

## Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

### LXXVIII. \* Über Oxo- und Methylimido-Komplexe des Rheniums mit Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffchelaten: Synthese, Spaltungsreaktionen und Strukturchemie \*\*

Wolfgang A. Herrmann\*, Dieter W. Marz und Eberhardt Herdtweck

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching bei München (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. Februar 1990)

#### Abstract

The organorhenium(V) chelates 4–9 (dianion chelates of the *O,N*-, *S,O*-, *N,N'*-type) are derivatives of the oxo- and methylimido complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re(=O)Cl}_2$  (2) and  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re(=NCH}_3)\text{Cl}_2$  (3b). They are described and compared with each other. The starting compound 3b is readily obtained in 95% yield from  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$  (1) and heptamethyldisilazane. The complexes 7–9 of the imido-type are very moisture-sensitive and are hydrolyzed to the corresponding oxo complexes:  $\text{L}_x\text{Re=NCH}_3 \rightarrow \text{L}_x\text{Re=O}$ . None of the imido compounds in the entire series undergoes clean thermal decomposition with elimination of olefins. Protolytic degradation with  $\text{HBF}_4$  gives the free, protonated ligands which are also formed with aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$  (in addition to formation of the oxidation product  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ ). X-ray diffraction studies (23°C) of the *O,N*- and *N,N'*-chelate complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re(=O)(OCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3)$  (5b) and  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re(=O)(CH}_3\text{-CNCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3)$  (6b), respectively, reveal *planar* rhenacycles, in contrast to the known *envelope*-conformation of the *O,O'*-glycolate complex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re(=O)(OCH}_2\text{CH}_2\text{O)}$  (4a).

#### Zusammenfassung

Von den Oxo- und Methylimido-Komplexen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re(=O)Cl}_2$  (2) bzw.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re(=NCH}_3)\text{Cl}_2$  (3b) abgeleitete Chelat-Komplexe 4–9 des formal

\* LXXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

\*\* Professor F. Gordon A. Stone zum 65. Geburtstag gewidmet.

fünfwertigen Rheniums (Dianion-Chelate vom *O,N*-, *S,O*- und *N,N'*-Typ) werden beschrieben und miteinander verglichen. Die Startsubstanz **3b** erhält man vorteilhaft aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$  (**1**) und Heptamethyldisilazan (95% Ausbeute). Die Chelatkomplexe **7–9** der Imido-Reihe sind sehr hydrolyseempfindlich, indem sie mit Wasser nach dem Schema  $\text{L}_x\text{Re}=\text{NCH}_3 \rightarrow \text{L}_x\text{Re}=\text{O}$  die analogen Oxo-Komplexe ergeben. Einen übersichtlichen thermischen Abbau unter Olefin-Abspaltung vermißt man in der ganzen Serie der Imido-Komplexe. Protolytischer Abbau ( $\text{HBF}_4$ ) ergibt die freien protonierten Chelatliganden. Auch mit wäßrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  werden diese Liganden abgespalten; zusätzlich entsteht das Oxidationsprodukt  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ . Strukturchemisch sind die *O,N*- und *N,N'*-Derivate  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{=O})(\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{NCH}_3)$  (**5b**) bzw.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{=O})(\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3)$  (**6b**) näher untersucht. Nach Einkristall-Röntgenstrukturanalysen (23° C) liegen in den Molekülen *ebene* Rhenium-Chelatringe vor, im Gegensatz zur der bekannten *envelope*-Konformation des Glycolato(*O,O'*)-Komplexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{=O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})$  (**4a**).

## Einführung

In der Organischen Synthese finden seit langem Metalloxide und Oxometallate wie  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{RuO}_4$  und  $\text{SeO}_2$  Verwendung als Oxidationsreagenzien und -katalysatoren für Olefine. Die exemplarisch genannten Verbindungen ergeben dabei sehr unterschiedliche Produkte [2,3\*]. So liefert  $\text{OsO}_4$  bei der Oxidation ausschließlich *cis*-Dirole. Als Zwischenprodukte der stöchiometrischen Oxidation können *O,O'*-Chelatkomplexe (Osmatester) des sechswertigen Osmiums isoliert werden – Produkte der reduktiven Addition des Olefins an das Osmium(VIII)-oxid [4\*].

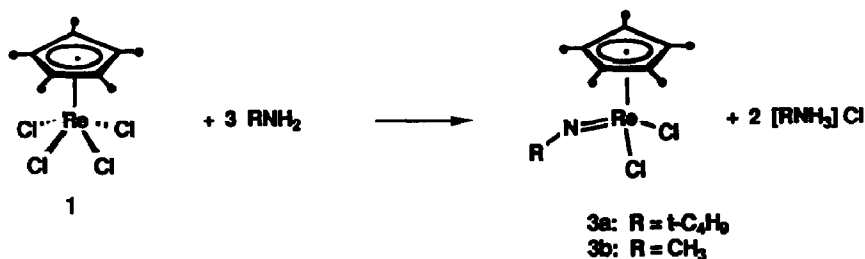
Aus der Organorhenium-Chemie ist bekannt, daß die Verbindungsklasse  $\text{RReO}_3$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ , insbesondere Methyl) sehr aktive Oxidationskatalysatoren stellt. Die Stammsubstanz  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  [5] katalysiert die Oxidation von Olefinen zu Epoxiden und gegebenenfalls deren Ringöffnung zu *trans*-Diolen [6]. Als mögliche Modellverbindungen zur Diolisierung und Aminierung waren neue Metallacyklen anzustreben, die sich zwar vom Trioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) [7] ableiten, aber Derivate des fünfwertigen Rheniums sind. Indem wir an Arbeiten über Glycolato- und Thioglycolato-Komplexe des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{=O})[\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{Y}]$  anknüpfen ( $\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{O}$  bzw.  $\text{S}, \text{S}$ ), zeigen wir in der vorliegenden Veröffentlichung die Verallgemeinerungsfähigkeit der Synthesemethode auf und berichten über Erkenntnisse zur Konformationsabhängigkeit der Chelatliganden.

## Präparative Ergebnisse

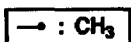
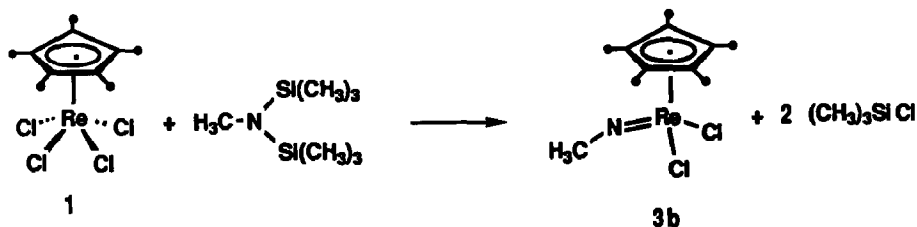
### Imido-Komplexe aus *N*-Alkyldisilazanen

Als Ausgangsverbindungen für Synthesen der erwünschten Chelat-Komplexe haben sich in unseren Arbeiten die Verbindungen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$  (**2**) und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{NCH}_3)\text{Cl}_2$  (**3b**) als geeignet erwiesen. Man erhält **2** in hohen Ausbeuten durch Partialhydrolyse des luft- und wasserempfindlichen Tetrachloro-

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Schema 1



Schema 2

Komplexes ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )ReCl<sub>4</sub> (**1**) [8]. Was den isovalenzelektronischen Imido-Komplex **3b** angeht, so ist seine Ammonolyse von **1** mit Methylamin nach Schema 1\* möglich [9]. Die Methode ist zwar verallgemeinerungsfähig, liefert aber in ungünstigen Fällen (insbesondere bei Anwendung gasförmiger Amine) eine Reihe von Nebenprodukten.

Wie wir fanden, kann man **3b** nahezu quantitativ nach Schema 2\* herstellen, wenn man mit Heptamethyldisilazan\*\* [10] arbeitet: Unter Abspaltung von Trimethylchlorosilan bildet sich bei Raumtemperatur binnen 1 h der Methylimido-Komplex **3b** in 95% Ausbeute als olivgrünes Pulver, das analysenrein anfällt und weiterer Reinigungsschritte deshalb nicht bedarf.

Man sollte mithilfe einer der beiden Methoden in der Lage sein, beliebige Substituenten R in der Substanzklasse **3** zu verifizieren. Heptamethyldisilazan und einige seiner Derivate sowie viele primäre Amine sind handelsübliche Substanzen.

#### Chelatkomplexe der Oxo-Reihe

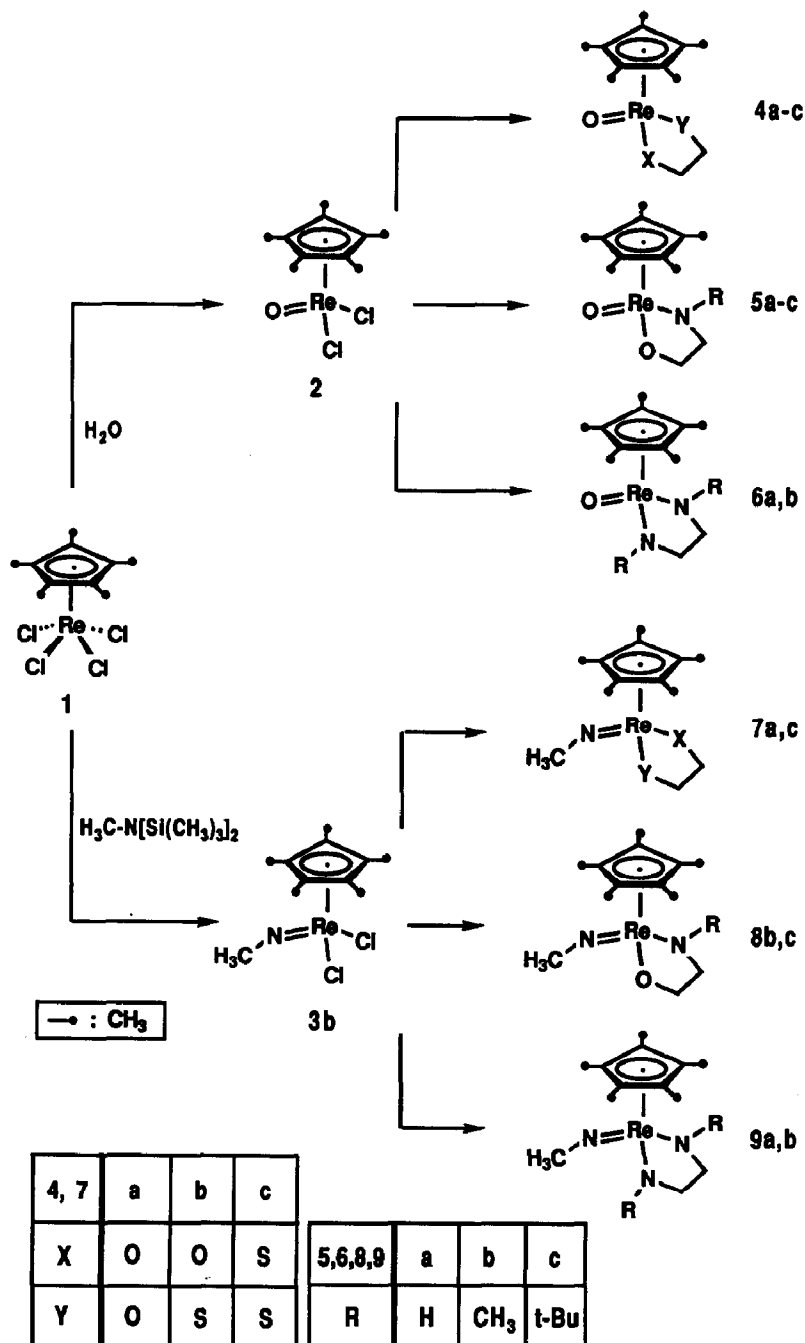
Aus Schema 3\* geht hervor, daß die literaturbekannte Methode zur Darstellung von Glycolato-Komplexen des Typs ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )Re(=O)(OCR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>O) aus den Mononatrium-Salzen der entsprechenden Diöle [11] auf S,O-, N,O- und N,N'-Chelatbildner erweiterungsfähig ist. Die Basizität der Aminoalkohole und Diamine ist zur Neutralisierung des bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffs (als

\* In Schemata 1–3 wird die Imido-Gruppe =N–R in formaler Doppelbindung zum Metallatom analog dem Oxo-Liganden =O gezeichnet. Obwohl es solche Komplexe gibt, sprechen Strukturdaten für die hier vorliegenden Strukturtypen für hohe Dreifachbindungsanteile  $\text{Re}^- \equiv \text{N}^+ \text{R}$ , im Einklang mit einer linearen Atomsequenz Re, N, C im speziell untersuchten Komplex ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )Re(N-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Cl<sub>2</sub> [8,9].

\*\* N-Methyl-bis(trimethylsilyl)amin.

Ammoniumsalze) ausreichend, so daß hier der Umweg über die basischen Natrium-Salze nicht mehr beschränkt werden muß.

Aus den  $^{17}\text{O}$ -NMR-Daten läßt sich von den  $O,O'$ - über die  $O,N$ - zu den  $N,N'$ -Chelaten eine Abnahme der Elektronendichte am Zentralmetall erkennen: Die NMR-Verschiebungen der  $^{17}\text{O}$ -Kerne (markiert;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , gg.  $\text{H}_2^*\text{O}$ )



Schema 3

ändern sich in der Reihe  $O,O'$  (**4a**) 731 >  $O,N$  (**5b**) 701 >  $N,N'$  (**6b**) 658 ppm zu höherem Feld, gleichbedeutend mit größer werdender Abschirmung.

Interessant ist das thermische Verhalten der Verbindungen 4–6: Nur die  $O,O'$ -Komplexe des Typs **4a** (auch substituierte Derivate) spalten bei thermischer Belastung in siedendem Toluol quantitativ die entsprechenden Alkene ab; dabei entsteht der  $\text{Re}^{\text{VII}}$ -Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ . Alle anderen Chelat-Komplexe **4b–6** widersetzen sich beim Erhitzen bis mindestens 250 °C der Olefin-Eliminierung. Bei Feststoffthermolysen konnten weder Ethylen noch andere Produkte im Gasraum nachgewiesen werden.

#### Chelatkomplexe der Imido-Reihe

Der Methylimido-Komplex **3b** erwies sich im Vergleich zu dem *t*-Butyl-Derivat **3a** [9] als viel reaktionsfreudiger gegenüber Chelatbildnern, was wohl auf den Wegfall der sterischen Hinderung durch die *t*-Butylgruppe zurückgeht. So sind hier in Analogie zu den Verbindungen 4–6 die Komplexe 7–9 zugänglich. Die  $N,N'$ -Chelat-Komplexe **9a,b** stellen die ersten rheniumorganischen Verbindungen dieser Klasse dar, bei denen drei Stickstoffatome metallkoordiniert sind.

Im Unterschied zu den Komplexen 4–6 sind die Imido-Verbindungen sehr feuchtigkeitsempfindlich. So hydrolysieren alle Komplexe 7–9 in Minutenfrist quantitativ nach Schema 4 zu den entsprechenden Oxo-Verbindungen 4–6, weshalb auch die zur Synthese gemäß Schema 1–3 erforderlichen Alkohole, Thioalkohole, Aminoalkohole und Diamine stets frisch nach Umkondensation eingesetzt werden müssen. Absolute Wasserfreiheit bei Herstellung und Handhabung dieser Komplexe ist also angezeigt.

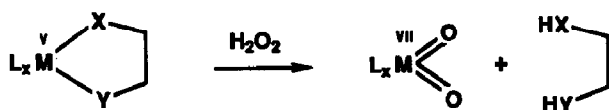


Schema 4

Im thermischen Verhalten unterscheiden sich die Imido- nur unwesentlich von den Oxo-Komplexen: Auch hier kann durch Erhitzen eine Ethylen-Abspaltung nicht erzwungen werden. Vielmehr erfolgt unkontrollierte Zersetzung, ohne daß die Produkte im einzelnen näher charakterisierbar sind. Selbst der Glycolato-Komplex **7a**, dessen Oxo-Analogen **4a** thermisch recht labil ist und unter Ethylen-Abspaltung übersichtlich zerfällt [10], kann bis 250 °C nicht in definierter Weise abgebaut werden.

#### Verhalten gegenüber Protonensäuren und Oxidationsmittel

Die im Vergleich zu den in der Wärme leicht und übersichtlich zerfallenden Glycolato( $O,O'$ )-Komplexen, wie z.B. **4a**, thermisch recht beständigen Schwefel( $S$ )- und Stickstoff( $RN$ )-Derivate 5–9 kämen als Modelle für Olefin-Derivatisierungen



Schema 5

Tabelle 1

Reaktionen von 4–6 mit HBF<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Ansatz	Nachgewiesene Produkte <sup>a</sup>
4c + HBF <sub>4</sub>	HSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH + (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )ReOF <sub>2</sub>
4c + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH + (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )ReO <sub>3</sub>
5b + HBF <sub>4</sub>	[HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> + (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )ReOF <sub>2</sub>
5b + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH(CH <sub>3</sub> ) + (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )ReO <sub>3</sub>
6b + HBF <sub>4</sub>	[(CH <sub>3</sub> )HNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> + (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )ReOF <sub>2</sub>
6b + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> )HNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH(CH <sub>3</sub> ) + (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )ReO <sub>3</sub>

<sup>a</sup> Organische Produkte wurden mittels GC/MS nachgewiesen, Re-haltige Komplexe mittels IR-Spektroskopie (über (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReOF<sub>2</sub> vgl. W.A. Herrmann, U. Küsthardt, M. Flöel, J.A. Kulpe, E. Herdtweck und E. Voss, J. Organomet. Chem., 314 (1986) 151).

dann in Frage, würden sie sich wie 4a durch Säuren gemäß Schema 5 zu den freien 1,2-disubstituierten Kohlenwasserstoffen abbauen lassen.

Exemplarisch wurden deshalb die Komplexe 4c (S, S'), 5b (O, N) und 6b (N, N') mit Tetrafluoroborsäure sowie mit Wasserstoffperoxid behandelt. Wie Tab. 1 zeigt, lassen sich alle Derivate 4–6 mit Säuren bzw. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu den entsprechenden 1,2-difunktionellen Verbindungen abbauen, wobei bei der Reaktion mit Säure die mono- oder difunktionellen Amine naturgemäß als quarternäre Ammoniumsalze anfallen. Bei der Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird unter Abspaltung der protolysierten, freien Chelatliganden die Stammverbindung (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReO<sub>3</sub> gebildet.

Bei den Imido-Komplexen 7–9 liefert die Behandlung mit HBF<sub>4</sub> ebenfalls die freien Liganden, die Umsetzung zieht aber wegen der erwähnten großen Hydrolyseempfindlichkeit der Komplexe Zersetzung nach sich.

### Strukturchemie: Planare N,O- und N,N'-Rhenacyclen

Die Kristall- und Molekülstruktur des Glycolato(O,O')-Komplexes 4a ist bekannt [11]. Aus Vergleichsgründen war es erforderlich, auch die Molekülgeometrien der O,N- und N,N'-Analoge 5b und 6b zu ermitteln (Fig. 1 und 2). Wichtige Bindungsabstände und Winkel sind in Tab. 2 zusammengestellt, beste Ebenen in Tab. 3, die Atomkoordinaten in Tab. 4–6 und kristallographische Daten in Tab. 7 [12\*].

Die Strukturanalysen für 4a, 5b und 6b (Fig. 1) haben bewiesen, daß die Konformation des Metallacyclus stark durch die Art der metallgebundenen Atome X und Y und deren Elektronegativität geprägt wird. So sind die Fünfring-Strukturen in den Komplexen 5b und 6b planar, während der Heterocyclus im Glycolato-Komplex 4a (Tab. 2) eine *envelope*-Konformation hat [11]. Diese Tatsache trifft nur für Verbindungen zu, die eine Brücke von sp<sup>3</sup>-hybridisierten C-Atomen aufweisen. So sind Cyclen, deren Brückenatome in einen aromatischen Ring fixiert sind, nicht planar; Beispiele sind die miteinander verwandten Re<sup>V</sup>-Komplexe (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Re(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>S)<sub>2</sub> [1,13a\*] und (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReO(OC<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O) [13b]\*\*. Hier liegt eine Abknickung der aromatischen Ringe zum π-gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden hin vor. Diese *out-of-plane*-Deformation erfolgt durch Knickung

\*\* Der O,O'-Chelatligand leitet sich vom 1,2-Dihydroxy-3,4,5,6-tetrachlorbenzol ab.

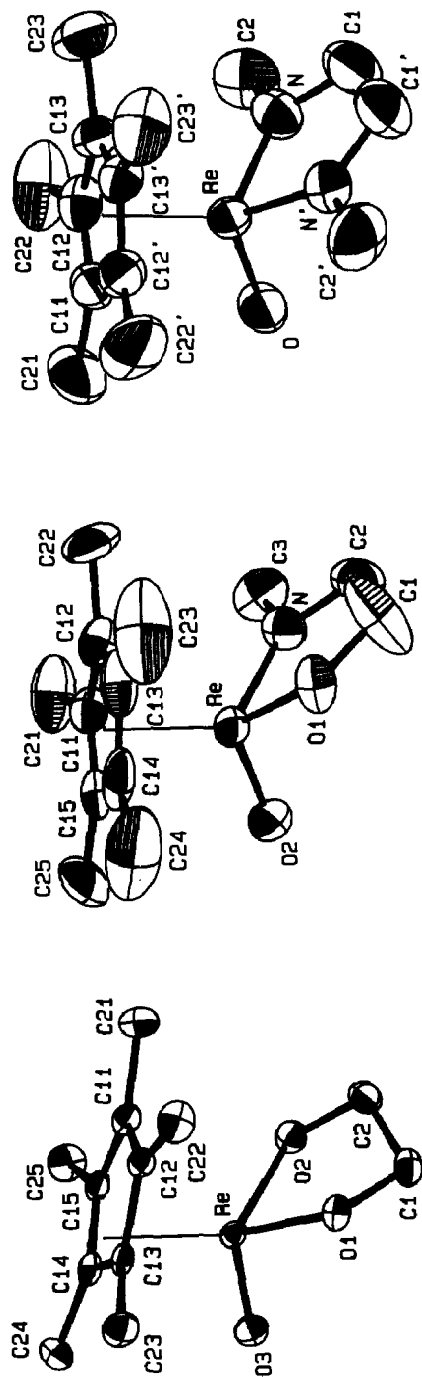


Fig. 1. ORTEP-Darstellungen der Kristall- und Molekülstrukturen strukturanaloger Rhenium-Chelat-Komplexe. Von links nach rechts: (1,2-Ethylendiolato- $O,O'$ - $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**4a**), [2-(*N*-Methylamino)ethanolato-*N,O*]oxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**5b**) und (*N,N'*-Dimethyl-1,2-aminoäthylen-*N,N'*)oxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**6b**). Die Wasserstoffatome sind weggelassen. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Messung von **4a** bei  $-80$ , von **5b** und **6b** bei  $+23^\circ\text{C}$ ).

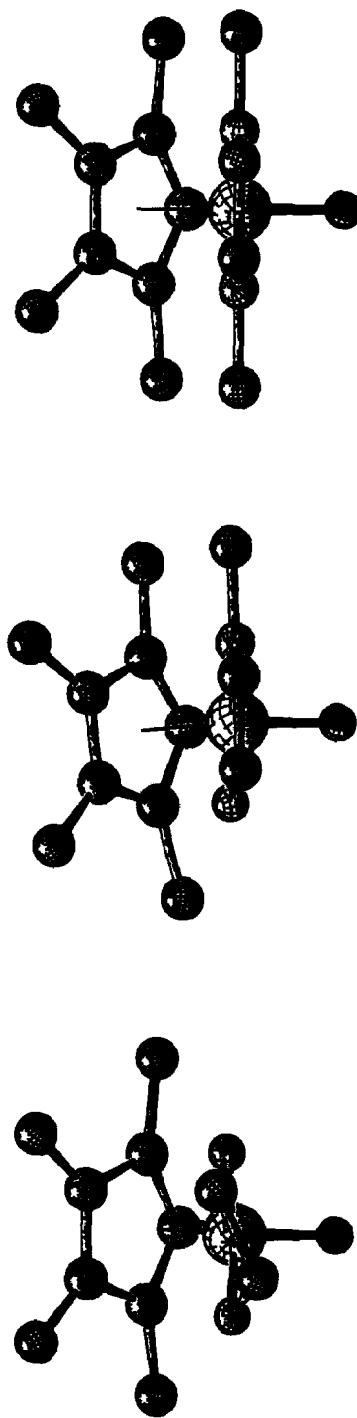


Fig. 2. Vergleichende SCHAKAL-Darstellungen der Komplexe **4a**, **5b** und **6b** (v.l.n.r.) mit Blickrichtung Bindungsmittelpunkt C-C  $\rightarrow$  Re des jeweiligen Metallacyclus.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (grad). Zur Numerierung vgl. Fig. 1

	4a	5b	6b <sup>a</sup>
<i>Abstände</i>			
Re–O(1)	196.6(2)	194.8(1)	–
Re–O(3) bzw. O(2)	169.6(2)	169.2(1)	171.6(0)
Re–N	–	190.9(6)	193.5(5)
C(1)–O(1)	143.7(4)	141.6(3)	–
C(2)–N	–	146.5(6)	144.5(1)
C(3) bzw. C(2)–N	–	146.1(9)	143.3(3)
C(1)–C(2) bzw. C(1')	149.8(5)	142.2(1)	141.2(5)
<i>Winkel</i>			
O(1)–Re–O(2), O(3)	108.3(1)	110.1(7)	–
O(1)–Re–N	–	79.2(8)	–
N–Re–N	–	–	78.5(6)
O(1)–Re–O(2)	80.18(9)	–	–
O(2)–Re–N	–	108.0(9)	107.1(6)
Re–O(1)–C(1)	113.3(2)	117.8(1)	–
Re–N–C(2), C(1')	–	119.8(2)	119.6(6)
O(1)–C(1)–C(2)	106.1(3)	113.2(5)	–
N–C(2)–C(1)	–	108.9(3)	111.0(6)

<sup>a</sup> Das Molekül besitzt eine Spiegelebene durch die Atome C(11)/C(21)/O/Re/H(211).

Tabelle 3

Ringanalyse der Metallacyklen (Abweichung von den besten Ebenen, Å) 4a, 5b und 6b [15a,b] unter Berücksichtigung der Fünfringe Re–X–C(1)–C(2)–Y (4a: X = Y = O; 5b: X = O, Y = N; 6b: X = Y = N)

	4a	5b	6b
Re	0.0693(17)	–0.0590(30)	–0.0006(14)
X	–0.1920(40)	0.0630(60)	0.0000(30)
C(1)	0.2420(30)	–0.0430(110)	0.0000(40)
C(2)	–0.1990(50)	0.0070(90)	0.0000(40)
Y	0.0800(40)	0.0320(60)	0.0000(30)

Tabelle 4

Atomkoordinaten der Komplexverbindung 4a

Atom	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Re	0.51109(2)	0.23205(1)	0.30042(1)	1.310(2)
O(1)	0.7549(4)	0.2080(3)	0.3229(2)	1.96(7)
O(2)	0.5700(4)	0.1643(3)	0.1669(2)	1.90(7)
O(3)	0.4016(4)	0.1470(3)	0.3782(3)	2.21(7)
C(1)	0.8244(6)	0.1264(4)	0.2569(4)	2.1(1)
C(2)	0.7462(6)	0.1424(4)	0.1513(4)	2.2(1)
C(11)	0.4930(6)	0.3874(3)	0.1901(3)	1.7(0)
C(12)	0.5851(5)	0.4180(4)	0.2775(4)	1.5(1)
C(13)	0.4844(6)	0.3968(3)	0.3713(3)	1.5(0)
C(14)	0.3225(5)	0.3596(4)	0.3364(4)	1.5(0)
C(15)	0.3279(5)	0.3435(4)	0.2247(4)	1.6(0)
C(21)	0.5472(6)	0.3910(4)	0.0781(4)	2.3(1)
C(22)	0.7628(6)	0.4612(4)	0.2811(4)	2.3(1)
C(23)	0.5333(6)	0.4312(4)	0.4793(4)	2.3(1)
C(24)	0.1728(6)	0.3360(4)	0.4063(4)	2.1(1)
C(25)	0.1864(6)	0.3163(4)	0.1515(4)	2.4(1)



Tabelle 5

Atomkoordinaten der Komplexverbindung **5b**

Atom	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Re	0.10975(1)	0.11728(3)	0.03432(2)	2.800(5)
O(1)	0.0988(2)	0.2133(7)	0.1622(3)	4.2(1)
O(2)	0.1082(2)	-0.0967(6)	0.0393(4)	5.2(1)
N	0.0428(2)	0.1969(8)	-0.0039(4)	3.7(1)
C(1)	0.0498(3)	0.2653(16)	0.1687(7)	8.3(3)
C(2)	0.0168(3)	0.2662(11)	0.0733(6)	5.1(2)
C(3)	0.0112(3)	0.1989(11)	-0.1046(6)	5.2(2)
C(11)	0.1410(2)	0.1961(9)	-0.1002(5)	3.4(1)
C(12)	0.1410(2)	0.3523(8)	-0.0474(5)	3.5(2)
C(13)	0.1704(3)	0.3363(11)	0.0469(5)	4.5(2)
C(14)	0.1937(2)	0.1789(11)	0.0557(5)	4.8(2)
C(15)	0.1783(3)	0.0902(10)	-0.0388(5)	4.5(2)
C(21)	0.1238(3)	0.1734(13)	-0.2116(6)	6.8(2)
C(22)	0.1104(3)	0.5024(10)	-0.0865(8)	6.4(2)
C(23)	0.1755(4)	0.4688(14)	0.1303(7)	9.2(3)
C(24)	0.2316(3)	0.1188(17)	0.1462(7)	11.6(4)
C(25)	0.1957(3)	-0.0786(12)	-0.0657(8)	9.4(3)

entlang der S...S- bzw. O...O-Vektoren. Es liegt also der Schluß nahe, daß die  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoffatome in **5b** und **6b** über das freie Elektronenpaar mit  $d$ -Orbitalen des Metalls in  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Wechselwirkungen kommen.

Die Re-N-Abstände von 190.9(6) im *O,N*-Komplex **5b** und 193.5(5) pm im *N,N'*-Komplex **6b** deuten auf Doppelbindungsanteile hin. Die Zuordnung dieser Bindungslängen läßt beim Vergleich mit Literaturdaten nicht eindeutig erkennen, ob es sich bei diesem Bindungstypus um reine Doppel- oder Einfachbindungen handelt (vgl. Fig. 3). Die gefundenen Werte entsprechen am ehesten den Re=N-Bindungen in Hydrazido-Komplexen. Für terminal gebundene N-Atome in Nitrido-Komplexen ( $\text{Re}=\text{N}|$ ) kennt man Abstände zwischen 158 und 178.8(1) pm [14a,b]. Der letztgenannte Wert ist im wesentlichen auf den starken *trans*-Einfluß eines gegenüberliegenden Chloroliganden zurückzuführen und markiert die beträchtliche

Tabelle 6

Atomkoordinaten der Komplexverbindung **6b**

Atom	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Re	0.48870(1)	1/4	0.20642(1)	3.572(4)
O	0.5693(2)	1/4	0.1047(2)	6.0(1)
N	0.5390(2)	0.3895(4)	0.3095(2)	5.0(1)
C(1)	0.5844(3)	0.3304(5)	0.4023(3)	7.0(1)
C(2)	0.5387(3)	0.5523(6)	0.3026(3)	7.2(1)
C(11)	0.3654(3)	1/4	0.0847	4.7(1)
C(12)	0.3530(2)	0.3796(4)	0.1462(3)	4.5(1)
C(13)	0.3257(2)	0.3272(3)	0.2451(3)	3.7(1)
C(21)	0.3884(4)	1/4	-0.0301(4)	8.4(2)
C(22)	0.3480(3)	0.5435(5)	0.1105(4)	8.9(1)
C(23)	0.2975(3)	0.4258(6)	0.3374(3)	7.1(1)

Tabelle 7

Kristallographische Daten der Verbindungen **5b** und **6b**

Verbindung	<b>5b</b>	<b>6b</b>
<i>Kristallparameter</i>		
empirische Formel	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> Re	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> ORe
Formelgewicht a.m.u.	410.5	423.6
Kristallfarbe	rotbraune Prismen	schw.br. Oktaeder
Kristalldimensionen	0.360 × 0.20 × 0.12	0.31 × 0.23 × 0.25
Temperatur, °C	23 ± 1	23 ± 1
Raumgruppe	monoklin; C2/c (Int. Tab. Nr. 15)	orthorhomb.; Pnma (Int. Tab. Nr. 62)
a, pm	2727.1(9)	1372.6(2)
b, pm	789.9(1)	878.7(1)
c, pm	1341.4(4)	1289.3(1)
β, grad	100.67(1)	–
V, pm <sup>3</sup>	2840 × 10 <sup>6</sup>	1555 × 10 <sup>6</sup>
Z	8	4
ρ(ber.), g cm <sup>-3</sup>	1.920	1.809
μ(Mo-K <sub>α</sub> ), cm <sup>-1</sup>	86.7	79.1
<i>Meßparameter</i>		
Scan-Typus	ω-scan	ω-scan
Scan-Zeit, s	maximal 90	maximal 60
Scan-Breite, grad	1.00 + 0.30 × tgθ	0.85 + 0.25 × tgθ
Max 2θ, grad		
gemessene Reflexe	2747; h(0/32), k(0/9), l(-15/15)	6606; h(-16/16) k(-10/10), l(0/15)
ausgelöschte Reflexe	206 h0l: l = 2n + 1	445 0kl: k + l = 2n + 1 hk0: h = 2n + 1
negative Reflexe	136	461
unabhängige Reflexe zur Verfeinerung	2354	1473
benutzt	2354 (I > 0.0)	1473 (I > 0.0)
<i>Verfeinerung</i>		
Wasserstoffatome		
verfeinerte Parameter		
R <sup>a</sup>	0.033	0.027
R <sub>w</sub> <sup>b</sup>	0.033	0.021
Goodness of fit <sup>c</sup>	4.466	1.257
p	0.00	0.00
Restelektronendichte <sup>d</sup>	+1.56 e/Å <sup>3</sup> -1.08 e/Å <sup>3</sup>	+0.53 e/Å <sup>3</sup> -0.82 e/Å <sup>3</sup>

<sup>a</sup>  $R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ . <sup>b</sup>  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$ . <sup>c</sup>  $GOF = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2}$ . <sup>d</sup> Neben dem Rheniumatom.

Spannweite formaler Re≡N-Dreifachbindungen. In den Imido-Komplexen mit weitgehend oder vollkommen linearen Re<sup>-</sup>≡N<sup>+</sup>R-Strukturen sind die Abstände zwischen 168 und 175 pm zu finden [14c–e]; man würde sie zwischen Doppel- und Dreifachbindungen einordnen. Reine Einfachbindungen, etwa in Amid-Strukturen ReNR<sub>2</sub>, sind um den Richtwert von 213 pm zu finden [9,14f], während Abstände in Hydrazido-Komplexen im Bereich von 192 pm auftreten [14g]. Für σ-Donor-Bin-

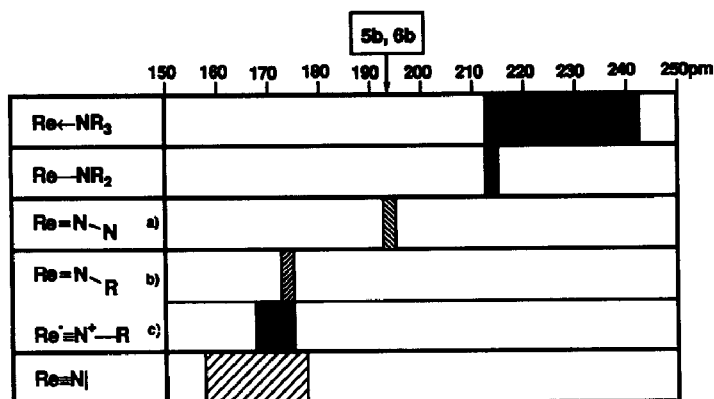


Fig. 3. Graphische Darstellung von Re-N-Abständen nach Auswertung des aktuellen Cambridge Data File (Stand Sept. 1988). a) Hydrazido-Komplexe; b) Doppelbindungen mit Dreifachbindungsanteil, gewinkelt; c) Doppelbindungen mit Dreifachbindungsanteil, linear. Die Komplexverbindungen **5b** und **6b** gehören dem Formeltyp  $\text{Re-NR}_2$  an, der hier allerdings nicht wie üblich (Zeile 2) pyramidal ist, sondern planar (Fig. 1).

dungen schließlich sind die Abstände am größten: 216–244 pm [14h–o]. Anhand von Fig. 3 wird der Versuch einer graphischen Klassifizierung von Bindungslängen unternommen.

Wie die Struktur von **5b** zeigt, genügt ein einziges metallständiges Stickstoffatom, um das im Ring vorhandene Sauerstoffatom in eine planare Lage zu zwingen. Die Planarität wird auch durch eine Analyse der Torsionswinkel am C–C-Vektor der Metallacyklen verdeutlicht [15a,b]: So ergibt sich für **4a** ein Wert von  $-4.90(3)$ , für **5b** 2.00 und für **6b** 0.00 Grad. Die unterschiedliche Konformation der Ringe ist nicht nur auf Packungseffekte in den Kristallen zurückzuführen, denn hierfür sind die Abstände der Moleküle untereinander zu groß. Der kleinste intermolekulare Abstand in den Verbindungen **4a**, **5b** und **6b** ist größer als die Summe der einzelnen van der Waals-Radien der zugehörigen Atome. Intramolekulare Repulsion zwischen dem  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden und dem Chelatring ist nach Inspektion der vergleichenden SCHAKAL-Abbildungen von **4a**, **5b** und **6b** (Fig. 2) ebenfalls auszuschließen. Die Winkelsummen an den N-Atomen bzw. am O-Atom betragen  $360^\circ$ .

Mit 169.2(1) bzw. 171.6(0) pm liegen die Abstände der Oxo-Liganden von den Rheniumatomen im Doppelbindungsbereich [14p]. Ein spezifischer Einfluß der Chelat-Liganden ist nicht vorhanden. Wie schon für andere Verbindungen des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOX}_2$  in ausreichender Zahl und unterschiedlicher Ausprägung dokumentiert [7,16], ist auch bei **5b** und **6b** der  $\pi$ -aromatische Ligand dezentral metallgebunden. Der Effekt ist allerdings geringer als in den meisten anderen Fällen, so daß man noch nicht von einer Allyl/Olefin-Koordination des Fünfringaromaten sprechen kann, wie sie kürzlich bei der Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-S})_2\text{O}_2$  festgestellt wurde [17].

### Schlussfolgerung

Die hier beschriebenen neuen Chelatkomplexe des fünfwertigen Rheniums können als Modellverbindungen für die 1.2-Diolisierung und -Aminierung von Olefinen angesehen werden, weil durch Behandlung mit Säuren oder Peroxid die ent-

sprechenden 1,2-difunktionellen Chelatliganden freigesetzt werden. Der Modellcharakter dieser Verbindungen ist aber auf diese Eigenschaft begrenzt, denn es ist bisher noch nicht gelungen, Alkene reaktiv an ein organometallisches Oxid (z.B.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$  [7]) bzw. Imid zu addieren.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in standardisierten Glasapparaturen (Schlenk-Technik) unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und unter Verwendung absolutierter, stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Zur säulenchromatographischen Reinigung der Produktgemische kamen thermostatisierbare Säulen mit externer Kühlung zum Einsatz (Wasserkühlung oder Kryomat F 40-HC der Fa. Julabo), als stationäre Phase diente ausgeheiztes, stickstoffgesättigtes silanisierendes Kieselgel 60 (Akt. I; Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, Art.-Nr. 7719). Die Kristallisation der Komplexe erfolgte aus konzentrierten Lösungen durch Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$ . Weitere Hinweise zur Arbeitstechnik finden sich in Ref. 18 und 19.

Die Startverbindungen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$  und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$  wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert und gereinigt [7,16]. Der Glycolato(*O,O'*)-Komplex wurde nach Ref. 11 hergestellt. Käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden folgende Reagenzien: Methylamin (als Flüssigkeit in Ampullen; Fluka, Art.-Nr. 65568), Heptamethyldisilazan (Aldrich, Art.-Nr. 23,500-8), 2-Mercaptoethanol (Merck, Art.-Nr. 805740), 1,2-Ethandithiol (Merck, Art.-Nr. 800795), 2-Aminoethanol (Aldrich, Art.-Nr. 11,016-7), 2-(*N*-Methylamino)ethanol (Aldrich, Art.-Nr. 23,966-6), 2-(*N*-*tert*-Butylamino)ethanol (Aldrich, Art.-Nr. B8,960-4), 1,2-Ethylendiamin (Aldrich, Art.-Nr. E2, 626-6), *N,N'*-Dimethyl-1,2-ethylendiamin (Aldrich, Art.-Nr. D15,780-5). Vor Verwendung zur Darstellung der Derivate von **3b** wurden die Alkohole, Aminoalkohole bzw. Amine 1–2 d über KOH-Pastillen gerührt und zuletzt im Vakuum in ein ausgeheiztes Schlenkgefäß umkondensiert. Celite® ist ein Filterhilfsmittel der Fa. Aldrich (Art.-Nr. 16,743-6).

Die Mononatriumsalze des 1,2-Ethylenglycols, 2-Mercaptoethanols und Dithio-1,2-ethylenglycols wurden durch Auflösen von Natrium in den Diolen bzw. Thiolen zu einer Lösung der Konzentration von 0.1 mol/l hergestellt.

Die Aufnahme der  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren erfolgte nach den Angaben von Ref. 20. Hierfür wurde **2** durch partielle Hydrolyse von **1** mit  $^{17}\text{O}$ -markiertem Wasser bereitet. NMR-Spektren: Jeol JMX-GX-270 und Jeol JMX-GX-400; sämtliche  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden breitbandenkoppelt aufgenommen. IR-Spektren: Nicolet-FT-5DX. Intensitätsbezeichnungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach. Massenspektren: Varian MAT 311-A, Direkteinlaß. Die Elementaranalysen wurden im institutseigenen Mikroanalytischen Laboratorium angefertigt. Abkürzungen: Me = Methyl, t-Bu = *tert*-Butyl, THF = Tetrahydrofuran.

#### *Dichloro(methylimido)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (3b)*

*Variante 1.* In eine Lösung von 200 mg (0.43 mmol) **1** in 100 ml Tetrahydrofuran wird bei  $-30^\circ\text{C}$  Methylamin kondensiert. Man läßt innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur kommen. In diesem Zeitraum färbt sich die Lösung dunkelgrün. Nach Abfiltration des weißen Niederschlages wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält so ein braungrünes Pulver. Dieses wird bei  $-30^\circ\text{C}$  einer säulenchromatographischen Reinigung unterworfen (Säulendimension / 30 cm,  $\varnothing$  1.5

cm;  $T - 30^{\circ}\text{C}$ ), wobei **3b** mit Diethylether/Tetrahydrofuran (1/1) als dunkelgrüne Zone eluiert wird. Nach Einengen des Eluats im Vakuum wird der grüne Rückstand aus n-Hexan/THF (1/5) umkristallisiert, wobei 120 mg (65%) **3b** in grünen Nadeln erhalten werden.

*Variante 2.* Zu einer Lösung von 200 mg (0.43 mmol) **1** in 100 ml THF werden bei Raumtemperatur 75 mg (85  $\mu\text{l}$ , 0.43 mmol) Heptamethyldisilazan gegeben. Innerhalb 1 h vollzieht sich ein Farbumschlag von rotviolett nach dunkelgrün. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum entfernt, wobei **3b** analysenrein als schmutzgrünes Pulver in 95% Ausbeute zurückbleibt (175 mg).

Elementaranalyse: Gef. C, 31.32, H, 4.38, N, 3.17.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{NRe}$  (421.38) ber.: C, 31.35, H, 4.31, N, 3.32%.  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  2.08 C- $\text{CH}_3$  (s, 15H), 2.17 N- $\text{CH}_3$  (s, 3H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (68.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  107.6 C- $\text{CH}_3$ , 56.18 N- $\text{CH}_3$ , 12.14 C- $\text{CH}_3$ . EI-MS (70 eV; bzgl.  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{187}\text{Re}$ ):  $m/z = 421$  ( $[\text{M}]^+$ ; 52%), 354 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}]^+$ , 100%).

*(2-Mercaptoethanolato-O,S)oxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (4b)*

Zu einer Lösung von 100 mg (0.24 mmol) **2** in 20 ml THF wird 1 ml einer Suspension von  $\text{Na}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}]$  in 2-Mercaptoethanol gegeben. Schlagartig verfärbt sich die Lösung tiefviolett. Der ausfallende weiße Niederschlag wird über eine mit Celite<sup>®</sup> beschickte D3-Fritte abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und der Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung unterworfen. **4b** kann mit Diethylether/THF (1/1) eluiert werden; nach Einengen wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan}$  (1/5) bei  $-30^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Man erhält 60 mg (60%) **4b** als violettes Pulver vom Fp.  $120^{\circ}\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  2.00 C- $\text{CH}_3$  (s, 15H), 3.25 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  (m, 2H), 3.74  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  (m, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (68.7 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  108.5 C- $\text{CH}_3$ , 75.8  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ , 52.3  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ , 11.1 C- $\text{CH}_3$ . EI-MS (70 eV, bzgl.  $^{187}\text{Re}$ ):  $m/z = 414$  ( $[\text{M}]^+$ , 30%), 368 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{CH}_2\text{O})]^+$ , 45%), 338 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}]^+$ , 100%).

*(2-Aminoethanolato-N,O)oxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (5a)*

Man versetzt eine Lösung von 100 mg (0.24 mmol) **2** in THF mit 49  $\mu\text{l}$  (0.72 mmol) 2-Aminoethanol. Der weiße Niederschlag wird von der rotbraunen Lösung abgetrennt (D3-Fritte, Celite<sup>®</sup>), das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand dreimal mit je 10 ml n-Hexan extrahiert. Nach Einengen des filtrierten Extrakts wird aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 80 mg (81%) **5a** als rotbraune Kristalle (Fp.  $125^{\circ}\text{C}$ ).

Elementaranalyse: Gef. C, 36.86, H, 5.09, N, 3.34.  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{Re}$  (396.34) ber.: C, 36.35, H, 5.08, N, 3.53%.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  1.91  $\text{CH}_3$  (s, 15H), 3.08  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  (m, 1H), 3.42  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  (m, 1H), 3.95  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$  (m, 1H), 4.10  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , 7.6  $\text{NH}$  (m, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.54 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  106.91 C- $\text{CH}_3$ , 80.61  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ , 61.84  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ , 10.80 C- $\text{CH}_3$ . EI-MS (70 eV, bzgl.  $^{187}\text{Re}$ ):  $m/z = 397$  ( $[\text{M}]^+$ , 75%). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3317 sst (N-H); 885 sst, 923 st (Re=O); 635 m (Re-N); 539 (Re-O).

*[2-(N-Methylamino)ethanolato-N,O]oxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (5b)*

Eine Lösung von 100 mg (0.24 mmol) **2** in 20 ml THF wird bei Raumtemp. mit 62  $\mu\text{l}$  (0.72 mmol) 2-(N-Methylamino)ethanol versetzt. Die Farbe schlägt spontan

von grün nach rotbraun um, indem sich ein weißlicher Niederschlag bildet. Die Lösung wird abfiltriert (D3-Fritte, Celite®) und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml n-Hexan extrahiert. Der filtrierte Extrakt wird wiederum eingengt. Die Verbindung bringt man zuletzt bei  $-30^{\circ}\text{C}$  aus n-Hexan zur Kristallisation. Ausbeute 80 g (80%) **5b** in rotbraunen Kristallen (Fp.  $110^{\circ}\text{C}$ ).

Elementaranalyse: Gef. C, 37.85, H, 5.40, N, 3.29, O 8.35.  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{Re}$  (410.53) ber.: C, 38.03, H, 5.40, N, 3.41, O, 7.79%.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  1.88 C- $\text{CH}_3$  (s, 15H), 2.81  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  und 3.23 (m, 1H), 3.74  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  und 4.08 (m, 1H), 3.80 N- $\text{CH}_3$  (s, 3H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.54 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  107.22 C- $\text{CH}_3$ , 81.96  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ , 68.86  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ , 58.56 N- $\text{CH}_3$ , 10.94 C- $\text{CH}_3$ .  $^{17}\text{O-NMR}$  (54.21 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ , ext. Standard  $\text{H}_2^*\text{O}$ ):  $\delta$  701  $\text{Re}=\text{O}$  (andere O wegen fehlender Anreicherung nicht beobachtet). EI-MS (70 eV, bzgl.  $^{187}\text{Re}$ ):  $m/z = 411$  ( $[\text{M}]^+$ , 50%), 379 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{NCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)]^+$ , 50%), 354 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2]^+$ , 65%), 338 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}]^+$ , 100%).

*[2-(N-tert-Butylamino)ethanolato-N,O]oxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (5c)*

Zu 100 mg (0.24 mmol) **2** in 20 ml THF wird bei Raumtemperatur 1 ml einer 0.1 M Lösung von 2-(N-tert-Butylamino)ethanol in Tetrahydrofuran gegeben. Die Farbe schlägt augenblicklich nach rotbraun um. Der Niederschlag wird bei  $-30^{\circ}\text{C}$  abfiltriert (D3-Fritte, Celite®), wobei ein Teil des unumgesetzten 2-Aminoalkohols auf dem Filterhilfsstoff ausfriert. Die Lösung wird eingengt und säulenchromatographisch gereinigt. **5c** kann mit Diethylether/THF (1/1) in einer rotvioletten Zone eluiert und aus n-Hexan umkristallisiert werden. Man erhält 80 mg (74%) **5c** als rotviolettes Pulver vom Fp.  $95^{\circ}\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  1.37  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (s, 9H), 1.88  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$  (s, 15H), 3.10  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  (m, 1H), 3.37  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  (m, 1H), 3.58  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  (m, 1H), 4.13  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$  (m, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.54 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  108.75  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ , 85.41  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ , 66.79  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 64.61  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ , 31.64  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 11.36  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$  (s). EI-MS (70 eV, bzgl.  $^{187}\text{Re}$ ):  $m/z = 453$  ( $[\text{M}]^+$ , 40%), 409 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReONC}(\text{CH}_3)_3]^+$ , 65%), 338 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}]^+$ , 100%). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 911 st, 937 st ( $\text{Re}=\text{O}$ ); 664 m ( $\text{Re}-\text{N}$ ).

*(1,2-Diaminoethylen-N,N')oxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (6a)*

Eine Lösung von 100 mg (0.24 mmol) **2** in 20 ml THF wird mit 50  $\mu\text{l}$  1,2-Ethylendiamin versetzt. Sofort bildet sich ein weißer Niederschlag, wobei sich die Lösung braun färbt. Man filtriert über eine mit Celite® beschickte D3-Fritte ab und engt die Lösung ein. Der Rückstand wird an silanisierendem Kieselgel chromatographiert (Säulendimension  $l$  30 cm,  $\varnothing$  1.5 cm,  $T$   $-30^{\circ}\text{C}$ ), wobei **6a** als braune Zone mit Diethylether eluiert werden kann. Man erhält 70 mg (73%) **6a** als braunes Pulver vom Fp.  $110^{\circ}\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  1.85  $\text{CH}_3$  (s, 15H), 3.28  $\text{NCH}_2$  (ddd, 2H), 3.52  $\text{NCH}_2$  (ddd, 2H), 4.4  $\text{NH}$  (m, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.54 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  105.95 C- $\text{CH}_3$ , 61.15  $\text{NCH}_2$ , 10.42 C- $\text{CH}_3$ . EI-MS (70 eV, bzgl.  $^{187}\text{Re}$ ):  $m/z = 396$  ( $[\text{M}]^+$ , 38%), 367 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{NHCH}_2)]^+$ , 42%), 338 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}]^+$ , 100%). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3320 sst (N-H), 918 st, 886 sst ( $\text{Re}=\text{O}$ ), 691 m, 627 m ( $\text{Re}-\text{N}$ ).

*(N,N'-Dimethyl-1,2-aminoethylen-N,N')*oxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**6b**)

Eine Lösung von 100 mg (0.24 mmol) **2** in 20 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur mit 75  $\mu$ l *N,N'*-Dimethyl-1,2-ethylendiamin versetzt. Ein augenblicklicher Farbumschlag nach hellbraun zeigt die erfolgte Umsetzung an. Die Aufarbeitung geschieht durch Abfiltration des weißen Niederschlages (D3-Fritte, Celite<sup>®</sup>), Abziehen des Lösungsmittels und dreimalige Extraktion des Rückstandes mit jeweils 10 ml n-Hexan. Man engt den Extrakt wieder ein, nimmt in wenig n-Hexan auf und bringt die filtrierte Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$  zur Kristallisation. Ausbeute 90 mg (88%) **6b** braunes Pulver (Fp.  $125^\circ\text{C}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  1.64  $\text{NCH}_3$  (s, 6H), 1.69 ( $\text{CCH}_3$  (s, 15H), 2.99  $\text{NCH}_2$  (m, 2H), 3.18  $\text{NCH}_2$  (m, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.54 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  106.21 C- $\text{CH}_3$ , 69.90  $\text{NCH}_3$ , 59.64  $\text{NCH}_2$ , 10.73 C- $\text{CH}_3$ .  $^{17}\text{O-NMR}$  (54.21 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , ext. Standard  $\text{H}_2^+\text{O}$ ):  $\delta$  658  $\text{Re}=\text{O}$ . EI-MS (70 eV, bzgl.  $^{187}\text{Re}$ ):  $m/z = 424$  ( $[M]^+$ , 40%), 379 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{CNCH}_3)]^+$ , 35%), 338 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}]^+$ , 100%). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 922 st, 886 sst ( $\text{Re}=\text{O}$ ).

*(Ethylenglycolato-O,O')*methylimido( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**7a**)

Eine Lösung von 100 mg (0.24 mmol) **3b** in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran wird unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsschluß mit 1 ml einer 0.1 M Lösung von Ethylenglycol-Mononatriumsalz in Ethylenglycol versetzt. Es tritt ein Farbumschlag von schmutziggrün nach braun ein. Ausgefallenes Natriumchlorid wird abfiltriert (D3-Fritte, Celite<sup>®</sup>). Das Filtrat wird eingengt und säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säulendimension  $l$  30 cm,  $\varnothing$  1.5 cm,  $T$   $-30^\circ\text{C}$ ). Mit Diethylether wird **7a** in einer rotbraunen Zone entwickelt. Nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/n-Hexan (1/5) erhält man 40 mg (40%) **7a** als rotbraunes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  1.88  $\text{NCH}_3$  (s, 3H), 1.95  $\text{CCH}_3$  (s, 15H), 3.42  $\text{OCH}_2$  (m, 2H), 3.66 ( $\text{OCH}_2$  (m, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.54 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  108.2  $\text{CCH}_3$ , 84.72  $\text{OCH}_2$ , 47.88  $\text{NCH}_3$ , 11.66  $\text{CCH}_3$ . EI-MS (70 eV, bzgl.  $^{187}\text{Re}$ ):  $m/z = 411$  ( $[M]^+$ , 40%), 367 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{NCH}_3)\text{O}]^+$ , 55%), 338 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}]^+$ , 100%). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 556 m, 578 m ( $\text{Re}-\text{O}$ ).

*(Ethan-1,2-dithiolato-S,S')*methylimido( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**7c**)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.24 mmol) **3b** in 20 ml Tetrahydrofuran gibt man 1 ml einer Suspension von 0.1 mol Ethan-1,2-dithiol-Mononatriumsalz in THF. Die Lösung verfärbt sich schlagartig tiefviolett. Nach Abfiltration des weißen Niederschlages (D3-Fritte, Celite<sup>®</sup>) und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Säulendimension  $l$  30 cm,  $\varnothing$  1.5 cm,  $T$   $-30^\circ\text{C}$ ). Der Komplex **7c** wird mit Diethylether/THF (1/1) in einer tiefvioletten Zone eluiert. Man erhält 60 mg (56%) **7c** als violettes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  1.99  $\text{NCH}_3$  (s, 3H), 2.03  $\text{CCH}_3$  (s, 15H), 3.15  $\text{SCH}_2$  (m, 2H), 3.30  $\text{SCH}_2$  (m, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.54 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  108.16 C- $\text{CH}_3$ , 44.00  $\text{NCH}_3$ , 42.59  $\text{SCH}_2$ , 41.55  $\text{SCH}_2$ , 12.46 C- $\text{CH}_3$ . EI-MS (70 eV, bzgl.  $^{187}\text{Re}$ ):  $m/z = 443$  ( $[M]^+$ , 35%), 383 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{NCH}_3)\text{S}]^+$ , 30%), 351 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{NCH}_3)]^+$ , 100%).

*[2-(N-Methylamino)ethanolato-N,O]methylimido( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (8b)*

Eine Lösung von 100 mg (0.24 mmol) **3b** in 20 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur mit 62  $\mu$ l (0.72 mmol) versetzt. Der weiße Niederschlag wird von der braunen Lösung abgetrennt (D3-Fritte, Celite<sup>®</sup>) und das Filtrat dann im Vakuum eingeeengt. Der dunkelbraune Rückstand wird dreimal mit jeweils 10 ml n-Hexan extrahiert, wiederum eingeeengt und bei  $-30^\circ\text{C}$  aus n-Hexan zur Kristallisation gebracht. Man erhält 70 mg (69%) **8b** als braunes Pulver.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta$  1.92 C-CH<sub>3</sub> (s, 15H), 2.10 (Re=N-CH<sub>3</sub>) (s, 3H), 3.42 NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O (m, 2H), 3.88 NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O (m, 2H), 4.00 N-CH<sub>3</sub> (s, 3H). <sup>13</sup>C-NMR (100.54 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta$  107.5 CCH<sub>3</sub>, 81.24 OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, 67.83 OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, 59.32 NCH<sub>3</sub>, 43.34 ReNCH<sub>3</sub>, 11.91 CCH<sub>3</sub>. EI-MS (70 eV, bzgl. <sup>187</sup>Re):  $m/z = 424$  ([M]<sup>+</sup>, 45%), 381 ([C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Re(NCH<sub>3</sub>)(OCH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 30%), 351 ([C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Re(NCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 100%).

*[2-(N-tert-Butylamino)ethanolato-N,O]methylimido( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (8c)*

100 mg (0.24 mmol) **3b** werden in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Zu dieser Lösung gibt man bei Raumtemperatur 1 ml einer 0.1 M Lösung von 2-(N-tert-Butylamino)ethanol in THF. Im Verlaufe von 30 min schlägt die Farbe nach braun um. Der Niederschlag wird bei  $-30^\circ\text{C}$  abfiltriert (kühlbare D3-Fritte, Celite<sup>®</sup>), das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand dreimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Nach Kristallisation aus n-Hexan erhält man 80 mg (71%) **8c** als braunes Pulver vom Fp. 120 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta$  1.37 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (s, 9H), 1.88 C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> (s, 15H), 2.08 N-CH<sub>3</sub> (s, 3H), 2.71 NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O (ddd, 1H) und 3.38 (ddd, 1H), 3.58 NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O (ddd, 1H) und 4.15 (ddd, 1H). <sup>13</sup>C-NMR (100.54 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta$  108.58 C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, 82.33 OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, 79.20 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 63.89 OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, 43.39 NCH<sub>3</sub>, 29.27 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 11.51 C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>. EI-MS (70 eV, bzgl. <sup>187</sup>Re):  $m/z = 466$  ([M]<sup>+</sup>, 25%), 409 ([C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Re(NCH<sub>3</sub>)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N)]<sup>+</sup>, 35%), 381 ([C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Re(NCH<sub>3</sub>)(OCH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 30%), 351 ([C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Re(NCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 100%).

*(1,2-Diaminoethylen-N,N')methylimido( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (9a)*

Zu einer Lösung von 100 mg (0.24 mmol) **3b** in 20 ml Tetrahydrofuran gibt man 50  $\mu$ l 1,2-Ethylendiamin. Augenblicklich schlägt die Farbe nach braun um. Der Niederschlag wird abfiltriert (D3-Fritte, Celite<sup>®</sup>), mit THF nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert, das Lösungsmittel abgezogen und das braune Pulver kristallisiert. Ausbeute 50 mg (50%) **9a**.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta$  1.86 CCH<sub>3</sub> (s, 15H), 2.32 (NCH<sub>3</sub>) (s, 3H), 2.73 NH (br, 2H), 3.29 NCH<sub>2</sub> (m, 2H), 3.55 NCH<sub>2</sub> (m, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (100.54 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C):  $\delta$  107.0 CCH<sub>3</sub>, 64.50 NCH<sub>2</sub>, 61.42 NCH<sub>2</sub>, 11.96 CCH<sub>3</sub>. EI-MS (70 eV, bzgl. <sup>187</sup>Re):  $m/z = 409$  ([M]<sup>+</sup>, 20%), 380 ([C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Re(NCH<sub>3</sub>)(HNCH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 30%), 351 ([C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Re(NCH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 100%).

*(N,N'-Dimethyl-1,2-diaminoethylen-N,N')methylimido( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (9b)*

Eine Lösung von 100 mg (0.24 mmol) **3b** in 20 ml Tetrahydrofuran wird mit 75  $\mu$ l



*N,N'*-Dimethyl-1,2-ethylendiamin versetzt. Spontan schlägt die Farbe nach braun um. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert (D3-Fritte, Celite®) und das Filtrat vom Lösungsmittel im Vakuum befreit. Der dunkelbraune Rückstand wird dreimal mit Diethylether extrahiert und aus wenig Diethylether bei  $-30^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Man erhält 60 mg (57%) **9b** als braunes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  1.77  $\text{NCH}_3$  (s, 6H), 1.92  $\text{CCH}_3$  (s, 15H), 2.28  $\text{Re}=\text{NCH}_3$  (s, 3H), 3.15  $\text{NCH}_2$  (m, 2H), 3.46  $\text{NCH}_2$  (m, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.54 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  107.91  $\text{CCH}_3$ , 71.40  $\text{NCH}_3$ , 57.20  $\text{NCH}_2$ , 50.41  $\text{Re}=\text{NCH}_3$ , 11.77  $\text{CCH}_3$ . EI-MS (70 eV, bzgl.  $^{187}\text{Re}$ ):  $m/z = 437$  [ $M$ ] $^+$ , 45%), 392 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{NCH}_3)(\text{CNCH}_3)]^+$ , 35%), 351 ( $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{NCH}_3)]^+$ , 100%).

### *Thermolyseexperimente*

Für die Thermolysen wurde von den Verbindungen **4–9** jeweils 15–20 mg in ein gasdicht verschließbares Gläschen eingewogen. Für jeden Komplex wurde ein Zersetzungsexperiment in Substanz und auch in Lösung (Toluol) durchgeführt. Feststoffe wurden in einem Heizblock bis  $250^{\circ}\text{C}$  erhitzt, Lösungen bis  $100^{\circ}\text{C}$ . Die Zersetzungsprodukte wurden gaschromatographisch ermittelt (Kapillar-Gaschromatograph Hewlett-Packard 5890 mit FID).

### *Protolytische und oxidative Spaltungsreaktionen*

Die Ergebnisse der protolytischen und oxidativen Spaltungsreaktionen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Ca. 30 mg Komplex wurden in ein Schlenkrohr eingewogen, in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 20  $\mu\text{l}$   $\text{HBF}_4$  (54%-ige etherische Lösung) (2–3-facher Überschuß) versetzt. Die anfangs violette (**4c**) bzw. braune (**5b**, **6b**) Lösung wird schlagartig grün. Im Falle des Dithioglycolat-Komplexes **4c** wird die Lösung auf 1/5 des ursprünglichen Volumens reduziert und eine Probe für eine gaschromatographische Untersuchung genommen. Die GC/MS-Analyse liefert als einziges flüchtiges Produkt das Dithiol  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ . Die restliche Lösung wird dann im Vakuum eingengt und getrocknet und der grüne Rückstand mittels IR-Spektroskopie als  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOF}_2$  identifiziert. Im Falle der Aminokomplexe **5b** und **6b** wird der ausfallende weiße Niederschlag durch Filtration abgetrennt und mittels IR-Spektroskopie als das jeweilige quarternäre Ammoniumsalz nachgewiesen; die grüne Lösung wird wie oben beschrieben behandelt und das Produkt identifiziert.

Für die Umsetzung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird die gleiche Menge Komplex in 5 ml THF gelöst und mit 20  $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%-ige Lösung in Wasser; 2–3-facher Überschuß) zur Reaktion gebracht. In allen drei Fällen schlägt die Farbe spontan nach gelb um. Das Dithiol wird abermals mittels GC/MS-Spektroskopie nachgewiesen, die freien Amine über IR-Spektroskopie (Lösungsmittel-IR). Das gelbe Produkt konnte nach Einengen und Trocknung als  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$  identifiziert werden (IR).

### *Röntgenstrukturanalysen der Rhenium(V)-Komplexe 5b und 6b*

Zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **5b** und **6b** wurde ein CAD4 (Enraf-Nonius) mit Graphitmonochromator ( $\lambda = 71.07$  pm, Mo- $\text{K}_\alpha$ ) verwendet. Meßmodus:  $\omega$ -Scan; vor und nach jedem Reflex zusätzlich 25% der Scan-Breite zur Untergrundbestimmung; Kontrollreflexe wurden angefahren alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung und alle 200 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach LP- und empirischer Absorptionskorrektur ( $\mu = 86.7$  bzw. 79.1, Transmissionsfaktoren von

0.8570 bis 0.9982 bzw. 0.6808 bis 0.9982) wurde gemittelt. Gitterkonstanten: verfeinert aus Reflexlagen bei hohen Beugungswinkeln mit dem Programm PARAM [21]; Strukturlösung: Patterson-Methode [22-24] und Differenz-Fourier-Technik. Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie berechnet (C-H 95 pm) und in die Rechnung der Strukturformfaktoren einbezogen. Atomformfaktoren für Neutralatome [25]; anomale Dispersion berücksichtigt [26]; Rechnung: Programmsystem STRUX-II [27] mit den Programmen SDP [24] und ORTEP [28]; Rechner VAX 11/730 und VAX 8200. Weitere Meßparameter und kristallographische Daten der Verbindungen sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

## Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die Degussa AG gefördert. Hierfür bedanken wir uns an dieser Stelle. Herrn cand. chem. F. Schattenmann danken wir für die Mithilfe bei der Recherche über die Re-N-Abstände.

## Literatur

- 1 J. Takacs, P. Kiprof und W.A. Herrmann, *Polyhedron* (1990), im Druck.
- 2 (a) H.S. Singh, *Oxidations of Organic Compounds with Osmium Tetroxide*, in W.J. Mijs and C.R.H.I. de Jonge (Hrsg.), *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds*, S. 633 ff., Plenum Press, New York, 1986; (b) J.L. Courtney, *Ruthenium Tetroxide Oxidations*, *ibid.*, S. 445 ff; (c) R.A. Sheldon und J.K. Kochi, *Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, S. 291, Academic Press, New York, 1981.
- 3  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  als Oxidationskatalysator, vgl. W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) 1, sowie Ref. 6.
- 4 (a) Zusammenfassung: M. Schröder, *Chem. Rev.*, 80 (1980) 187; (b) Mechanistische Aspekte: R.A. Sheldon und J.K. Kochi, *Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, S. 71 ff. und 271 ff., Academic Press, New York, 1981.
- 5 W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, J.K. Felixberger und W. Wagner, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 394.
- 6 W.A. Herrmann et al., Ger. Pat. P. 3902357.5 vom 27.1. 1989 (Hoechst AG).
- 7 W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 383.
- 8 W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J.A. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, *Polyhedron*, 6 (1987) 1165.
- 9 W.A. Herrmann, G. Weichselbaumer, R.A. Paciello, R.A. Fischer, E. Herdtweck, J. Okuda und D.W. Marz, *Organometallics*, 9 (1990) 489.
- 10 Vgl. G.R. Clark, A.J. Nielson und C.E.F. Rickard, *Polyhedron*, 7 (1988) 117.
- 11 W.A. Herrmann, D.W. Marz, E. Herdtweck, A. Schäfer, W. Wagner und H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 462.
- 12 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **5b** und **6b** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54476, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden. Die Daten der Strukturbestimmung von **4a** sind bereits unter der Nummer CSD-52337 hinterlegt (Ref. 11).
- 13 (a) Verwandte Werke: J. Takacs, P. Kiprof, G. Weichselbaumer, W.A. Herrmann und P. Kiprof, *Organometallics*, 8 (1989) 2394. (b) W.A. Herrmann, U. Küsthardt und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) C33.
- 14 (a) W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker und J. Strähle, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 693; (b) R.J. Doedens und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 204; (c) D. Bright und J.A. Ibers, *ibid.*, 8 (1969) 703; (d) T. Nicholson und J. Zubieta, *ibid.*, 26 (1987) 2094; (e) A.A. Danopoulos, C.J. Longley und G.

- Wilkinson, *Polyhedron*, 8 (1989) 2657; (f) K.W. Chiu, W.-K. Wong, G. Wilkinson, A.M.R. Galas und M.B. Hursthouse, *ibid.*, 1 (1982) 37; (g) J.R. Dilworth, S.A. Harrison, D.R.M. Walton und E. Schweda, *Inorg. Chem.*, 29 (1985) 2594; (h) R. Rossi, A. Marchi, A. Duatti, L. Magnon, U. Casellato, R. Graziani und G. Polizzotti, *Inorg. Chim. Acta*, 90 (1984) 121; (i) W. Sacher, U. Nagel und W. Beck, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 895; (j) R.S. Shandles, R.K. Murmann und E.O. Schlemper, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1373; (k) E. Lindner, F. Bouachir, M. Weishaupt, S. Hoehne und B. Schilling, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 456 (1979) 163; (l) J.W. Johnson, J.F. Brody, G.B. Ansell und S. Zentz, *Acta Cryst. C (Crystal Structure Communications)*, 40 (1984) 2024; (m) W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 351; (n) J.G. Kuchler, Dissertation, Technische Universität München, 1990; (o) P. Kiprof, Diplomarbeit, Technische Universität München 1988; (p) J.M. Mayer, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3899.
- 15 (a) PLATON-89 (V-890719); A.L. Spek in D. Sayre (Hrsg.), *Computational Crystallography*, S. 528 ff., Clarendon Press, Oxford, 1982; (b) D. Cremer und J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1354.
- 16 W.A. Herrmann, M. Flöel, J.A. Kulpe, J.K. Felixberger und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 297.
- 17 W.A. Herrmann, K.A. Jung und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 2041.
- 18 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, in G. Brauer, (Hrsg.) *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* 3. Aufl., Bd. 3, S. 1799 ff., Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart, 1981.
- 19 R.A. Fischer, H.-J. Kneuper und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 365.
- 20 H.-J. Kneuper, P. Härter und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 353.
- 21 XRAY76-SYSTEM, Programm PARAM, Rechneranpassung von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Technische Universität München (1986).
- 22 P.M. Main: MULTAN 11/82, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, University of York, York (U.K.) 1982.
- 23 G.M. Sheldrick, SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (U.K.) 1976.
- 24 B.A. Frenz, The ENRAF Nonius CAD4 SDP SYSTEM, *Computing in Crystallography*, S. 64-71, Delft University Press, Delft, 1978.
- 25 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.2B, Kynoch Press, Birmingham (U.K.) 1974.
- 26 D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.3.1., Kynoch Press, Birmingham (U.K.) 1974.
- 27 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof und E. Herdtweck, STRUX-II, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985/87).
- 28 C.K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge (TN), 1965.