## **Preliminary communication**

# MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN HAUPTGRUPPENELEMENTEN UND ÜBERGANGSMETALLEN

# XXI\*. ZUR OXOPHILIE HÖHERVALENTER ORGANORHENIUM-FRAGMENTE: SYNTHESE UND MOLEKÜLSTRUKTUR NEUARTIGER $(\eta^5 - C_5 Me_5) ReO_3 - UND (\eta^5 - C_5 Me_5) ReO_4 - KOMPLEXE$

WOLFGANG A. HERRMANN\*, ULRICH KÜSTHARDT und EBERHARDT HERDTWECK

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

(Eingegangen den 24. Juli 1985)

#### Summary

The dinuclear  $d^2$ -Re<sup>V</sup> compound  $[(\eta^5 - C_5 Me_5)ReO_2]_2$  reacts with o-quinones to yield novel mono- and di-nuclear oxorhenium compounds with tetrahedral and square-pyramidal metal configurations. The geometry of the compound  $(\eta^5 - C_5 Me_5)Re(ox)_2$  (ox = tetrachloro-1,2-dioxobenzene) has been established by single-crystal X-ray diffraction methods.

In der partiellen Desoxygenierung von Trioxo $(\eta^{5}$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII),  $(\eta^{5}-C_{5}Me_{5})ReO_{3}$ , mittels Triphenylphosphan ist uns unlängst ein bequemer Zugang zur vielseitig funktionalisierbaren zweikernigen  $d^{2}$ -Re<sup>V</sup>-Verbindung 1 gelungen [1,2]. Wie nachfolgend gezeigt wird, ist letztere



0022-328X/85/\$03.30

© 1985 Elsevier Sequoia S.A.

durch Umsetzung mit o-Chinonen in siedender Tetrahydrofuran-Lösung in die Katecholat-Komplexe 2-6 überführbar. Während die Reaktion des Oxorhenium-Komplexes 1 mit o-Chloranil (Tetrachlor-o-benzochinon) zu einkernigen und zweikernigen Verbindungen führt (Gl. 1), erhält man mit dem sterisch anspruchsvolleren 9,10-Phenanthrenchinon nur die zu 2 und 3 analogen einkernigen Derivate 5 bzw. 6 (Gl. 2).



Die Abstraktion der Oxo-Liganden im Laufe der Reaktion führt zur gleichzeitigen Bildung der Re<sup>VII</sup>-Stammverbindung ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReO<sub>3</sub> [3].

Die Koordination der o-Chinone, die über ihre beiden Sauerstoffatome das Metall chelatisieren, weist erneut auf die ausgeprägte Oxophilie des Rheniums hin. Eine weitere Triebkraft für die glatte Reaktion, die trotz verschärfter Reaktionsbedingungen nicht zu Zersetzungsprodukten führt, ist auch in der Ausbildung aromatischer  $\pi$ -Systeme seitens der Reaktionsprodukte zu sehen [4].

Durch Bildung der einkernigen Katecholat-Komplexe konnte erstmals ein Hinweis auf die Existenz der hochreaktiven Spezies " $(\eta^5 - C_5 Me_5) ReO_2$ " erhalten werden, die sich als Spaltprodukt der Startverbindung 1 primär zu bilden scheint [1,2]. In den Komplexen 3 und 6 ist lediglich ein terminaler Oxo-Ligand durch ein chelatisierendes o-Benzochinon ersetzt [5].

Zwei o-Chinon-Liganden sind in den Komplexen 2 und 5 an das Metall koordiniert; somit ist auch der zweite Oxo-Ligand durch ein O,O-Katecholat-System ersetzt [5].

Die verzerrt quadratisch-pyramidale Struktur des Biskatecholat-Komplexes 2 (Fig. 1) stellt ein weiteres Beispiel für fünffach koordinierte  $\text{Re}^{V}$ -Komplexe dar, nachdem in unserer Arbeitsgruppe kürzlich der verwandte Chloro-Komplex ( $\eta^{5}$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReCl<sub>4</sub> synthetisiert werden konnte [6]. Bindungsabstände und -winkel entsprechen jenen bereits bekannter Molybdänund Ruthenium-Katecholat-Komplexe [7a-7d].

Im zweikernigen Rhenium-Katecholat-Komplex 4 hat der Tetrachloro-obenzochinon-Ligand drei verschiedene Koordinationsmöglichkeiten, die in den Strukturvorschlägen A, B und C skizziert sind (Fig. 2).

Alle drei Strukturvorschläge implizieren symmetrische Molekülstruktur, die durch das Singulett für die 30 Protonen der beiden äquivalenten Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum belegt ist [5]. Das Infrarotspektrum der Verbindung 4 weist zwei intensive Banden bei 812 und 792 cm<sup>-1</sup> auf, die den Valenzschwingungen terminaler ReO-Baugruppen zuzuordnen sind; aus diesem Grunde ist der Strukturtyp C auszuschliessen, da er über keine endständigen Oxo-Liganden verfügt. Verbrückende Katecholat-Liganden können auf zwei verschiedene Arten A und B koordiniert



Fig. 1, Molekülstruktur des Bis(katecholat)-Komplexes 2 (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel (pm bzw. grad): Re-O(1) 198.1(4), Re-O(2) 200.8(5), C(1)-O(1) 134.9(8), C(6)-O(2) 135.0(8), C-Cl (gemittelt) 172.9(7); O(1)-Re-O(2') 81.4(2), O(1)-Re-O(1') 127.1(2), O(2)-Re-O(2') 135.4(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein- Leopoldshafen 2, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



Fig. 2. Strukturvorschläge für Verbindung 4 (ohne Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden).

sein, wie sie von Pierpont et al. [7a,7b] und Connelly et al. [7c] in der Molybdän- und Ruthenium-Chemie beobachtet wurden. Für Verbindung 4 scheint der Koordinationstyp A wahrscheinlicher zu sein, da hier bei Spaltung der Metall-Metall-Bindung der einkernige Komplex 3 resultieren würde. Eine endgültige Klärung der Molekülstruktur bleibt einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vorbehalten.

Wie erwähnt, bildet sich mit dem sterisch anspruchsvolleren 9,10-Phenanthrenchinon der zweikernige Katecholat-Komplex nicht, da dies zu starken räumlichen Wechselwirkungen zwischen dem Liganden und den Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden führen würde. Erstaunlich ist die Tatsache, dass  $\mathrm{Re^{VII}}$ -Spezies nicht auftreten, die durch Spaltung von 1 und anschliessende oxidative Addition von o-Chinon gebildet werden könnten, wie dies bei der Umsetzung von 1 mit elementarem Sauerstoff der Fall ist [1,8]. Dank. Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung seitens der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemischen Industrie, der Hermann Schlosser-Stiftung der Degussa AG (Stipendium U.K.) sowie des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, wofür wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

## Literatur

- 1 W.A. Herrmann, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und Th. Zahn, Angew. Chem., im Druck.
- 2 W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M.L. Ziegler, E. Guggolz und Th. Zahn, Angew. Chem., 96 (1984) 498; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 515.
- 3 W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, Angew. Chem. 96 (1984) 364; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 383; vgl. W.A. Herrmann, J. Organomet. Chem., 300 (1986) im Druck.
- 4 Ein weiteres Indiz ist die ausbleibende Reaktion von 1 mit 2,3-Butandion (Diacetyl), bei dessen Koordination an das Metall kein aromatisches System entstehen kann.
- 5 2: Grüne, metallisch glänzende Kristalle, Ausb. 20%, Fp. >200° C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 29° C):  $\delta$ (CH<sub>3</sub>) 1.82 (s, 15H). EI-MS (Varian MAT CH7; <sup>185</sup>Re, <sup>35</sup>Cl): *m/e* 808. 3: Türkise Mikrokristalle, Ausb. 10%, Fp. >200° C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 30° C):  $\delta$ (CH<sub>3</sub>) 1.92 (s, 15H). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>,  $\nu$ (ReO)) 850 st. EI-MS (Varian MAT CH7; <sup>185</sup>Re, <sup>35</sup>Cl): *m/e* 580. 4: Braune Kristalle, Ausb. 10%, Fp. 210° C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 30° C):  $\delta$ (CH<sub>3</sub>) 1.92 (s, 30H). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>,  $\nu$ (ReO)) 850 st. EI-MS (Varian MAT CH7; <sup>185</sup>Re, <sup>35</sup>Cl): *m/e* 580. 4: Braune Kristalle, Ausb. 10%, Fp. 210° C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 30° C):  $\delta$ (CH<sub>3</sub>) 1.92 (s, 30H). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>,  $\nu$ (ReO)): 812 st, 792 st. FD-MS (Varian MAT CH7; <sup>185</sup>Re, <sup>35</sup>Cl): *m/e* 1160. 5: Grüne Kristalle, Ausb. 11%, Fp. 120° C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 28° C):  $\delta$ (CH<sub>4</sub>) 1.54 (s, 15H),  $\delta$ (C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>) 7.45 (vt, 8H) und 8.41 (vd, 8H). EI-MS (Varian MAT 311A; <sup>185</sup>Re): *m/e* 736. 6: Dunkelgrüne Mikrokristalle, Ausb. 35%, Fp. >100° C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 270 MHz, 29° C);  $\delta$ (CH<sub>2</sub>) 1.71 (s, 15H),  $\delta$ (C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>) 7.64 (vt, 4H) und 8.61 (vd, 4H). EI-MS (Varian MAT CH7; <sup>185</sup>Re: *m/e* 544.
- 6 W.A. Herrmann, E. Voss, U. Küsthardt und E. Herdtweck, J. Organomet. Chem., 294 (1985) C87.
- 7 (a) C.G. Pierpont und H.H. Downs, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 2123; (b) R.M. Buchanan und C.G. Pierpont, Inorg. Chem., 18 (1979) 1616; (c) N.G. Connelly, I. Manners, J.R.O. Protheroe und M.W. Whiteley, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1984) 2713; (d) N.G. Connelly, M.J. Freeman und A.G. Orpen, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984) 2703.
- 8 W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, E. Guggolz, B. Nuber und M.L. Ziegler, J. Organomet. Chem., 287 (1985) 829.