

## MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN HAUPTGRUPPENELEMENTEN UND ÜBERGANGSMETALLEN

### XXXI \*. ÜBER EIN- UND ZWEIKERNIGE HALOGENORHENIUM(V)- KOMPLEXE: SYNTHESSEN UND STRUKTUREN

WOLFGANG A. HERRMANN\*, ULRICH KÜSTHARDT, MARTINA FLÖEL, JÜRGEN KULPE,  
 EBERHARDT HERDTWECK und ERDMUTHE VOSS

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

(Eingegangen den 9. Mai 1986)

#### Summary

The dinuclear oxorhenium complex of composition  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2]_2$  (**1**) is subject to clean cleavage upon treatment with aqueous hydrogen fluoride, chloride, and bromide, thus yielding the mononuclear halfsandwich complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOX}_2$  (X = F, **2a**; Cl, **2b**; Br, **2c**). The multistep mechanism of these reactions starts off with *O*-protonation of the  $\text{Re}_2\text{O}_2$  core as demonstrated by an independent synthesis of the isolable ionic intermediate  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-OH})_2\text{O}_2][\text{BF}_4]_2$  (**5**). A low-yield side product of the reaction of **1** with aqueous hydrochloric acid is the dinuclear complex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\mu\text{-O})\text{Cl}_2]_2$  (**4**). The dichloro complex **2b**, is easily prepared by treating  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$  with germanium dichloride (dioxane complex;  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ). The preparation of the diiodo derivative  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOI}_2$  (**2d**) has been achieved by photolysis of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$  in the presence of iodosobenzene. The molecular and crystal structure of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$  (**2b**) has been determined by single crystal X-ray diffraction techniques. Action of trimethylaluminium upon the dibromorhenium(V) complex **2c** yields the dimethyl derivatives  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{CH}_3)_2$  and  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReBr}_2(\text{CH}_3)_2$  (**6**).

#### Zusammenfassung

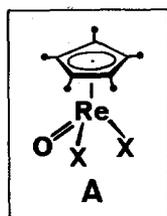
Der zweikernige Oxorhenium-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2]_2$  (**1**) wird durch Halogenwasserstoffsäuren HX (X = F, Cl, Br) unter Bildung der Halbsandwich-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOX}_2$  (X = F, **2a**; Cl, **2b**; Br, **2c**) glatt gespalten. Der

\* XXX. Mitteilung vgl. Ref. 1.

mehrstufige Mechanismus dieser Reaktion beginnt mit der *O*-Protonierung des  $\text{Re}_2\text{O}_2$ -Strukturgerüsts, was durch unabhängige Synthese der isolierbaren salzartigen Zwischenstufe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-OH})_2\text{O}_2][\text{BF}_4]_2$  (**5**) nachgewiesen werden konnte. Bei der Umsetzung von **1** mit Salzsäure erhält man als Nebenprodukt in geringer Ausbeute den zweikernigen Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\mu\text{-O})\text{Cl}_2]_2$  (**4**). Der Dichloro-Komplex **2b** ist besonders einfach durch Behandlung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$  mit Germaniumdichlorid (Dioxan-Komplex,  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) zugänglich. Die Darstellung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOI}_2$  (**2d**) gelingt durch Photolyse von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$  in Gegenwart von Iodosobenzol. Die Molekül- und Kristallstruktur von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$  (**2b**) wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Einwirkung von Trimethylaluminium auf den Dibromorhenium(V)-Komplex **2c** liefert die Dimethyl-Derivate  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{CH}_3)_2$  und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReBr}_2(\text{CH}_3)_2$  (**6**).

## Einleitung

In unserem Laboratorium vorgenommene Reaktivitätsstudien mit dem  $\text{Re}^{\text{VII}}$ -Komplex Trioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium haben den präparativen Wert der Dihalogeno-Derivate der Konstitutionsformel A ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) erkennen lassen. Diese lassen sich auf einfache Weise nukleophil funktionalisieren, beispielsweise mit Alkoholaten [2] oder Grignard-Verbindungen [3]. Die bisher verfügbaren Syntheseverfahren, ausgehend von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2]_2$  (**1**) [4] bzw.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$  (**3**) [5] und  $\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{Br}_2$  hatten allerdings in nur unbefriedigenden Ausbeuten zu den Zielverbindungen A geführt. Um diese Verbindungsklasse ihrer präparativen Nutzung umfassender zuführen zu können, war die Entwicklung neuer Darstellungsmethoden mit höheren Reinausbeuten notwendig. Hierüber berichten wir in der vorliegenden Abhandlung.

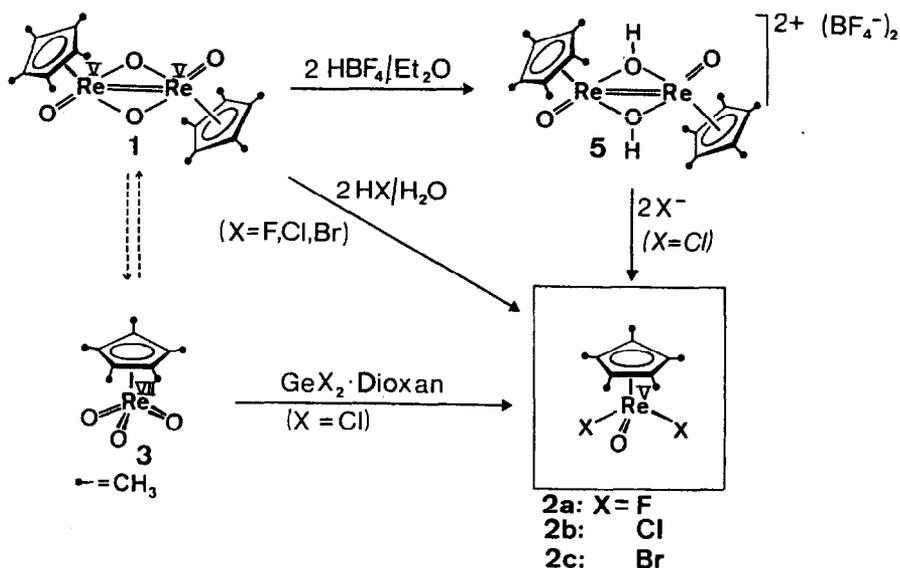


• =  $\text{CH}_3$

## Präparative Ergebnisse

### Die pseudotetraedrischen Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOX}_2$ ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

Die in Tetrahydrofuran-Lösungen durchgeführten Umsetzungen des zweikernigen, äusserst luftempfindlichen Rhenium(V)-Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2]_2$  (**1**) mit wässrigen Halogenwasserstoffsäuren  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}$ ) ergeben bei Raumtemperatur nach Schema 1 in Sekundenfrist die grünen Dihalogeno(oxo)-Derivate der allgemeinen Zusammensetzung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{F}$ , **2a**;  $\text{Cl}$ , **2b**;  $\text{Br}$ , **2c**), die durch Elementaranalysen, IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie massenspektrometrisch charakterisiert wurden (Exp. Teil). Die Molekülstruktur dieses

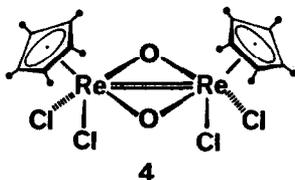


SCHEMA 1

Verbindungstyps wurde exemplarisch für das Dichloro-Derivat  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})\text{-Cl}_2$  (**2b**) durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Der Abbau der zweikernigen  $\text{Re}_2\text{O}_2$ -Gerüststruktur des Edukts **1** zu den einkernigen Produkten **2a–c** verläuft mehrstufig. Im ersten Schritt bewirken die Mineralsäuren eine Protonierung der Oxo-Brücken, womit gleichzeitig deren Basizität nachgewiesen ist. Das Dikation  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\mu\text{-OH})(=\text{O})]_2\}^{2+}$  ist als thermisch beständiges  $\text{BF}_4$ -Salz **5** isolierbar, wenn man Tetrafluoroborsäure in Diethylether anstelle der wässrigen Halogenwasserstoffsäuren verwendet (Schema 1). Die Äquivalentleitfähigkeit von **5** wurde in Nitromethan-Lösung zu  $151 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  bestimmt und liegt damit in dem für vollständig dissoziierte 2:1-Elektrolyte typischen Bereich. Mit Tetrabutylammoniumchlorid lässt sich **5** weiter zum einkernigen Komplex **2b** spalten.

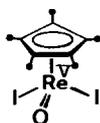
Die zweikernige  $\text{Re}^{\text{V}}$ -Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\mu\text{-O})\text{Cl}_2]_2$  (**4**) – mit 5% Ausbeute ein Nebenprodukt der Umsetzung von **1** mit Salzsäure – besitzt ausweislich der  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren sowie einer vorläufigen Röntgenstrukturanalyse zwei die Metallzentren verbrückende Oxo-Funktionen ( $\text{Re}_2\text{O}_2$ -Gerüststruktur), zwei terminale Chloro-Liganden an jedem Rheniumatom und zwei bezüglich der  $\text{Re}_2\text{O}_2$ -Einheit *cis*-ständige Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe [6]. Der Metall–Metall-Abstand liegt mit 272 pm im Mittelbereich zwischen Einfach- und Doppelbindungen; formal handelt es sich nach der Edelgasregel um eine *ReRe*-Doppelbindung.



Die Bildungsweise von **4** kann auf eine Dimerisierung von **2b** zurückgeführt werden; die Rückreaktion  $4 \rightarrow 2b$  kann präparativ durch Behandeln des Komplexes **4** in siedendem THF verifiziert werden.

Eine weitere ausbeutestarke Darstellungsmethode für die Titelverbindungen **A** hat man am Beispiel des Dichloro-Derivats **2b** in der Behandlung der Trioxo-Vorstufe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$  (**3**) mit Germaniumdichlorid (Dioxankomplex) zur Hand, die in 80% Ausbeute unter Bildung von Germaniumdioxid als sauerstofftransferierende Redoxreaktion nach dem Schema  $\text{Re}^{\text{VII}}/\text{Ge}^{\text{II}} \rightarrow \text{Re}^{\text{V}}/\text{Ge}^{\text{IV}}$  verläuft. Sie ist allerdings kein Novum in der Oxorhenium-Chemie, sondern auch mit Zirkonium(III)-Verbindungen erfolgreich [1].

Die Rhenium(V)-Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})\text{I}_2$  (**2d**) ist bisher am schwersten zugänglich. Bei Umsetzung von **1** mit Iodwasserstoffsäure erhielten wir sie bisher nicht, wohl aber bei Bestrahlung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$  (Tetrahydrofuran-Lösung) in Anwesenheit von Iodosobenzol; die Produktausbeuten sind allerdings noch stark verbesserungswürdig (Exp. Teil) \*.



**2d**

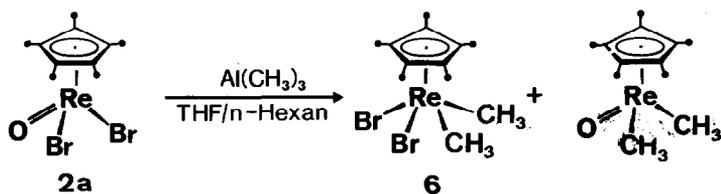
Die Palette der  $\text{Re}^{\text{V}}$ -Komplexe vom Typ **A** ist damit vollständig erfasst. Vom Diiodo-Derivat **2d** abgesehen, sind diese Verbindungen nach den aufgezeigten Syntheserouten gut zugänglich und eignen sich deshalb als neue Startverbindungen in der Organorhenium-Chemie.

#### Der Dibromodimethyl-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReBr}_2(\text{CH}_3)_2$

Von der pseudotetraedrisch konfigurierten Komplexserie  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO-X}_2$  (**2a-d**) leiten sich sauerstofffreie Folgeprodukte der Formel  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReX}_2(\text{CH}_3)_2$  ab, die sehr wahrscheinlich quadratisch-pyramidale Strukturen aufweisen. Das Beispiel des Bromo-Derivates  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReBr}_2(\text{CH}_3)_2$  (**6**) repräsentiert nicht nur den ersten Vertreter dieser Substanzklasse, sondern unterstreicht auch eine bereits früher zur Anwendung gebrachte Synthesestrategie, wonach Trimethylaluminium Oxo- und/oder Halogeno-Substituenten gegen Methylgruppen austauscht [7]. So ergibt dieses Reagens mit dem Startkomplex **2c** unter Enthalogenierung die bekannte Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{CH}_3)_2$  [7] und – in einer Parallelreaktion – unter Desoxygenierung den neuen Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReBr}_2(\text{CH}_3)_2$  (**6**), der nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/n-Hexan in orangebraunen, verwachsenen Kristallen anfällt. Vollständige Dehalogenierung und Desoxygenierung des Komplexes **2c** zur vorläufig noch unbekannt bleibenden Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CH}_3)_4$  \*\* liess sich nicht beobachten. Kristallin ist **6** nur wenig luftempfindlich. In Lösung bewirken Luft- und Feuchtigkeitsspuren allmähliche Zersetzung zum Edukt **2c**.

\* Anmerkung bei der Korrektur (30.7.1986): **2d** ist übersichtlicher aus **1** und Pyridiniumiodid zugänglich [7b].

\*\* Versuche zur Synthese dieser Verbindung sind im Gange (M. Flöel, Dissertationsarbeit, Technische Universität München).



SCHEMA 2

Eine Entscheidung zwischen dem *cis*-Isomer und dem grundsätzlich denkbaren *trans*-Isomer ist anhand der spektroskopischen Daten nicht zu treffen, sondern muss letztlich einer Röntgenstrukturanalyse vorbehalten bleiben.

Im IR-Spektrum von **6** (Exp. Teil) findet man die typischen Bandenmuster des  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden; so sind zwei mittelstarke Banden bei  $1210$  und  $1183\text{ cm}^{-1}$  auf die CH-Deformationsschwingungen der Alkylsubstituenten zurückzuführen. Das EI-Massenspektrum (Exp. Teil) zeigt als ersten Fragmentierungsschritt die Eliminierung eines Methylgruppen. Aus dem resultierenden Fragment  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReBr}_2(\text{CH}_3)]^+$  werden dann sowohl Br- als auch  $\text{CH}_3$ -Gruppen abgespalten; auch ein Fragment der Formel  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReMe}_3]^+$  lässt sich beobachten.

Im Protonenresonanz-Spektrum (Tab. 1) tritt je ein Singulettsignal für die ring- bzw. metallständigen Methylgruppen auf (Intensitätsverhältnis 15/6). Auffallend ist die starke Temperaturabhängigkeit der Signallagen, was sich besonders an der Resonanz der  $\text{Re}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen bemerkbar macht.

Dieses am Beispiel von **6** besonders ins Auge tretende Phänomen haben wir auch an anderen  $d^2\text{-Re}^V$ -Komplexen beobachtet [6]. Es hat seine Ursache im Elektronenzustand des Metallzentrums: Als  $d^2\text{-Re}^V$ -System kann es sowohl im Singulett- als auch im Triplett-Zustand vorliegen, die miteinander im (temperaturabhängigen) Gleichgewicht stehen. Da bei Temperaturerhöhung die paramagnetische Population zunimmt, erfahren die NMR-Signale der Protonen eine paramagnetische Verschiebung (Tab. 1).

#### Molekül- und Kristallstruktur des $\text{Re}^V$ -Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$

Konstitution und Struktur des Komplexes **2b** \* gehen aus Fig. 1 und 2 sowie aus

TABELLE 1

$^1\text{H-NMR-RESONANZEN}$  (ppm) DER VERBINDUNG **6** IN ABHÄNGIGKEIT VON DER MESS-TEMPERATUR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung)

$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\delta(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)^a$	$\delta(\text{Re}(\text{CH}_3)_2)^a$
-90	1.38	2.54
-70	1.85	2.65
-40	1.88	3.01
0	1.93	4.39
20	1.97	5.73

<sup>a</sup> Alle Signale erscheinen als scharfe Singulett (270 MHz).

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51957, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

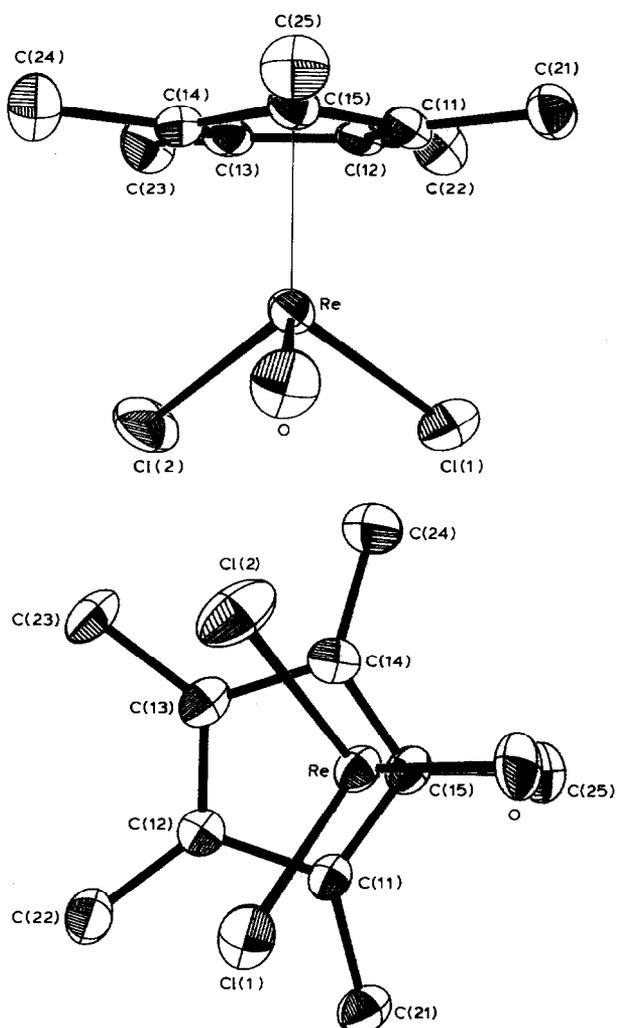


Fig. 1. ORTEP-Zeichnungen der Molekülstruktur von **2b** in Richtung der Re=O-Bindung (Fig. 1a, oben) und als Projektion auf die Ebene durch C(11), C(14) und C(15) (Fig. 1b, unten). Figur 1b verdeutlicht die stark unsymmetrische  $\pi$ -Fixierung des  $C_3Me_5$ -Liganden. Die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen; thermische Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

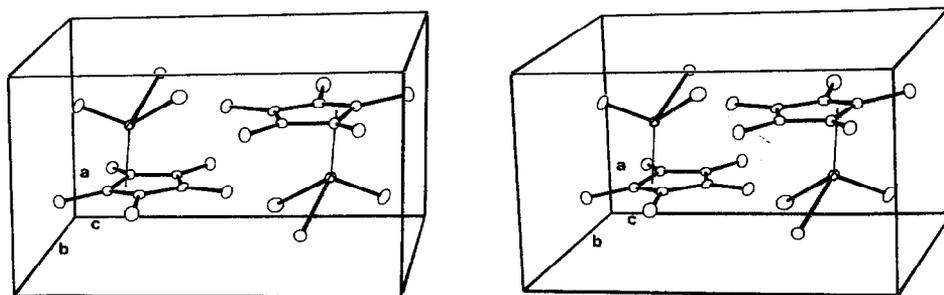


Fig. 2. Elementarzelle der Kristallstruktur von **2b** in Stereodarstellung; thermische Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL (°) DER KOMPLEXVERBINDUNG ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)ReOCl}_2$  (**2b**)

Re–O	170.0(4)	C(11)–C(12)	146.2(8)
		C(12)–C(13)	139.3(8)
Re–Cl(1)	234.8(2)	C(13)–C(14)	145.4(9)
Re–Cl(2)	234.5(2)	C(14)–C(15)	144.5(8)
		C(15)–C(11)	143.8(8)
Re–C(11)	222.5(5)		
Re–C(12)	247.7(6)	Re–Cp <sup>a</sup>	195.5
Re–C(13)	247.5(6)		
Re–C(14)	222.5(6)		
Re–C(15)	218.0(6)		
Cl(1)–Re–Cl(2)	85.4(1)	Cl(1)–Re–Cp <sup>a</sup>	123.0
Cl(1)–Re–O	105.3(2)	Cl(2)–Re–Cp <sup>a</sup>	124.2
Cl(2)–Re–O	106.2(2)	O–Re–Cp <sup>a</sup>	109.5

<sup>a</sup> Cp bezeichnet den Schwerpunkt von C(11), C(14) und C(15).

Tab. 2 hervor. Demnach liegt am Rheniumatom eine verzerrt tetraedrische Koordination vor. Die Projektionszeichnung der Fig. 1b verdeutlicht die ungewöhnlich stark ausgeprägte unsymmetrische Metallfixierung des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden, die sich in deutlich unterschiedlichen Abständen zwischen dem Metallatom und den Ringkohlenstoffatomen C(11...15) äussert. Besonders auffallend ist auch der im Vergleich zu den anderen C–C-Abständen innerhalb des C<sub>5</sub>-Ringliganden deutlich verkürzte C(12)–C(13)-Abstand von 139.3 pm (Tab. 2). Die signifikanten Unterschiede in den Bindungslängen zwischen Rhenium und den Kohlenstoffatomen des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden und die hieraus resultierende azentrische Koordination des  $\pi$ -Liganden stellen in der Chemie der Halbsandwichkomplexe keinen Einzelfall dar, sondern werden bei vielen Einkernkomplexen des Rheniums mit unsymmetrischer Ligandsphäre beob-

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN ( $\times 10^4$ ) UND TEMPERATURFAKTOREN VON **2b**

Atom	x/a	y/b	z/c	B <sub>eq.</sub> <sup>a</sup>
Re	5390(0.5)	2378(0.4)	2002(0.3)	1.852(6)
Cl(1)	7250(3)	137(2)	2570(2)	2.83(4)
Cl(2)	7072(3)	3500(3)	3540(2)	3.87(5)
O	6554(9)	3049(7)	610(5)	3.3(1)
C(11)	2550(11)	1070(9)	1800(7)	1.8(1)
C(12)	2512(11)	1025(8)	3124(7)	1.7(1)
C(13)	2412(11)	2530(9)	3481(7)	2.1(2)
C(14)	2401(11)	3578(9)	2411(7)	2.1(2)
C(15)	2274(11)	2647(9)	1380(7)	2.0(2)
C(21)	2431(13)	–318(9)	1075(7)	2.5(2)
C(22)	2550(13)	–417(10)	3903(7)	2.7(2)
C(23)	2329(13)	3018(10)	4764(7)	2.9(2)
C(24)	2086(14)	5282(10)	2443(8)	3.3(2)
C(25)	1929(13)	3224(10)	96(8)	3.0(2)

<sup>a</sup> In Å<sup>2</sup>; nach Internat. Tab. Vol. IV, Sect. 5.2.2.7.

achtet [7b,8]. Die Winkelsumme der  $\text{ReOCl}_2$ -Pyramide beträgt  $296.9^\circ$  (Tab. 2). Die Re–O-Bindung liegt mit 170.0 pm in dem für Rhenium–Sauerstoff-Doppelbindungen typischen Bereich [7]. Die Rhenium–Chlor-Abstände sind mit 235 pm kürzer als im vergleichbaren pseudooktaedrischen  $\text{Re}^{\text{V}}$ -Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{PMe}_3)\text{Cl}_4$  (238–244 pm) [9], lassen sich aber wegen der bei **2b** kleineren Koordinationszahl des Metalls als Einfachbindungen interpretieren.

Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren und experimentelle Daten zur Röntgenstrukturanalyse finden sich in den Tabellen 3 und 4.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluss von Luftsauerstoff durchgeführt (Schlenkrohr-Technik). Bis[( $\mu$ -oxo)oxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium] (**1**) wurde durch Umsetzung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$  (**5**) [5] mit Triphenylphosphan bereitet [4]. Germaniumdichlorid (Dioxan-Komplex;  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) wurde aus der Umsetzung von reduziertem Germaniumpulver mit Chlorwasserstoff-Gas im Quarzrohr bei  $400^\circ\text{C}$  und anschliessendem Kochen des so erhaltenen Germanochloroforms ( $\text{GeHCl}_3$ ) in Dioxan erhalten [10]. Im Bedarfsfalle wurden die neuen Komplexverbindungen säulenchromatographisch gereinigt (Florisil oder silanisiertes Kieselgel 60, Fa. Merck). Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einer Schmelzpunktsapparatur Büchi SMP-20 ermittelt und sind nicht korrigiert.

### 1. Difluoro(oxo)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**2a**)

Eine Lösung von 200 mg (0.24 mmol) analysenreinem **1** in 30 ml Tetrahydrofuran wird mit 2 ml 48% Flussäure bei Raumtemperatur versetzt. Die grüne Reaktionslösung wird nach den Angaben der Arbeitsvorschrift 2) (Variante I) aufgearbeitet. Dabei erhält man **2a** in 153 mg (85%) Ausbeute als blaugrüne Mikrokristalle, die sich ab  $130^\circ\text{C}$  zersetzen.

Elementaranalyse: Gef.: C, 31.66; H, 4.24; F, 10.12; Molmasse 376 (FD-MS, Aceton-Lösung, Bezugsisotop  $^{187}\text{Re}$ ).  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{ORe}$  (375.4) ber.: C, 31.99; H, 4.03; F, 10.20%. Infrarot-Daten (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 966st, 949st ( $\nu(\text{ReO})$ ).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $26^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{CH}_3)$  2.22 ppm (s).

### 2. Dichloro(oxo)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**2b**) und Bis[dichloro( $\mu$ -oxo)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium] (**4**)

*Variante I.* Eine Lösung von 200 mg (0.24 mmol) analysenreinem **1** in 30 ml Tetrahydrofuran wird mit 5 ml halbkonzentrierter wässriger Salzsäure versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt dabei von braun nach grün um. Der dunkelgrüne Rückstand wird einer säulenchromatographischen Reinigung unterworfen (Kieselgel 60 silanisiert; Säulendimension:  $l$  25 cm,  $\phi$  1.2 cm; Wasserkühlung). Mit Toluol eluiert man eine dunkelgrüne Zone von **2b**, mit Methylenchlorid eine hellgrüne Zone des Komplexes **4**.

**2b** wird aus einem Methylenchlorid/Diethylether-Gemisch umkristallisiert. Man erhält 176–186 mg (90–95%) grüne, nadelförmige Kristalle, die sich ab  $135^\circ\text{C}$  zersetzen.

Elementaranalyse: Gef.: C, 29.24; H, 3.67; Cl, 17.25; Re, 45.95; Molmasse 408 (FD-MS, Methylenchlorid-Lösung, Bezugsisotope  $^{187}\text{Re}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ );  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{ORe}$  (408.3) ber.: C, 29.41; H, 3.70; Cl, 17.37; Re, 45.60%. EI-Massenspektrum:  $m/e$  408

( $M^+$ , rel. Int. 80%); 373 ( $[M - Cl]^+$ , 100); 338 ( $[C_5Me_5ReO]^+$ , 80). IR-Daten (KBr,  $cm^{-1}$ ): 964st, 948st ( $\nu(ReO)$ ); 344m, 328m ( $\nu(ReCl)$ ).  $^1H$ -NMR-Spektrum (270 MHz,  $CDCl_3$ , 26°C);  $\delta(CH_3)$  2.23 ppm (s).  $\{^1H\}^{13}C$ -NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ , 30°C):  $\delta(CH_3)$  12.41,  $\delta(C_5Me_5)$  111.82 ppm.

Das Rohprodukt von **4** wird aus Methylenchlorid/n-Pentan umkristallisiert; die Reinausbeute beträgt dann ca. 5%. Die Reinsubstanz zersetzt sich ab 180°C.

Elementaranalyse: Gef.: C, 29.03; H, 3.72;  $C_{20}H_{30}Cl_4O_2Re_2$  (816.6) ber.: C, 29.41; H, 3.70%. IR-Daten (KBr,  $cm^{-1}$ ): 729st, 697st, 626m ( $\nu(ReORe)$ ); 340m, 295m, ( $\nu(ReCl)$ ).  $^1H$ -NMR-Spektrum (270 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 27°C):  $\delta(CH_3)$  2.00 ppm (s).  $\{^1H\}^{13}C$ -NMR-Spektrum ( $CD_2Cl_2$ , 30°C):  $\delta(CH_3)$  11.00;  $\delta(C_5Me_5)$  120.36 ppm.

*Variante II.* Eine Lösung von 1.04 g (2.8 mmol) ( $\eta^5-C_5Me_5$ ) $ReO_3$  in 50 ml Tetrahydrofuran wird mit einer Lösung von 660 mg (2.8 mmol) Germanium-chlorid-Dioxan,  $GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$ , in 20 ml Tetrahydrofuran unter magnetischem Rühren bei Raumtemperatur kombiniert. Die gelbe Lösung färbt sich augenblicklich cognacfarben und wird nach ca. 20 min grün. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum abgezogen. Den Rückstand reinigt man durch Säulenchromatographie (silanisierter Kieselgel; Säule 25 × 2 cm; Wasserkühlung). Mit Toluol eluiert man in einer grünen Zone **2b** in 80% Reinausbeute, während der Komplex **4**, ebenfalls in einer grünen Zone, mit Methylenchlorid als Laufmittel entwickelt werden kann (Ausb. 5%).

### 3. Dibromo(oxo)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**2c**)

200 mg (0.24 mmol) analysenreines **1** werden in 30 ml Tetrahydrofuran mit 5 ml wässriger, 48% Bromwasserstoffsäure zur Umsetzung gebracht. Da die Reaktion in Sekundenfrist vollständig ist, kann das Lösungsmittel sogleich im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Diethylether gereinigt werden; Ausb. 208 mg (90%). **2c** erscheint in hellgrünen Kristallen, die sich ab 150°C zersetzen.

Elementaranalyse: Gef.: C, 24.32; H, 3.16; Br, 32.16; Re, 37.21; Molmasse 494 (FD-MS, Toluol-Lösung, Bezugsisotope  $^{185}Re$ ,  $^{79}Br$ );  $C_{10}H_{15}Br_2ORe$  (497.2) ber.: C, 24.16, H, 3.04; Br, 32.14; Re, 37.45%. EI-Massenspektrum:  $m/e$  494 ( $M^+$ , rel. Int. 100%), 415 ( $[M - Br]^+$ , 73), 336 ( $[C_5Me_5ReO]^+$ , 55). Infrarot-Daten (KBr,  $cm^{-1}$ ): 960st, 945st ( $\nu(ReO)$ ).  $^1H$ -NMR-Spektrum (270 MHz,  $CDCl_3$ , 25°C):  $\delta(CH_3)$  2.28 ppm (s).

### 4. Diiodo(oxo)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**2d**)

Eine Lösung von 700 mg (1.73 mmol) ( $\eta^5-C_5Me_5$ ) $Re(CO)_3$  und 1.00 g (4.6 mmol) Iodosobenzol in 250 ml Tetrahydrofuran wird 3.5 h bei Raumtemperatur in  $N_2$ -Atmosphäre bestrahlt (Quarzglasapparatur!). Anschliessend lässt man noch 12 h bei Raumtemperatur rühren, dampft dann das Lösungsmittel im Vakuum ab und unterzieht schliesslich den Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung (Florisil; Säulendimension 20 × 0.8 cm; -25°C). **2d** wird als grünbraune Zone mit n-Hexan/Toluol (1 + 1 Vol. -Teile) eluiert. Das Produkt kann bei Bedarf noch aus Methylenchlorid/Diethylether umkristallisiert werden. Ausb. 25 mg (3.5%). **2d** bildet hellgrüne, luftstabile Nadeln, die bei 223°C schmelzen.

Elementaranalyse: Gef.: C, 20.55; H, 2.55; Molmasse 592 (EI-MS, Bezugsisotope  $^{187}Re$ ,  $^{127}I$ ).  $C_{10}H_{15}I_2ORe$  (591.2) ber.: C, 20.32; H, 2.56%. EI-Massenspektrum:

$m/e$  592 ( $M^+$ , 82%), 465 ( $[M - I]^+$ , 100), 449 ( $[C_5Me_5ReI]^+$ , 23), 338 ( $[C_5Me_5ReO]^+$ , 63). Infrarot-Daten (KBr,  $cm^{-1}$ ): 961st, 955sst ( $\nu(ReO)$ ).  $^1H$ -NMR-Spektrum (270 MHz,  $CDCl_3$ ,  $25^\circ C$ ):  $\delta(CH_3)$  2.37 ppm (s).

5. *Bis*[( $\mu$ -hydroxy)oxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium]bis(tetrafluoroborat) (5)  
Eine Lösung von 100 mg (0.12 mmol) **1** in 30 ml Diethylether wird mit 1 ml

TABELLE 4

EXPERIMENTELLE DATEN ZUR KRISTALLSTRUKTURBESTIMMUNG DER KOMPLEX-VERBINDUNG **2b**

Kristallformat	Blaugrüne, in dünnen Schichten gelbgrüne Platten; ungefähres Format des vermessenen Einkristalls: $0.08 \times 0.28 \times 0.38$ mm
Empirische Formel	$C_{10}H_{15}Cl_2ORe$
Molmasse	408.3 a.m.u.
$F(000)$	384
Raumgruppe	Triklin, $P\bar{1}$ ; Int. Tab. Nr. 2
Gitterkonstanten	$a$ 651.1(2) pm $\alpha$ 86.68(3) $^\circ$ $b$ 873.2(4) pm $\beta$ 86.92(3) $^\circ$ $c$ 1106.5(3) pm $\gamma$ 88.61(4) $^\circ$ $V$ $627 \times 10^6$ pm $^3$ ; $Z = 2$ ; $\rho$ (calc) 2.163 g cm $^{-3}$
Gerät	CAD 4 (Enraf-Nonius); Graphit-Monochromator, $\lambda$ 0.7107 Å (Mo- $K_\alpha$ )
Messtemperatur	$-50 \pm 1^\circ C$
Messbereich	$2^\circ \leq \theta \leq 22^\circ$ ; $h(-6/6)$ , $k(-9/0)$ , $l(-11/11)$
Messmodus	$\omega$ -scan; $\omega = (2.00 + 0.30 \tan \theta)^\circ$ ( $\pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung)
Reflexe	1678 gemessene Reflexe, davon 43 unbeobachtet mit $I < 1.0\sigma(I)$ 1488 unabhängige Reflexe mit $I > 1.0\sigma(I)$ zur Strukturverfeinerung benutzt
Strukturlösung	Patterson-Methode
Parameter	14 Schweratome, anisotrope Temperaturfaktoren; 127 Parameter "full matrix"-verfeinert Die Wasserstofflagen sind in idealer Geometrie berechnet (C-H 95 pm) und in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen, aber nicht verfeinert.
Atomformfaktoren	Für Neutralatome $b$ ; anomale Dispersion berücksichtigt $^c$
Absorptionskorrektur	Numerische Flächenabsorption auf der Basis von 7 indizierten Flächen; $\mu$ 102.23 cm $^{-1}$
Shift/Err	Kleiner 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte	+1.40 e Å $^{-3}$ am Rheniumatom
R-Faktoren	$R = \Sigma( F_0  -  F_c )^2 / \Sigma F_0 ^2 = 0.022$ $R_w = [\Sigma w( F_0  -  F_c )^2 / \Sigma w F_0 ^2]^{1/2} = 0.027$
Goodness of fit	$[\Sigma w(\Sigma F_0  -  F_c )^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 1.651$ Verfeinert wird der Ausdruck $\Sigma w( F_0  -  F_c )^2$
Gewichtung	Einheitsgewichte
Rechnung	Im Programmsystem "STRUX-II" $^d$ mit den Programmen "SDP" $^e$ , "PARAM" $^a$ and "ORTEP" $^f$
Rechner	VAX 11/730

$^a$  "XRAY76-SYSTEM", Programm "PARAM", angepasst an die VAX-11 von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg 1979 und TU München 1986.  $^b$  D.T. Cromer und J.T. Waber, Internat. Tab. Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974, England, Table 2.2B.  $^c$  D.T. Cromer, Internat. Tab. Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974, England, Table 2.3.1.  $^d$  R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa und E. Herdtweck, "STRUX-II", Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg 1980 und TU München 1985.  $^e$  B.A. Frenz, "The ENRAF-NONIUS CAD4 SDP SYSTEM", Computing in Crystallography, Delft University Press, Delft 1978, Holland, S. 64-71.  $^f$  C.K. Johnson, "ORTEP", A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee 1965 (U.S.A.).

(Überschuss) Tetrafluoroborsäure (als 54% Lösung in Diethylether) versetzt. Der schlagartig ausfallende, fleischfarbene Niederschlag wird mehrmals mit Diethylether gewaschen. Die Ausbeute ist quantitativ (88 mg).

Elementaranalyse: Gef.: C, 27.49; H, 3.96; F, 16.98; Re, 42.9;  $C_{20}H_{32}B_2F_8O_4Re_2$  (882.49) ber.: C, 27.22; H, 3.66; F, 17.22; Re, 42.2%. Infrarot-Daten (KBr,  $cm^{-1}$ ): 905st ( $\nu(ReO)$ ); 543m, 534m, 521m ( $\nu(ReORe)$ ).  $^1H$ -NMR-Daten (90 MHz, Aceton- $d_6$ , 26°C):  $\delta(CH_3)$  2.23 ppm (s, 30H),  $\delta(OH)$  3.31 ppm (s, 2H). Äquivalentleitfähigkeit:  $\Lambda$  151 S  $cm^2 mol^{-1}$ .

*6. Umsetzung von Dibromo(oxo)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (2c) mit Trimethylaluminium: Darstellung von Dibromodimethyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (6)*

Man löst 220 mg (0.44 mmol) 2c in 10 ml Tetrahydrofuran, kühlt die Lösung auf 0°C, versetzt sie mit 0.66 ml (1.54 mmol) Trimethylaluminium (25% Lösung in n-Hexan) und rührt sie noch 90 min bei Raumtemperatur. Die Farbe der Reaktionslösung schlägt dabei von grün nach rotbraun um. Dann wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Den roten, öligen Rückstand chromatographiert man an einer mit Florisil/n-Hexan beschickten, 25 cm langen Säule ( $\phi$  0.8 cm) bei -30°C.

Mit Toluol/Diethylether und Diethylether erhält man in einer rotbraunen Zone den Komplex ( $\eta^5$ - $C_5Me_5$ ) $ReO(CH_3)_2$ , der sich aus n-Hexan umkristallisieren lässt. Ausb. 30–40 mg (15–20%). Die Identifizierung erfolgte elementaranalytisch und durch Spektrenvergleich.

Mit Methylenechlorid eluiert man eine orangebraune, den Komplex 6 enthaltende Zone, aus der durch Abdampfen des Elutionsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Methylenechlorid/n-Hexan 35–45 mg (18–23%) analysenreines 6 erhalten werden. 6 bildet rotbraune, wenig luftempfindliche Nadeln (Zers. ab 120°C), die sich gut in Methylenechlorid und Tetrahydrofuran lösen.

Elementaranalyse: Gef.: C, 28.45; H, 4.05; Br, 31.07; Re, 36.22;  $C_{12}H_{21}Br_2Re$  (511.13) ber.: C, 28.19; H, 4.14; Br, 31.26; Re, 36.42%. Infrarot-Daten ( $cm^{-1}$ ; KBr): 2980s, 2935m, 2840s, 1480m, 1415sch, 1375sst, 1210m, 1183s, 1015st, 732m. EI-Massenspektrum (Auszug; Varian CH 7; 70 eV, 300  $\mu A$ ,  $T_E$  60°C,  $T_Q$  150°C:  $m/e$  bzgl.  $^{187}Re$ ):  $m/e$  510 ( $M^+$ , rel. Int. 100%), 495 ( $[M - CH_3]^+$ , 56), 480 ( $[M - 2CH_3]^+$ , 51), 416 ( $[M - CH_3 - Br]^+$ , 24), 401 ( $[M - 2CH_3 - Br]^+$ , 6).

## Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie, die Hoechst AG, die Hermann Schlosser-Stiftung der Degussa AG (Stipendium U.K.), das Bundesministerium für Forschung und Technologie und die Firma Procter & Gamble unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

## Literatur

- 1 W.A. Herrmann, T. Cuenca und U. Küsthardt, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) C15.
- 2 W.A. Herrmann und U. Küsthardt, unveröffentlichte Ergebnisse 1986; U. Küsthardt, Dissertation, Technische Universität München 1986.

- 3 W.A. Herrmann und M. Flöel, unveröffentlichte Ergebnisse 1986.
- 4 (a) 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; (b) W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, E. Guggolz, B. Nuber und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 329.
- 5 (a) W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 383; (b) W.A. Herrmann, E. Voss und M. Flöel, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) C5.
- 6 W.A. Herrmann, J. Kulpe und E. Herdtweck, unveröffentlichte Ergebnisse, 1986; J. Kulpe, Diplomarbeit, Universität Frankfurt am Main 1986; M. Flöel, Dissertationsarbeit, Technische Universität München.
- 7 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 111; (b) W.A. Herrmann et al., *Polyhedron*, im Druck.
- 8 W.A. Herrmann und E. Herdtweck, unveröffentlichte Ergebnisse (1985/86).
- 9 W.A. Herrmann, E. Voss, U. Küsthardt und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) C37.
- 10 P. Jutzi (Universität Bielefeld), persönliche Mitteilung.