweimal sublimiert. Ist das Sublimat nach der zweiten Sublimation noch gelb gefärbt, so ist eine dritte Sublimation erforderlich. Die experimentellen Daten (IR, NMR, MS, EA) stimmen mit Lit.^[18] überein. Ausb. 1.53–2.20 g (60–85%). – **8a** kann auch aus nach Vorschrift 1b) dargestelltem **1a** hergestellt werden. Die Reaktionszeit für vollständigen Umsatz ist hier größer (ca. 5 h). Ausb. 1.22 g (95%). Da in diesem Fall 50% des eingesetzten Rheniums in **7** übergeführt werden (Gl. 4), ist die erstbeschriebene Variante vorteilhafter.

6) (2,2'-Bipyridin)methyltrioxorhenium(VII) (**9a**): Zu 249.23 mg (1.00 mmol) **8a**, gelöst in 8 ml THF, werden 312 mg 2,2'-Bipyridin gegeben. Sofort tritt **9a** als gelber Niederschlag auf. Nach 20 min wird abfiltriert, dreimal mit je 10 ml THF und zweimal mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen, dann im Ölpumpenvak. getrocknet. Ausb. 0.39 g (96%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3108 \text{ cm}^{-1}$ st, 3080 m, 3060 m, 1602 st, 1572 m, 1542 w, 1500 st, 1474 st, 1447 st, 1420 m, 1317 st, 1272 sh, 1173 m, 1156 m, 1121 w, 1103 m, 1076 w, 1062 w, 1031 st, 1022 m, 986 vw, 971 vw, 778 st, 769 sh, 654 m, 636 m, 480 w, 427 w,

428 m, 285 vw. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 248 (29) $[M^+ - C_{10}H_8N_2, ^{187}Re]$, 235 (1) $[M^+ - CH_3 - C_{10}H_8N_2]$, 219 (59) $[M^+ - CH_3 - O - C_{10}H_8N_2]$, 156 (100) $[C_{10}H_8N_2^+]$, 8 (15) $[C_5H_4N^+]$. – $C_{11}H_{11}N_2O_3Re$ (405.4): ber. C 32.59, H 2.73, N 6.91, Re 45.93; gef. C 32.54, H 2.76, N 6.97, Re 46.43.

7) (2,2'-Bipyridin)ethyltrioxorhenium (**9b**): Zu 1 mmol **1a**, gelöst in 10 ml THF, wird nach Abtrennung von **7** 139 μl (179 mg, 1.00 mol $(CH_3)_4Sn$ gegeben. Es wird 46 h bei 25°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvak. bei -10°C entfernt. Der Rückstand wird viermal mit je 10 ml *n*-Pentan extrahiert. Zu der auf 10 ml eingengten Pentanlösung werden 156 mg (1 mmol) 2,2'-Bipyridin gegeben. Der sofort entstehende gelbe Niederschlag wird abfiltriert, danach viermal mit je 5 ml THF und zweimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Ausb. 42 mg (10%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3104 \text{ cm}^{-1}$ m, 3096 w, 3088 vw, 3066 m, 3050 st, 3028 st, 1647 w, 1637 w, 1623 vw, 1617 w, 1600 st, 1558 m, 1540 m, 1522 w, 1506 m, 1496 m, 1474 st, 1448 st, 1438 sh, 1419 m, 1406 vw, 1386 w, 1374 w, 1337 w, 1313 st, 1286 vw, 1243 w, 1226 w, 1185 sh, 1169 m, 1160 m, 1124 sh, 1108 m, 1095 sh, 1080 vw, 1064 w, 1032 m, 1022 w, 1009 m, 807 w, 780 st, 767 w, 754 w, 735 m, 653 w, 650 w, 637 w, 616 vw, 472 vw, 458 w, 445 vw, 426 w, 419 w. – EI-MS (70 eV), m/z (%): 264 (0.3) $[M^+ - C_{10}H_8N_2, ^{187}Re]$, 250 (0.3) $[M^+ - CH_2 - C_{10}H_8N_2]$, 235 (27) $[M^+ - C_2H_5 - C_{10}H_8N_2]$, 156 (100) $[C_{10}H_8N_2^+]$, 78 (20) $[C_5H_4N^+]$. – $C_{12}H_{13}N_2O_3Re$ (419.3): ber. C 34.34, H 3.12, N 6.68; gef. C 34.11, H 3.17, N 6.61.

[1] CXXVIII. Mitteilung: W. R. Thiel, R. W. Fischer, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, C9–C11.

[2] A. Bruckl, K. Ziegler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, 65, 916–918.

[3] [3a] C. J. Wolf, A. F. Clifford, W. H. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4257–4258. – [3b] K. Dehnicke, W. Liese, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3959–3960. – [3c] P. G. Edwards, G. Wilkinson, M. B. Hursthouse, K. M. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2467–2475. – [3d] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 22–29; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 22–29.

[4] [4a] P. Edwards, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2695–2702. – [4b] W. Geilmann, F. W. Wrigge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, 214, 248–259.

[5] [5a] E. Amble, S. L. Miller, A. L. Schawlow, C. H. Townner, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 192. – [5b] A. J. Edwards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2419–2421. – [5c] J. F. Lotspeich, *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 643–649.

[6] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 271–276.

[7] [7a] A. Bruckl, K. Ziegler, *Z. Chem.* **1933**, 329–334. – [7b] N. J. Zavalishin, L. G. Mikhailova, D. V. Drobot, A. A. Mal'tsev, *Zh. Neorg. Khim.* **1978**, 23, 685–690; *Chem. Abstr.* **1978**, 88, 181698u. – [7c] D. V. Drobot, L. G. Mikhailova, B. G. Korshunov, V. V. Kravchenko, V. M. Makarova, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* **1975**, 18, 605–608; *Chem. Abstr.* **1975**, 83, 107551w. – [7d] K. V. Ovchinnikov, L. B. Mel'nikov, N. I. Kolbin, *Zh. Obshch. Khim.*, **1973**, 43, 699–701; *Chem. Abstr.* **1973**, 79, 26600b.

[8] [8a] A. Engelbrecht, A. v. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2042–2045. – [8b] E. E. Aynsley, M. L. Hair, *J. Chem. Soc. (London)* **1958**, 3747–3748. – [8c] U. Gerlach, C. Ringel, *Z. Chem.* **1977**, 305–306. – [8d] A. Guest, C. J. L. Lock, *Can. J. Chem.* **1971**, 49, 603–610. – [8e] J. K. Gibson, *J. Fluor. Chem.* **1991**, 55, 299–311. – [8f] A. K. Brisdon, J. H. Holloway, E. G. Hope, P. J. Townson, W. Levason, J. S. Ogden, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 11, 3127–3132. – [8g] A. M. Bol'shakov, M. A. Glushkova, Y. A. Buslaev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1983**, 273, 1134–1137; *Chem. Abstr.* **1984**, 100, 131448h. – [8h] V. I. Vovna, A. S. Dudin, L. M. Avkhuts'kii, S. N. Lopatin, E. G. Ippolitov, *Zh. Neorg. Khim.* **1979**, 24, 2048–2053; *Chem. Abstr.* **1979**, 91, 184560r. – [8i] E. J. Baran, *Afinidad* **1979**, 36, 219–220. – [8j] A. S. Dudin, V. I. Vovna, E. G. Rakov, S. N. Lopatin, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* **1978**, 21, 1564–1566; *Chem. Abstr.* **1979**, 90, 65838g. – [8k] H. Selig, U. El-Gad, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 35, 3517–3522. – [8l] J. F. Lotspeich, A. Javan, A. Engelbrecht, *Jou. Chem. Phys.* **1959**, 31, 633–643.

- [9] [9a] V. S. Sergienko, T. S. Khodashova, M. A. Porai-Koshits, L. A. Butman, *Sov. J. Coord. Chem.* **1977**, 3, 822–829. – [9b] U. Gerlach, C. Ringel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 408, 180–186. – [9c] Zusammenfassung z.B. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Books Ltd., Oxford, **1987**, Bd. 4, S. 199–200.
- [10] [10a] F. A. Miller, G. L. Carlson, *Spectrochim. Acta* **1984**, 16, 1148–1154. – [10b] W. P. Griffith, T. D. Wickens, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 400–404. – [10c] A. Müller, K. H. Schmidt, E. Ahlborn, *Spectrochim. Acta* **1973**, 29A, 1773–1788. – [10d] J. Binenboym, U. El-Gad, H. Selig, *Inorg. Chem.* **1984**, 13, 319–321.
- [11] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, M. U. Rauch, W. Scherer, *J. Mol. Cat.* **1993**, im Druck.
- [12] [12a] B. Krebs, A. Müller, H. H. Beyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 263. – [12b] B. Krebs, A. Müller, H. H. Beyer, *Inorg. Chem.* **1968**, 8, 436–443.
- [13] [13a] J. W. Johnson, J. F. Brody, G. B. Ansell, S. Zentz, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1984**, 40, 2024–2026. – [13b] H. Beyer, O. Glemser, B. Krebs, G. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 376, 87–100. – [13c] H. W. Roesky, D. Hesse, M. Noltemeyer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 809–814. – [13d] P. Kiprof, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine, M. Elison, K. Rypdal, H. V. Volden, S. Gundersen, A. Haaland, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 655–662. – [13e] W. A. Herrmann, P. W. Roesky, F. E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine, *Angew. Chem., im Druck; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.* – [13f] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, F. E. Kühn, J. Mink, R. W. Fischer, M. Kleine, W. Scherer, E. Herdtweck, *Inorg. Chem.* **1993**, im Druck.
- [14] W. A. Herrmann, W. Wagner, U. Flessner, U. Volkhardt, H. Komber, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1704–1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1636–1638.
- [15] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1706–1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1638–1641.
- [16] W. A. Herrmann, M. Wang, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1709–1711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1641–1643.
- [17] [17a] W. A. Herrmann, C. C. Romão, R. W. Fischer, P. Kiprof, C. De Méric de Bellefon, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 103–105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 185–187. – [17b] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, C. C. Romão, H. Tran Huy, M. Wang, R. W. Fischer, P. Kiprof, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 45–50.
- [18] [18a] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, 420–422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 394–396. – [18b] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 351–370.
- [19] C. de Méric de Bellefon, W. A. Herrmann, P. Kiprof, C. R. Whitaker, *Organometallics* **1992**, 11, 1072–1082.
- [20] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. R. Thiel, C. C. Romão, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4431–4432.
- [21] W. P. Neumann, *Die organische Chemie des Zinns*, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart, **1967**.
- [22] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Organometallics*, im Druck.
- [23] W. A. Herrmann, C. C. Romão, P. Kiprof, J. Behm, M. R. Cook, M. Taillefer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 11–25.
- [24] [24a] W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 364–365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 383–384. – [24b] W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, Th. Zahn, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 498–500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 515–517. – [24c] H. Klähn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics* **1984**, 3, 1313. – [24d] W. A. Herrmann, E. Voss, M. Flöel, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 297, C5–C7. – [24e] W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt, J. Okuda, *Polyhedron* **1987**, 6, 1165–1182. – [24f] W. A. Herrmann, M. Taillefer, C. de Méric de Bellefon, J. Behm, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3247–3248.
- [25] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., VCH Weinheim, **1982**, S. 940.
- [26] W. A. Herrmann, M. Kleine, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [27] A. Müller, B. Krebs, H. Höltje, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1967**, 23, 2753–2760.

[265/93]