

Preliminary communication

**MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN HAUPTGRUPPENELEMENTEN UND
 ÜBERGANGSMETALLEN**

**XXIV*. ERGIEBIGE SYNTHESE VON TRIOXO(η^5 -PENTAMETHYLCYCLO-
 PENTADIENYL)RHENIUM(VII)**

WOLFGANG A. HERRMANN*, ERDMUTHE VOSS und MARTINA FLÖEL

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
 D-8046 Garching (Deutschland)*

(Eingegangen den 19. September 1985)

Summary

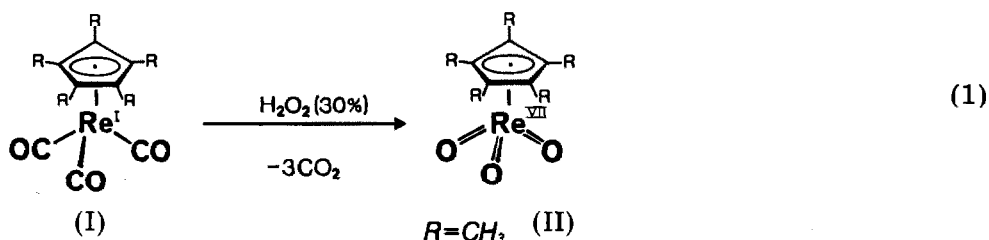
The first example of complete decarbonylation of a low-valent carbonyl complex to yield the corresponding high-valent oxo derivative according to $(OC)_xM^zL_y \rightarrow (O=)_xM^{z+2x}L_y$ (z = oxidation number of the metal) has been achieved by treatment of tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(I) (I) with hydrogen peroxide. The compound trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) (II) is obtained in yields up to 70% when precursor I is refluxed for 4–20 hours with hydrogen peroxide in benzene/water. By this method, the chemically very versatile trioxo species II has now become an easily available starting compound in organorhenium chemistry.

Seit Jahrzehnten meidet man in der metallorganischen Chemie tunlichst die Einwirkung starker Oxidationsmittel auf Verbindungen niedervalenter Übergangsmetalle. Dies trifft insbesondere auf Wasserstoffperoxid zu, das den Metallorganikern allenfalls zur Reinigung verschmutzter Glasgeräte dient, da es Metall—Kohlenstoff-Bindungen in der Regel glatt und oxidativ spaltet. Die Literatur kennt bisher kein Beispiel für den gezielten oxidativen Abbau von Metallcarbonyl-Verbindungen zu den isostrukturellen Oxo-Derivaten. In der Organorhenium-Chemie ist uns jetzt dieser Reaktionstyp erstmals geglückt.

Als Zielverbindung strebten wir den Re^{VII} -Komplex Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) (II) an, den wir ursprünglich durch erschöpfende Decarbonylierung des Re^I -Komplexes I durch Licht und Sauerstoff er-

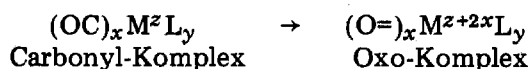
* XXIII. Mitteilung vgl. Ref. 1.

halten hatten [2, 3]. Da der Komplex II mittlerweile eine reichhaltige Chemie ergeben hat [2, 4], seine photochemische Synthese aber einerseits ausbeuteschwach und andererseits kleineren Ansatzgrößen vorbehalten ist, musste ein effektiveres Syntheseverfahren erarbeitet werden. Nach zahlreichen Fehl-



schlägen gelang nun auf denkbar einfache Weise nach Gl. 1 die direkte Oxidation des Carbonyl-Halbsandwich-Komplexes I zur Titelverbindung II mittels Perhydrol. Im Zweiphasensystem Benzol/Wasser sind die Umsätze in der Siedehitze quantitativ. Die Reaktionszeit richtet sich nach der Ansatzgröße: Bei Substanzmengen um 5 g wird der Carbonyl-Komplex I mit überschüssigem Perhydrol 4–20 Stunden in Benzol unter Rückfluss gekocht; die bisher nicht optimierten Reinausbeuten erreichen dabei 60%*.

Das hier vorgestellte Syntheseverfahren für Oxo-Komplexe mit Metallen in höheren Oxidationsstufen folgt dem Schema



Nach der erfolgreichen Anwendung von Perhydrol für die planmässige Synthese höhervalenter Organometall-Verbindungen mit Metalloxid-Teilstrukturen untersuchen wir jetzt systematisch die Oxidation von π -Aromaten-Komplexen der Carbonyl-Reihe. Soeben ist auch die glatte Umwandlung des W^{I} -Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{CO})_2]_2$ in das W^{III} -Derivat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\mu\text{-O})(\text{CO})]_2$ gelungen [5].

Arbeitsvorschrift

Perhydrol-Oxidation von Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(I) (I): Synthese von Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) (II). In einem 250 ml-Schliffkolben wird eine Lösung von 5.00 g (12.4 mol) I in 100 ml Benzol p.A. vorgelegt und mit 50 ml Perhydrol p.A. (30% H_2O_2 in Wasser) versetzt. Unter kräftigem Turbulieren erhitzt man das Zweiphasensystem zum Sieden. Die anfangs fast farblose Benzol-Phase nimmt während der Oxidationsreaktion einen sattgelben Farbton an. Die Abnahme der Eduktmenge wird infrarot-spektroskopisch verfolgt ($\nu(\text{CO})$ -Banden)*. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur dekantiert man die überstehende Benzol-Phase und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 ml Benzol. Die vereinigten Benzol-Extrakte werden durch Ausschütteln mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration

*Anmerkung bei der Korrektur (23.10.1985): Reaktionszeiten und Ausbeuten sind besser reproduzierbar, wenn die Umsetzung nach Gl. 1 in Gegenwart von Schwefelsäure durchgeführt wird (Reaktionszeit ca. 5 h; Ausb. 65–70%, nicht optimiert).

im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingeengt. Der Oxo-Komplex II erscheint dabei meist in zitronengelben, feinfasrigen Nadeln, die zuletzt im Hochvakuum getrocknet und noch aus Methylenchlorid/n-Hexan (2+1 Vol.-Teile) umkristallisiert werden.

Die wässrige Phase färbt sich während der Reaktion blaugrün, was auf die Bildung niederwertiger Rheniumoxide hindeutet.

Elementaranalyse: Gef. C, 32.78; H, 4.10; O, 13.20; Molmasse 370 (EI-MS, ^{187}Re). $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Re}$ (369.43) ber.: C, 32.51, H, 4.09, O, 12.99. Die IR- und ^1H -NMR-Spektren stimmen mit jenen einer authentischen Probe überein [3].

Dank. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und das Bundesministerium für Forschung und Technologie durch Sach- und Personalmittel grosszügig unterstützt, wofür wir an dieser Stelle danken.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, im Druck.
- 2 Übersichtsartikel: W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) im Druck, und die dort zitierte Literatur.
- 3 W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 23 (1984) 383.
- 4 (a) W.A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 55; (b) W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M.L. Ziegler, E. Guggolz und Th. Zahn, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 498; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 23 (1984) 515; (c) W.A. Herrmann, R. Serrano, M.L. Ziegler, H. Pfisterer und B. Nuber, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 50; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 24 (1985) 50; (e) W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, E. Guggolz, B. Nuber und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 329; (f) W.A. Herrmann, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 857; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, im Druck; (g) W.A. Herrmann, U. Küsthardt und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) C33; (h) W.A. Herrmann, E. Voss, U. Küsthardt und E. Herdtweck, *ibid.*, 295 (1985) C37.
- 5 W.A. Herrmann und G. Ihl, unveröffentlichte Ergebnisse 1985.