

## MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN HAUPTGRUPPENELEMENTEN UND ÜBERGANGSMETALLEN

### XV \*. REDUKTIVE AGGREGATION DES HALBSANDWICH-KOMPLEXES TRIOXO( $\eta^5$ -PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL)RHENIUM

WOLFGANG A. HERRMANN \*, RICARDO SERRANO \*\*, ULRICH KÜSTHARDT,

*Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main (Deutschland)*

ERNST GUGGOLZ, BERND NUBER und MANFRED L. ZIEGLER

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 9. November 1984)

#### Summary

The trioxo complex ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReO<sub>3</sub> (**1**) undergoes partial deoxygenation in the presence of the Lewis base triphenylphosphane. When this reaction is conducted in tetrahydrofuran solution with rigorous exclusion of air, the dinuclear, very oxygen-sensitive  $d^2$ -Re<sup>V</sup> derivative **2** of composition ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is cleanly formed. In the presence of trace amounts of oxygen, however, a second reaction pathway is opened up, which leads to the tetranuclear Re<sup>V</sup>/Re<sup>VII</sup> complex **3** in 30–60% yield. This compound is structurally derived from the dinuclear species **2**, in that one of the two terminal oxo groups is replaced by two *O*-coordinated perrhenate ligands; in keeping with the requirements of the EAN rule and supported by the bond length of 265.1(1) pm, the doubly oxygen-bridged Re<sup>V</sup>–Re<sup>V</sup> interaction is best interpreted in terms of a metal–metal double bond (single-crystal X-ray diffraction study). Finally, upon treatment of **1** with triphenylphosphane in air-saturated solutions of tetrahydrofuran, the ionic cluster compound **4** of net composition (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Re<sub>5</sub>O<sub>14</sub> is surprisingly formed in 70–90% yield. This latter complex exhibits the C<sub>3</sub>-symmetrical cation [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Re<sub>3</sub>( $\mu$ -O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, with the two counter-ions being isolated perrhenate groups. The metal–metal distances within the cyclic cation are crystallographically identical and amount to 274.7(2) pm (single-crystal X-ray diffraction study).

\* XIV. Mitteil. vgl. Ref. 1.

\*\* Stipendiario del Ministerio de Educación y Ciencia (1982/1984). Bisherige Adresse: Departamento de Química Inorgánica, Facultad Ciencias, Universidad Alcalá de Henares, Madrid (España).

## Zusammenfassung

Der Trioxo-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$  (**1**) wird durch die Lewis-Base Triphenylphosphan in Tetrahydrofuran-Lösung partiell desoxygeniert. Bei strengem Luftabschluss bildet sich übersichtlich das zweikernige, sehr oxidationsempfindliche  $d^2\text{-Re}^{\text{V}}$ -Derivat **2** der Zusammensetzung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4$ . In Gegenwart von Spuren Luftsauerstoff wird ein weiterer Reaktionskanal eröffnet, der in 30–60% Ausbeute den vierkernigen  $\text{Re}^{\text{V}}/\text{Re}^{\text{VII}}$ -Komplex **3** ergibt. Letzterer leitet sich vom Zweikern-Komplex **2** strukturchemisch insofern ab, als eine der beiden terminalen Oxo-Funktionen durch zwei *O*-koordinierte Perrhenat-Gruppen ersetzt ist; die zwischen den  $\text{Re}^{\text{V}}$ -Zentren bestehende, zweifach oxoverbrückte Bindung lässt sich im Einklang mit der Edelgasregel und aufgrund des zu 265.1(1) pm ermittelten Metall–Metall-Abstands als Doppelbindung verstehen (Einkristall-Röntgenstrukturanalyse). Wird die Umsetzung von **1** mit Triphenylphosphan schliesslich in luftgesättigten THF-Lösungen durchgeführt, so bildet sich überraschend die salzartige Cluster-Verbindung **4** der Bruttozusammensetzung  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3\text{O}_{14}$  (Ausb. 70–90%); sie weist das  $\text{C}_3$ -symmetrische Komplexkation  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3(\mu\text{-O})_6]^{2+}$  auf, dem zwei isolierte Perrhenat-Ionen gegenüberstehen. Die Metall–Metall-Abstände des cyclischen Kations von **4** sind kristallographisch identisch und betragen 274.7(2) pm (Einkristall-Röntgenstrukturanalyse).

## Einleitung

Seit der Entdeckung des Halbsandwich-Komplexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$  (**1**) haben wir eine Reihe von Funktionalisierungsreaktionen aufgefunden, welche dieser Verbindung den Wert einer nützlichen Startverbindung in der Organometall-Chemie des Rheniums verleihen [1–4]. Dabei handelt es sich um Reaktionen sowohl mit Lewis-Basen als auch mit Lewis-Säuren; beide Substanzklassen induzieren bei **1** in der Hauptsache partielle Desoxygenierungsprozesse, wobei unter Reduktion des Metallzentrums ein- und mehrkernige Derivate entstehen, die ihrerseits funktionalisierbar sind. So reagiert die Lewis-Säure Trimethylaluminium bei tiefen Temperaturen rasch und übersichtlich mit dem Trioxo-Komplex **1** unter Bildung des Dimethyl-Derivats  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{CH}_3)_2$  [3]; höhere Aluminiumalkyle sowie entsprechende Dialkylzink-Verbindungen reagieren analog [3–5]. Mit Ketenen ergibt **1** neuartige [2 + 2]-Cycloadditionsprodukte vom Typ  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CCR}_2)$ .

Auch auf das bei der Einwirkung von Triphenylphosphan unter dem Einfluss von Luftsauerstoff entstehende Produktspektrum hatten wir in vorläufigen Mitteilungen hingewiesen [1–3]. In der vorliegenden Publikation berichten wir ausführlicher über die Synthese zwei-, drei- und vierkerniger Organorhenium-Komplexe, die durch reduktive Desoxygenierung der Stammverbindung **1** und damit einhergehenden Aggregationsreaktionen entstehen.

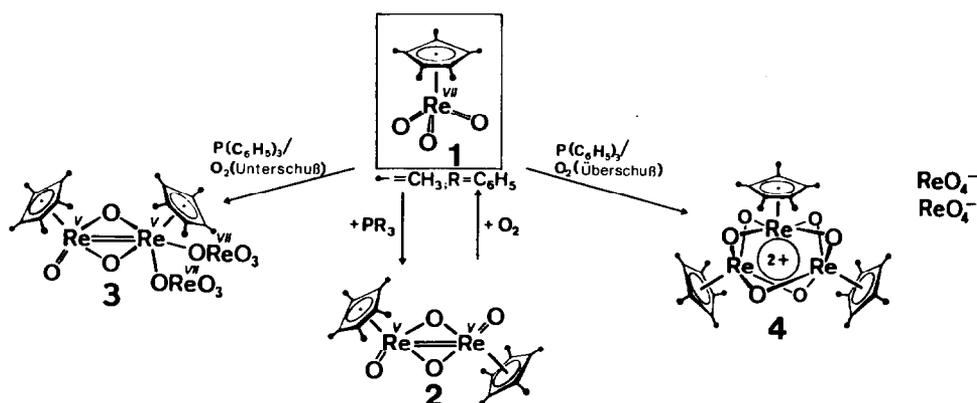
## A. Präparative Ergebnisse

### Reduktive Dimerisierung

Setzt man den Trioxo-Komplex **1** in THF-Lösung unter strengstem Sauerstoff-Ausschluss mit überschüssigem Triphenylphosphan bei Raumtemperatur um, so

bildet sich nach Schema 1 in Tagesfrist das braune, überaus oxidationsempfindliche zweikernige  $\text{Re}^{\text{V}}$ -Derivat **2**, dessen Reinausbeute 60–76% beträgt. Die Phosphan-Base wirkt hier als mildes Desoxidationsmittel, indem es in Triphenylphosphanoxid übergeht. Die Summenformel von **2** wurde durch Totalanalyse, dampfdruckosmometrische Molmassebestimmung sowie FD-Massenspektrum zu  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Re}_2$  bestimmt. Demnach ist diese Verbindung formal als Kupplungsprodukt zweier  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2$ -Fragmente zu verstehen, die sich von der Stammverbindung **1** durch partielle Desoxygenierung ableiten.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen ein Singulett-Signal für die 30 Protonen der chemisch äquivalenten Methylgruppen der beiden symmetrisch  $\pi$ -gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden. Während die in Toluol-Lösungen von **2** aufgenommenen FD-Massenspektren reproduzierbar intensive und intensitätsrichtige Signalmuster des Moleküls aufweisen, beobachtet man beim elektronenstoss-induzierten Zerfall im Massenspektrometer als intensivstärkstes Ion das Molekülfragment  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2^+$  ( $m/e = 352$ ;  $^{185}\text{Re}$ ), dessen Auftreten die symmetrische Spaltung des Moleküls unter solchen Bedingungen nachweist. Das Festkörper-Infrarotspektrum (KBr) enthält Absorptionsbanden, die den Valenzschwingungen zweier strukturchemisch verschiedener  $\text{ReO}$ -Baugruppen zuzuordnen sind: Erfahrungsgemäss ergeben terminale  $\text{M}=\text{O}$ -Bindungen ( $\text{M} = \text{Übergangsmetall}$ ) sehr intensive, scharfe Banden im Bereich  $850\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , während für gewinkelte  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ -Brückenstrukturen Valenzschwingungsbanden geringerer Intensität zwischen  $500$  und  $700\text{ cm}^{-1}$  typisch sind [2a,3,4,6]. Hiermit im Einklang weist der Komplex **2** eine intensive  $\nu(\text{Re}=\text{O})$ -Bande bei  $935\text{ cm}^{-1}$  und daneben weniger



SCHEMA 1

intensive Absorptionen bei  $640$  und  $618\text{ cm}^{-1}$  für die  $\text{ReORe}$ -Baugruppen auf. Aufgrund des übersichtlichen massenspektrometrischen Zerfalls sowie des schlichten Habitus der NMR- und IR-Spektren verbleibt für **2** nur die in Schema 1 angegebene Strukturmöglichkeit. Auch die Folgereaktion mit Diphenylketen zu  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCR}_2)$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) stützt diese Struktur [3]. Da in den beiden äquivalenten  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2$ -Teilstrukturen die Metalle eine  $d^2$ -Elektronenkonfiguration aufweisen, ist eine Metall-Metall-Doppelbindung anzunehmen. Hiermit im Einklang ist auch die glatte Spaltbarkeit der Zweikernstruktur durch elementaren Sauerstoff unter milden Bedingungen (s.u.). Da bisher keine geeigneten Kristalle für

eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten, muss als strukturell gesicherte Referenzverbindung das eng verwandte Derivat **3** herangezogen werden, das anstelle eines terminalen Oxo-Liganden zwei hiermit elektronisch äquivalente *O*-koordinierte Perrhenat-Gruppen besitzt und nach der Edelgasregel ebenfalls die Annahme einer Rhenium-Rhenium-Doppelbindung erfordert. Der bei **3** zu 265.1(1) pm ermittelte Re-Re-Abstand ist mit dieser Betrachtungsweise im Einklang, obwohl die Zuordnung von Bindungsordnungen anhand experimentell ermittelter Bindungslängen in der Organometall-Chemie streng genommen nicht statthaft ist [7–9].

Die ausgeprägte Oxidationsempfindlichkeit der zweikernigen  $\text{Re}^{\text{V}}$ -Verbindung **2** kann zur bequemen Synthese sauerstoffmarkierter Isotopomere des Stammkomplexes **1** genutzt werden. Hierzu rührt man eine Lösung von **2** in Tetrahydrofuran mehrere Stunden in Sauerstoffatmosphäre (98 Atom-%  $^{18}\text{O}_2$ ). In nahezu quantitativer Reinausbeute bildet sich ein Gemisch der Verbindungen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_{3-n}-(^{18}\text{O})_n$  ( $n = 1-3$ ). Entgegen der ursprünglichen Erwartung tritt also nicht nur das einfach markierte Derivat  $1-^{18}\text{O}$  auf (33%), sondern zu je 30% auch der unmarkierte Komplex **1** sowie das zweifach markierte Derivat  $1-^{18}\text{O}_2$ ; selbst Dreifachmarkierung ist in untergeordneter Masse (7%) massenspektrometrisch nachweisbar (Fig. 1). Die Mehrfachmarkierung ist mit Sicherheit nicht auf einen Sauerstoffaustausch am Trioxo-Komplex **1** zurückzuführen, denn die Behandlung einer Tetrahydrofuran-Lösung von **1** mit  $^{18}\text{O}_2$  in Abwesenheit von Triphenylphosphan führt zu keinerlei Isotopeninkorporierung. Wir nehmen an, dass der bei den Markierungsexperimenten eingesetzte Komplex **2** spurenweise durch Triphenylphosphan verunreinigt war und letzteres in einer Sekundärreaktion auch mit bereits  $^{18}\text{O}$ -markierten Anteilen des Trioxo-Komplexes **1** sinngemäss reagierte.

Auf analoge Weise ist ausgehend von **2** der  $^{17}\text{O}$ -markierte Komplex  $1-^{17}\text{O}_n$  erreichbar ( $n = 1-3$ ), dessen Darstellung insbesondere zur Aufnahme aussagekräftiger  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren notwendig war [4].

Haben bei der Einwirkung von Triphenylphosphan auf den Stammkomplex **1** Spuren von Luftsauerstoff Zutritt zur Reaktionslösung, so tritt nicht mehr der

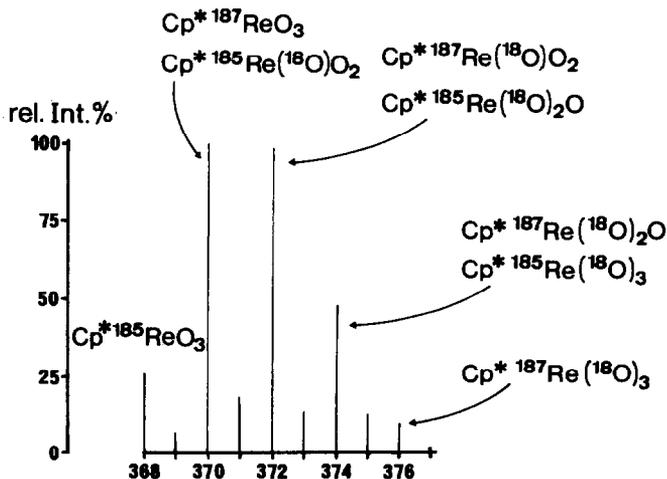


Fig. 1. Isotopenmuster (Molekül-Ion) des  $^{18}\text{O}$ -markierten Trioxo-Halbsandwich-Komplexes **1** (vgl. Text).

braune, zweikernige  $\text{Re}^{\text{V}}$ -Komplex **2** als Produkt auf, sondern die hellbraune, ebenfalls diamagnetische und ungeladene Komplexverbindung **3**, welche nach Umkristallisation aus Methylchlorid/Diethylether-Gemischen als Solvatkomplex der totalanalytisch ermittelten Summenformel  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{O}_{11}\text{Re}_4$  isoliert wird. Unter Berücksichtigung des im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum intensitätsrichtig aufgefundenen Solvat-Moleküls Methylchlorid sowie des FD-Massenspektrums weist das solvatfreie Komplexmolekül die vierkernige Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{11}\text{Re}_4$  auf ( $m/e = 1186$ ,  $^{185}\text{Re}$ ). Dies bedeutet, dass das vierkernige Molekül nur zwei Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden enthält und somit die Hälfte des einkernigen Startmaterials **1** auf dem Weg zur mehrkernigen Komplexverbindung **3** den organischen Liganden verloren hat; vergleicht man die Zusammensetzungen der Komplexe **2** und **3** miteinander ( $\text{Re}/\text{C}_5\text{Me}_5 = 1/1$  bzw.  $2/1$ ), so kann nur der bei der Synthese von **3** anwesende Luftsauerstoff für die teilweise Abspaltung des  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden verantwortlich sein. Mechanistische Einzelheiten dieser überraschenden Reaktionsfolge sind einer späteren Aufklärung vorbehalten.

Im Komplex **3** sind nach Ausweis des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums die beiden Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden nicht mehr wie bei **2** chemisch äquivalent ( $\delta(\text{CH}_3)$  1.93, 2.21 ppm;  $\text{CDCl}_3$ ). Hatten bereits die Infrarot-Spektren mit ihrem komplizierten Habitus im Bereich der  $\text{ReO}$ -Valenzschwingungen auf eine komplexere Molekülstruktur hingewiesen, so überraschte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse mit der in Fig. 2 wiedergegebenen  $\text{C}_s$ -symmetrischen Molekülstruktur, die in Abschnitt B ausführlich beschrieben ist. Aus präparativer Sicht mag an dieser Stelle der Hinweis genügen, dass sich diese Verbindung vom einfacher gebauten zweikernigen  $\text{Re}^{\text{V}}$ -Komplex **2** lediglich dadurch unterscheidet, dass einer der beiden terminalen Oxo-Liganden durch den elektronisch äquivalenten Satz von zwei sauerstoffkoordinierten Perrhenat-Gruppen ersetzt ist; letztere sind über gewinkelte Oxo-Brücken an ein- und dasselbe Metallatom gebunden.

#### *Reduktive Trimerisierung*

Versetzt man eine Lösung von **1** in luftgesättigtem (!) Tetrahydrofuran mit überschüssigem Triphenylphosphan, so tritt eine allmähliche Farbvertiefung von gelb nach braun ein, bis nach ca. 20 min blaugrüne Kristalle einer neuen, oxidationsbeständigen Komplexverbindung auszufallen beginnen (Schema 1). Dass es sich hierbei um eine salzartige Verbindung handeln musste, ging aus der in verdünnter Nitromethan-Lösung zu  $\Lambda$   $134 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) ermittelten Äquivalentleitfähigkeit hervor wie sie für vollständig dissoziierte 2:1-Elektrolyte charakteristisch ist. Der in 70–90% Reinausbeute isolierbare Komplex **4** ist diamagnetisch und weist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) nur ein scharfes Methyl-Signal bei  $\delta$  2.22 ppm auf; auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ) ist nur der einfache Signalsatz chemisch äquivalenter  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden beobachtbar ( $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$  118.75,  $\delta(\text{CH}_3)$  11.18 ppm). Da sich aus einer Totalanalyse die Summenformel  $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{O}_{14}\text{Re}_5$  ergab und im FD-Massenspektrum reproduzierbar das intensitätsrichtige Signalmuster für die dreikernige Cluster-Spezies  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3\text{O}_6$  auftrat ( $m/z = 1056$ ,  $^{185}\text{Re}$ ), lag der Verdacht nahe, dass letztere als Dikation vorliegt, dem zwei isolierte Perrhenat-Gruppen als Anionen gegenüberstehen. Erhärtert wurde diese Vermutung durch eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall der Zusammensetzung  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3\text{O}_{14} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , der durch Umkristallisation des Rohproduktes aus Methylchlorid/Tetrahydrofuran gewonnen werden konnte (Fig. 4–6, Abschnitt B).



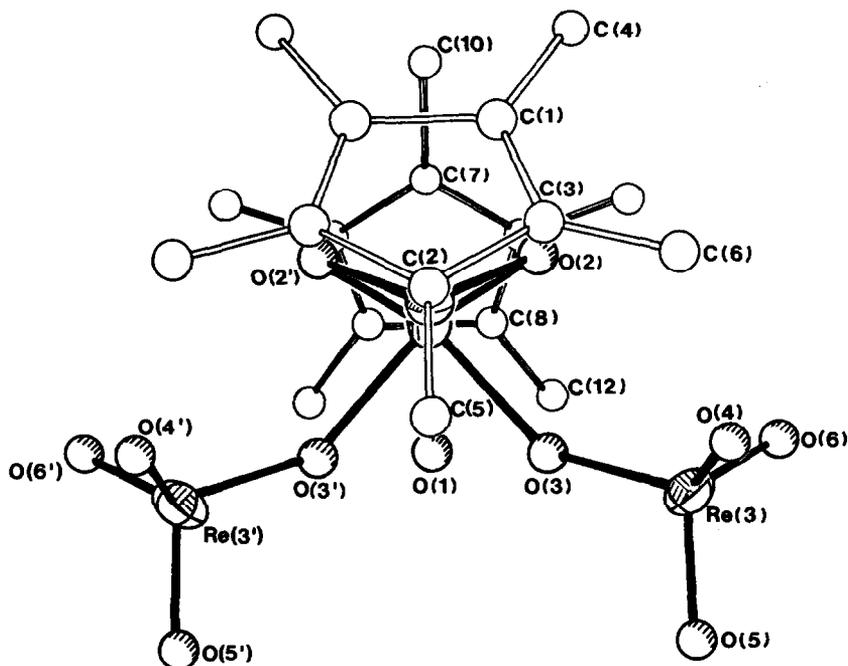


Fig. 3. Eine perspektivische Projektion der Struktur von 3 entlang der Spiegelebene des Moleküls lässt die gefaltete  $\text{Re}_2\text{O}_2$ -Gerüstgeometrie sowie die über gewinkelte Oxo-Brücken koordinierten Perrhenat-Gruppen besonders gut erkennen.

Die Metallatome der  $\text{Re}_2\text{O}_2$ -Teilstruktur befinden sich formal in derselben Oxidationsstufe (+5), tragen aber unterschiedliche Ligandsätze:

(1) Als Zentrum eines verzerrten Gerüsttetraeders ist  $\text{Re}(1)$  an die beiden Oxo-Brücken  $\text{O}(2)$  und  $\text{O}(2')$ , an den terminalen Oxo-Liganden  $\text{O}(1)$  sowie an eine Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppe koordiniert [ $\text{C}(1 \dots 6)$ ]. Die Winkelsumme der  $\text{ReO}_3$ -Pyramide beträgt  $307^\circ$ . Erwartungsgemäss unterscheiden sich die Bindungsabstände zwischen dem Metallatom und den endständigen bzw. brückengebundenen Oxo-Liganden: Der zu  $172(1)$  pm ermittelte  $\text{Re}(1)\text{-O}(1)$ -Abstand erscheint als typische Doppelbindung wie man sie in einer Vielzahl anderer Oxorhenium-Strukturen wiederfindet [4,7,10–17]; im Vergleich hierzu sind die  $\text{Re}(1)\text{-O}(2)$ - und  $\text{Re}(1)\text{-O}(2')$ -Abstände als notwendige Konsequenz einer gewinkelten Oxo-verbrückung um  $17$  pm aufgeweitet und fallen mit  $189(1)$  pm in den Bereich verkürzter Einfachbindungen (Tab. 2).

(2) Das Metallatom  $\text{Re}(2)$  ist in erster Näherung tetragonal-pyramidal konfiguriert, wenn man dem  $\pi$ -gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden die Spitze und den vier Sauerstoffatomen  $\text{O}(2)$ ,  $\text{O}(2')$ ,  $\text{O}(3)$  und  $\text{O}(3')$  die Basisfläche dieses Strukturpolyeders zuweist. Die Winkelsumme der  $\text{ReO}_4$ -Pyramide ergibt sich zu  $319^\circ$ , wobei die durch  $\text{Re}(2)$ ,  $\text{O}(2)$ ,  $\text{O}(2')$  sowie  $\text{Re}(2)$ ,  $\text{O}(3)$ ,  $\text{O}(3')$  definierten Ebenen einen Winkel von  $118^\circ$  einschliessen (Ebenenpaar G/H; Tab. 2). Die beiden Perrhenat-Liganden sind über jeweils ein Sauerstoffatom kovalent und unsymmetrisch ( $177(1)$  bzw.  $210(1)$  pm) sowie gewinkelt ( $143.1(5)^\circ$ ) and das  $\text{Re}^{\text{V}}$ -Atom gebunden. Auch hier findet man für das verbrückende Sauerstoffatom  $\text{O}(3)$  einen grösseren Abstand zum Metall als für die endständigen Oxo-Liganden  $\text{O}(1)$ ,  $\text{O}(4)$ ,

O(5) und O(6) [Re(2)–O(3) 210(1), Re(3)–O(3) 177(1), Re(3)–O(4...6) 170–173 pm; Tab. 2]. Die Metallfixierung der  $\text{ReO}_4$ -Gruppen zieht eine Geometrieverzerrung vom Tetraeder (isolierte Perrhenat-Ionen [16]) zur trigonalen Pyramide nach sich, ohne dass es dadurch zu einer auffälligen Veränderung der Tetraederwinkel kommt ( $\pm 3^\circ$ ; Tab. 2). Analoge Effekte treten in der Kristallstruktur von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  und  $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zutage [13].

Eine Projektionszeichnung (Fig. 3) unterstreicht die kristallographisch bedingte Spiegelbild-Symmetrie des Moleküls, wobei die Spiegelebene durch die Atome Re(1), Re(2), O(1), C(2), C(5), C(7) und C(10) definiert ist. Hieraus folgt, dass die beiden planaren, zentrisch gebundenen, einen Diederwinkel von  $125^\circ$  einschliessenden  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden senkrecht zu dieser Ebene orientiert sind.

Auffällig erscheint der mit 265.1(1) pm vergleichsweise kurze Re(1)–Re(2)-Abstand: Bei Berücksichtigung des häufig praktizierten Edelgasformalismus widerspricht er der vorausgesagten Doppelbindung zwischen den  $d^2$ -konfigurierten Metallatomen nicht, kann aber ihr Vorliegen auch nicht unmittelbar beweisen [7–9]. Nach einer kürzlich erstellten Übersicht fallen *ReRe*-Doppelbindungen in den Abstandsbereich 238–265 pm und sind dabei meist kürzer als 260 pm [4]. Andererseits können sich diesem Bereich in Ausnahmefällen auch *ReRe*-Einfachbindungen nähern [11].

#### Molekül- und Kristallstruktur des salzartigen Komplexes $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3\text{O}_{14} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4)

Dieser Komplex ist ionisch aufgebaut und treffender als  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3\text{O}_6]^{2+} (\text{ReO}_4^-)_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu formulieren. Die Struktur des dreikernigen Dikations besteht aus drei chemisch und kristallographisch äquivalenten  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2$ -Baugruppen, die miteinander über gewinkelte, symmetrische Oxo-Brücken derart verknüpft sind, dass ein leeres,  $D_{3h}$ -symmetrisches trigonales Trigonprisma entsteht

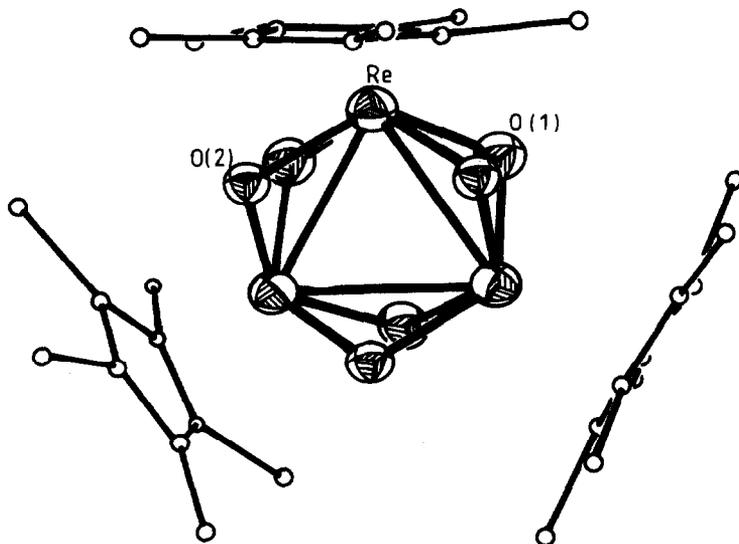


Fig. 4. Struktur des  $\text{C}_3$ -symmetrischen Cluster-Ions  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3(\mu\text{-O})_6]^{2+}$  im ionischen Komplex 4. Die beiden fehlgeordneten Perrhenat-Gegenionen sowie das Solvensmolekül Methylenechlorid weisen untereinander sowie mit dem Kation keine bindenden intermolekularen Wechselwirkungen auf.



TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN ( $\times 10^4$ ) UND TEMPERATURFAKTOREN  $U_{\text{equiv}}$  ( $\times 10^3$ ) DES VIERKERNIGEN  $\text{Re}^{\text{V}}/\text{Re}^{\text{VII}}$ -KOMPLEXES  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_4\text{O}_{11}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{equiv}}^a$
Re(1)	6858(1)	1/4	932(1)	25(1)
Re(2)	4887(1)	1/4	1093(1)	26(1)
Re(3)	434(1)	5519(1)	2554(1)	39(1)
O(1)	7098(11)	1/4	2045(9)	45(6)
O(2)	5884(8)	3332(6)	560(6)	33(3)
O(3)	4956(8)	3419(7)	2137(6)	43(4)
O(4)	5508(9)	4515(10)	3572(6)	80(6)
O(5)	6592(9)	4681(8)	2000(7)	77(5)
O(6)	4657(9)	5309(8)	2066(8)	74(5)
C(1)	7723(9)	1992(9)	-339(9)	31(5)
C(2)	8594(15)	1/4	855(14)	45(9)
C(3)	8232(11)	1712(11)	410(9)	33(5)
C(4)	7228(10)	1432(9)	-1051(9)	34(5)
C(5)	9254(20)	1/4	1712(14)	59(10)
C(6)	8469(12)	792(11)	665(10)	48(6)
C(7)	4085(15)	1/4	-162(12)	24(6)
C(8)	3209(11)	1979(11)	1069(11)	52(6)
C(9)	3777(11)	1693(12)	323(10)	38(5)
C(10)	4599(16)	1/4	-1101(14)	43(8)
C(11)	3895(14)	761(11)	33(11)	58(7)
C(12)	2690(13)	1400(12)	1734(11)	61(7)
Cl(1)	1624(9)	3315(9)	9107(9)	125(6)
Cl(2)	982(12)	3337(10)	9839(9)	131(7)
C(13)	682(19)	1/4	9153(23)	101(16)

<sup>a</sup>  $U_{\text{equiv}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten  $U$ -Matrix ( $\tilde{U}_{\text{equiv}} = \frac{1}{3}\tilde{U}$ ).

3 ergeben jeweils vier Sauerstoffatome mit einer Winkelsumme von  $320.1^\circ$  den basalen Ligandsatz. Die Winkel an den Oxo-Brücken betragen im Mittel  $89.3^\circ$ , und die Bindungsabstände zwischen den Rhenium- und den Sauerstoffatomen fallen mit 193–198 pm wiederum in den für solche Strukturelemente literaturbekannten Bereich [4,10,11,13].

Hinsichtlich ihrer Bindungsordnung noch nicht schlüssig interpretierbar sind die Metall–Metall-Abstände, die 274.7(2) pm betragen und damit in die Bereiche von Doppelbindungen oder verkürzten Einfachbindungen fallen [4]. Da das Komplexkation  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3(\mu\text{-O})_6]^{2+}$  nur 46 Valenzelektronen zählt und somit eine Elektronenmangelspezies darstellt, verbleiben nach Berücksichtigung der neun Liganden für die  $\text{Re}_3$ -Inselstruktur vier Bindungselektronen, welche rechnerisch die gemittelte  $\text{ReRe}$ -Bindungsordnung  $\frac{2}{3}$  ergeben; die Metallzentren befinden sich in der mittleren Oxidationsstufe  $+5\frac{2}{3}$ . Ob trotz der relativ kurzen Metall–Metall-Abstände eine bindende Wechselwirkung zwischen den Metallatomen überhaupt vorliegt, wird anhand einer MO-Rechnung derzeit geprüft [18].

### Schlussfolgerung

Mit den in Schema 1 zusammengefassten Reaktionen haben wir erstmals die Eignung der Lewis-Base Triphenylphosphan zur übersichtlichen Desoxygenierung

(Fortsetzung s.S. 341)

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN UND -WINKEL SOWIE AUSGLEICHSEBENEN MIT INTERPLANARWINKEL DES VIERKERNIGEN  $\text{Re}^{\text{V}}/\text{Re}^{\text{VII}}$ -KOMPLEXES 3

A. Bindungslängen (pm)

Re(1)–Re(2)	265.1(1)	Re(1)–C(1)	237(1)
Re(1)–O(1)	172(1)	Re(1)–C(1')	237(1)
Re(1)–O(2)	189(1)	Re(1)–C(2)	233(1)
Re(1)–O(2')	189(1)	Re(1)–C(3)	232(1)
Re(2)–O(2)	199(1)	Re(1)–C(3')	232(1)
Re(2)–O(2')	199(1)		
Re(2)–O(3)	210(1)	Re(2)–C(7)	219(2)
Re(3)–O(3)	177(1)	Re(2)–C(8)	238(1)
Re(3)–O(4)	171(1)	Re(2)–C(8')	238(1)
Re(3)–O(5)	172(1)	Re(2)–C(9)	224(2)
Re(3)–O(6)	171(1)	Re(2)–C(9')	224(2)

B. Bindungswinkel (grad)

Re(1)–O(2)–Re(2)	86.2(4)	O(3)–Re(3)–O(5)	112.2(5)
Re(1)–O(2')–Re(2)	86.2(4)	O(3)–Re(3)–O(6)	109.6(5)
Re(2)–O(3)–Re(3)	143.1(5)	O(3)–Re(3)–O(4)	108.1(6)
Re(2)–Re(1)–O(1)	95.5(5)	O(4)–Re(3)–O(5)	109.6(6)
Re(2)–Re(1)–O(2)	48.6(3)	O(5)–Re(3)–O(6)	106.9(6)
Re(2)–Re(1)–O(2')	48.6(3)	O(2)–Re(2)–O(3)	82.5(4)
O(1)–Re(1)–O(2)	115.0(4)	O(2)–Re(2)–O(2')	77.0(6)
Re(1)–Re(2)–O(2)	45.2(3)	O(3)–Re(2)–O(2')	133.1(4)
Re(1)–Re(2)–O(3)	91.5(3)		

C. Beste Ebenen

Ebene A:	C(1)	C(2)	C(3)	C(1')	C(3') <sup>a</sup>
B:	C(7)	C(8)	C(9)	C(8')	C(9') <sup>b</sup>
C:	Re(1)	Re(2)	O(2)		
D:	Re(1)	Re(2)	O(2')		
E:	Re(1)	Re(2)	O(1)		
F:	Re(1)	O(2')	O(2)		
G:	Re(2)	O(2)	O(2')		
H:	Re(2)	O(3)	O(3')		

D. Interplanarwinkel (grad)

	B	C	D	E	F	G	H
A	65	113	113	90	34	91	29
B		57	57	90	99	26	36
C			58	61	140	38	88
D				119	140	38	88
E					90	90	90
F						125	63
G							62

<sup>a</sup> Abstand zwischen Ebene A und Re(1): 200 pm. <sup>b</sup> Abstand zwischen Ebene B und Re(2): 190 pm.

TABELLE 3  
 ATOMKOORDINATEN ( $\times 10^4$ ) DES IONISCHEN CLUSTER-KOMPLEXES 4

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Re	0.0419(1)	0.4127(1)	0.9782(1)
Re(2)	0.3273(1)	0.3273(1)	0.3273(1)
Re(3)	0.6802(1)	0.6802(1)	0.6802(1)
O(1)	0.4207(13)	0.0985(13)	0.0306(15)
O(2)	0.1125(11)	0.5036(11)	0.0147(12)
O(31)	0.7378(19)	0.7378(19)	0.7378(19)
O(32)	0.5810(24)	0.6606(24)	0.7197(21)
C(1)	0.0424(20)	0.2779(19)	0.9197(22)
C(2)	0.0886(21)	0.3325(21)	0.8693(20)
C(3)	0.0703(26)	0.2760(23)	1.0022(28)
C(4)	0.1463(18)	0.3272(20)	0.9940(20)
C(5)	0.1549(25)	0.3596(24)	0.9251(26)
C(11)	-0.0524(22)	0.2410(21)	0.8958(22)
C(21)	0.0793(23)	0.3590(22)	0.7754(21)
C(31)	0.0418(25)	0.2248(24)	1.0796(27)
C(41)	0.2149(24)	0.3353(27)	1.0670(26)
C(51)	0.2342(22)	0.4121(23)	0.8888(22)
O(21)	0.2699(26)	0.3472(30)	0.4112(29)
O(22)	0.2733(34)	0.2733(34)	0.2733(34)
C(91)	-0.062(5)	-0.008(3)	0.903(4)
C(92)	0.027(3)	0.009(3)	0.933(3)

TABELLE 4  
 AUSGEWÄHLTE BINDUNGSPARAMETER DES IONISCHEN CLUSTER-KOMPLEXES 4

A. Bindungslängen (pm)

Re-Re(a,b)	274.7(2)	Re(2)-O(21)	167(4)
Re-O(1)	195(2)	Re(2)-O(21a)	167(5)
Re-O(1a)	197(2)	Re(2)-O(21b)	167(5)
		Re(2)-O(22)	151(8)
Re-O(2)	195(2)		
Re-O(2a)	198(2)	Re(3)-O(31)	161(5)
		Re(3)-O(32)	175(4)
Re-C(1)	237(3)	Re(3)-O(32a)	175(4)
Re-C(2)	231(3)	Re(3)-O(32b)	175(4)
Re-C(3)	229(4)		
Re-C(4)	219(3)		
Re-C(5)	219(4)		

B. Bindungswinkel (grad)

Re(a)-Re-Re(b)	60.0(1)	Re(a)-Re-O(1a)	90.2(8)
Re(a)-Re-O(2a)	45.1(5)	Re(b)-Re-O(1a)	89.9(8)
Re(b)-Re-O(1a)	45.7(6)	O(1a)-Re-O(2a)	132(2)
O(1a)-Re-O(2)	73(1)	O(1a)-Re-O(2)	132(2)
O(21)-Re(2)-O(21a)	114(4)	O(21)-Re(2)-O(21b)	114(4)
O(21a)-Re(2)-O(22)	105(5)	O(21b)-Re(2)-O(22)	105(5)
O(31)-Re(3)-O(32)	115(4)	O(31)-Re(3)-O(32a)	115(4)
O(32)-Re(3)-O(32b)	103(3)	O(32)-Re(3)-O(32b)	103(3)
Re(a)-O(1)-Re(a)	88.9(1)		
Re-O(2)-Re(a)	89.0(1)		

TABELLE 5

## KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN DER RHENIUM-KOMPLEXE 3 UND 4

	Verb. 3	Verb. 4
Summenformel	$C_{20}H_{30}O_{11}Re_4 \cdot CH_2Cl_2$	$C_{30}H_{45}O_{14}Re_5 \cdot 0.5CH_2Cl_2$
Molmasse	1276 a.m.u.	1603 a.m.u.
Kristallgrösse	0.2 mm $\times$ 0.4 mm $\times$ 0.5 mm	0.2 mm $\times$ 0.4 mm $\times$ 0.5 mm
Farbe/Form	rotorange/Blättchen	blauschwarz/Würfel
Kristallsystem	rhombisch	kubisch
Raumgruppe	$D_{2h}^{19}$ - <i>Pcnm</i> (Nr. 62)	$T^4$ - <i>P2<sub>1</sub>3</i>
Gitterdaten	<i>a</i> 1339.2(7) pm <i>b</i> 1490.0(3) pm <i>c</i> 1516.2(5) pm $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	<i>a</i> 1613(1) pm $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	<i>V</i> 3025 $\times 10^6$ pm <sup>3</sup>	<i>V</i> 4197 $\times 10^6$ pm <sup>3</sup>
Z	4	
<i>F</i> (000)	2319	
Lin. Absorpt.koeff.	$\mu$ 16.4 cm <sup>-1</sup>	
Optim. Kristalldicke	<i>t</i> 0.01 cm	
Systemat. Auslöschungen	<i>hkl</i> 0, 0 <i>kl</i>	<i>hkl</i> , <i>h00</i> ( <i>h</i> = 2 <i>n</i> )
Strahlung	Mo- <i>K<math>\alpha</math></i> ( $\lambda$ 71.069 pm)	Mo- <i>K<math>\alpha</math></i> ( $\lambda$ 71.069 pm)
Messbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$
Reflexzahl	2764 (vermessen), 2084 (unabhängig, mit $I \geq 2.5\sigma(I)$ )	1776 gemessen, 713 (unabhängig, mit $I \geq 2.5\sigma(I)$ )
<i>R</i> -Werte	<i>R</i> <sub>iso</sub> = 0.074 <i>R</i> <sub>aniso</sub> = 0.044 <sup>a</sup> <i>R</i> <sub>w</sub> = 0.036 <sup>b</sup>	<i>R</i> = 0.050 <i>R</i> <sub>w</sub> = 0.035 <sup>b</sup>

$$^a R_{\text{aniso}} = \sum ||F_0| - F_c|| / \sum |F_0|; \quad ^b R_w = (\sum ||F_0| - F_c|| \cdot \sqrt{\text{wght}}) / \sum |F_0| \sqrt{\text{wght}}, \quad \text{mit wght} = \sigma^2(F) + gF.$$

des Trioxo-Komplexes **1** aufzeigen können. Trotz der in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen sehr unterschiedlichen Produkte ist den neuartigen Zwei- und Mehrkernkomplexen der monomere Strukturbaustein ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{ReO}_2$ ) gemeinsam, der im Zuge einer äquimolaren Desoxygenierung aus **1** (vielleicht intermediär?) entsteht und dann dimerisiert (Komplexe **2** und **3**) oder trimerisiert (Komplex **4**). Noch ungeklärt bleibt die Bildungsweise der in **3** und **4** aufgefundenen Perrhenat-Liganden bzw. -Ionen. Naheliegender erscheint zumindest die Annahme, dass die offensichtlich sehr unbeständige Zwischenstufe ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Re}^{\text{VO}}_2$ ) einer Luftoxidation unter teilweisem Verlust der  $\pi$ -gebundenen Liganden unterliegt und dabei die  $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4$ -Gruppen ergibt. Aggregationsreaktionen der hier vorgestellten Art versprechen den Vorstoss in weitere strukturell neuartige Varietäten der Organorhenium-Chemie und sind daher Gegenstand intensiver Untersuchungen in unserem Laboratorium.

### Experimenteller Teil

Soweit nicht anders vermerkt, wurden alle Arbeiten unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Verwendung absolutierter und stickstoffgesättigter Lösungsmittel durchgeführt (Schlenkrohr-Technik). Der Trioxo-Halbsandwichkomplex **1** wurde nach der literaturbekannten Methode bereitet [2,4] und durch Umkristallisation aus Methylchlorid/Diethylether gereinigt. Triphenylphosphan wurde vor Gebrauch aus einer heiss filtrierte n-Hexan-Lösung umkristallisiert und vakuumgetrocknet.

Die für Markierungsreaktionen eingesetzten Gase  $^{17}\text{O}_2$  und  $^{18}\text{O}_2$  wiesen die Markierungsgrade 10%  $^{17}\text{O}_2$  bzw. 98%  $^{18}\text{O}_2$  auf (Bezugsfirma: Amersham-Buchler Braunschweig); die Gase wurden aus 1 l-lecture bottles entnommen. Zur Aufzeichnung der Spektren wurden die folgenden Geräte verwendet: Perkin-Elmer-Infrarotgitterspektrophotometer 283-B. -  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker WH 270 mit Datensystem Aspekt 2000; die Standardisierung der Spektren erfolgte gegen die Lösungsmittelsignale. MS: Varian MAT CH 5 und Varian MAT CH 7 (EI-Spektren); Varian 311-A (Feld-desorptions-Messungen; Toluol oder Aceton-Lösungen). Mikroanalysen wurden im Mikrolaboratorium der Universität Frankfurt (Prof. Dr. W. Ried), in den Mikroanalytischen Laboratorien, vorm. A. Bernhardt, Gummersbach/Elbach, und in den Analytischen Laboratorien der Firma Hoechst AG, Frankfurt/Main, durchgeführt.

### 1. Bis[( $\mu$ -oxo)oxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium](Re=Re) (2)

Eine Lösung von 400 mg (1.08 mmol) **1** in 60 ml Tetrahydrofuran wird in einem 150 ml-Schlenkrohr unter kräftigem Rühren unter strengem Luftausschluss mit 340 mg (1.3 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Die anfangs gelbe Lösung nimmt binnen 20 h allmählich einen tiefbraunen Farbton an.

Das Lösungsmittel wird dann im Ölpumpenvakuum abgedampft. Der verbleibende Rückstand wird dreimal mit jeweils 2–3 ml kaltem Aceton (ca.  $5^\circ\text{C}$ ) gewaschen und danach im Hochvakuum getrocknet. Kristalline Proben des Produkts **2** erhält man durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Aceton-Gemischen bei  $-30^\circ\text{C}$ . Ausb. 230–290 mg (60–76%). Kristalle von **2** zersetzen sich im Schmelzpunktsröhrchen allmählich ab  $120^\circ\text{C}$ . Die Verbindung ist in Lösung nur unter strengem  $\text{O}_2$ -Ausschluss handhabbar (Glove-Box, max. 5 ppm  $\text{O}_2$ ).

IR ( $\nu(\text{ReO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ; KBr): 930st (terminal), 634st und 614m (Brücke).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , ppm,  $28^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{CH}_3)$  2.03 [s]. EI-MS (70 eV):  $m/e = 352$  als massenhöchster Peak ( $\hat{=}$   $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReO}_2]^+$  bzgl.  $^{185}\text{Re}$ ). FD-MS (Toluol):  $m/e = 704$  (Molekül-Ion, Bezugsisotop  $^{185}\text{Re}$ ).

Auszug aus dem EI-Massenspektrum (Varian MAT CH 5; 70 eV,  $T_Q$  150,  $T_E$   $160^\circ\text{C}$ ; Bezugsisotop  $^{185}\text{Re}$ ):  $m/e = 704$ ,  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4]^+$  (1% rel. Int.);  $m/e = 688$ ,  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_3]^+$  (0.5%);  $m/e = 352$ ,  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2]^+$  (100%);  $m/e = 336$ ,  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}]^+$  (80%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 33.48; H, 4.28; O, 9.21; Re, 52.55; Molmasse 714 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform);  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Re}_2\text{O}_4$  (706.86) ber.: C, 33.98; H, 4.28; O, 9.06; Re, 52.68%.

### 2. $^{17}\text{O}$ - und $^{18}\text{O}$ -Markierung von Trioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium

Zur Synthese von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_{3-n}(\text{*O})_n$  ( $n = 1-3$ ;  $\text{*O} = ^{17}\text{O}$  bzw.  $^{18}\text{O}$ ) werden in einem 20 ml-Schlenkkölbchen 100 mg **2** in 10 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und in einem geschlossenen System unter Vakuum mit  $^{17}\text{O}_2$  bzw.  $^{18}\text{O}_2$  zur Umsetzung gebracht. Bereits nach wenigen Minuten beginnt sich die anfangs tiefbraune Lösung aufzuhellen und nimmt alsbald einen gelben Farbton an. Nach 12 h dampft man im Vakuum ein und kristallisiert den reingelben Rückstand aus Methylenchlorid/Diethylether (1 + 2 Vol.-Teile) um. Die Reinausbeuten der markierten Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_{3-n}(\text{*O})_n$  sind nahezu quantitativ.

### 3. Darstellung des vierkernigen $\text{Re}^V/\text{Re}^{VI}$ -Komplexes **3**

Diese Verbindung bildet sich unter den für die Synthese von **2** angegebenen

Bedingungen, wenn nach der Zugabe von Triphenylphosphan der Stopfen des Schlenkrohrs (15 × 4 cm) einige Sekunden abgenommen wird, um den Zutritt von wenig (!) Luft zur Reaktionslösung zu ermöglichen. Bei gleicher Aufarbeitung wie unter 1. erhält man ein hellbraunes Produkt, das aus Methylenchlorid/Diethylether-Gemischen bei -35°C umkristallisiert wird. Ausb. 30–60% (Methylenchlorid-Solvat). Die Substanz zersetzt sich ohne zu schmelzen bei Temperaturen oberhalb von ca. 230°C.

IR ( $\nu(\text{ReO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ; KBr): 973m, 934sst (br), 899st, 855m (Sch), 827st (br), 729m, 700ss, 688s-m.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm, 28°C):  $\delta(\text{CH}_3)$  1.93 und 2.21 [2xs, 2x15H],  $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  5.32 [s,2H]. FD-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/e = 1186$  (Molekül-Ion, Bezugsisotop  $^{185}\text{Re}$ ).

Elementaranalyse: Gef.: C, 19.66; H, 2.51; O, 13.62; Re, 58.50; Molmasse 1180 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform);  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_{11}\text{Re}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1276.19) ber.: C, 19.76; H, 2.53; O, 13.79; Re, 58.36%.

#### 4. *Cyclotris[di- $\mu$ -oxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium]-bisperhenat (4)*

Eine Lösung von 400 mg (1.08 mmol) **1** in 40 ml Tetrahydrofuran wird mit 660 mg (2.5 mmol) Triphenylphosphan versetzt und an Luft (!) gerührt. Nach wenigen Minuten beginnt eine Dunkelfärbung der anfangs gelben Lösung, und nach 10–20 min beginnen kleine türkisfarbene Kristalle auszufallen. Man rührt noch weitere 5 h und filtriert dann über eine D3-Fritte. Der mikrokristalline Rückstand wird zweimal mit jeweils 5 ml Tetrahydrofuran gewaschen, im Vakuum getrocknet und anschließend aus Methylenchlorid/Tetrahydrofuran bei -35°C umkristallisiert. Ausb. 70–90%. Kristalline Proben erscheinen dunkelblau und zersetzen sich ohne zu schmelzen bei Temperaturen oberhalb von 240°C.

IR ( $\nu(\text{Re}=\text{O})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 911sst ( $\text{ReO}_4^-$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm, 23°C):  $\delta(\text{CH}_3)$  2.22 [s]. MS (FD-Spektrum, Aceton):  $m/e = 1056$  ( $\text{Cp}_3^*\text{Re}_3\text{O}_6^+$ ,  $^{185}\text{Re}$ ). Äquivalenleitfähigkeit:  $\Lambda$  134  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $c$   $6 \times 10^{-4} \text{mol l}^{-1}$ , 25°C).

Elementaranalyse: Gef.: C, 22.81; H, 2.71; O, 14.00; Re, 58.00;  $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{O}_{14}\text{Re}_5 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1603.1) ber.: C, 22.85; H, 2.89; O, 13.97; Re, 57.07%.

#### 5. Röntgenstrukturanalysen

(a) *Verbindung 3.* Ein Kristall der Abmessungen  $0.2 \times 0.4 \times 0.5$  mm wurde zunächst mit einer Weissenberg-Kamera vermessen ( $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung). Dabei wurden das orthorhombische Kristallsystem und die ungefähren Gitterkonstanten ermittelt. Die exakte Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte am Vierkreisdiffraktometer Syntex R3 über eine Gittermatrix, berechnet aus den Einstellwinkeln von 25 Reflexen. Die Intensitätsmessung erfolgte durch  $\theta$ - $2\theta$ -Abtastung (Syntex R3, monochromatisierte  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung, 3-Wert-Messung,  $2.5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ ). Nur die Reflexe mit einer Intensität  $I \geq 2.5\sigma(I)$  wurden für die Rechnung herangezogen und mit Gewichtsfaktoren  $w = 1/\sigma^2(F)$  versehen. Es wurden LP-Korrekturen und eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt ( $\psi$ -scans von 5 Reflexen). Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Alle Rechnungen basieren auf dem Programm SHELXTL [19]. Die Atomfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography [20] entnommen. Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form  $T = \exp\{4(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})\}$ .

(b) *Verbindung 4.* Geeignete Einkristalle wurden erhalten, als eine Lösung dieser Verbindung in Methylenchlorid/Tetrahydrofuran erschütterungsfrei an Luft stehen

gelassen wurde, wobei das Lösungsmittelgemisch langsam verdampfte. Nachdem sich eine ausreichende Zahl von Kristallen unter der Lösung abgeschieden hatte, wurde die überstehende Lösung dekantiert; die Trocknung der Kristalle erfolgte im Hochvakuum. Der Einkristall wurde mit einem Syntex-Diffraktometer R3 vermessen; die Strukturermittlung erfolgte mithilfe des Programmsystems STRUCSI.

## Dank

Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung seitens der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemischen Industrie, der Herbert Quandt-Stiftung der VARTA AG, der Degussa AG, der Hoechst Aktiengesellschaft, der Chemischen Werke Hüls AG sowie dem Bundesministerium für Forschung und Technologie. Hierfür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

## Literatur

- 1 W.A. Herrmann, R. Serrano, M.L. Ziegler, H. Pfisterer und B. Nuber, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 50.
- 2 (a) W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 383; (b) Vgl. R. Dagani, *Chem. Eng. News*, 23. Juli 1984, S. 26–28; (c) A.H. Klahn-Oliva und D. Sutton, *Organometallics*, 3 (1984) 1313.
- 3 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.*, (1984) 515.
- 4 W.A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 55.
- 5 W.A. Herrmann und E. Voss, unveröffentlichte Ergebnisse 1984.
- 6 M. Cousins und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. A.* (1964) 1567.
- 7 Zusammenfassende Darstellungen über M–M-Mehrfachbindungen (auch Rhenium-Komplexe): (a) R.A. Walton, *Progr. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 105; (b) F.A. Cotton und M.H. Chisholm, *Chem. Eng. News*, 28.6.1982, S. 40ff.; (c) F.A. Cotton, in B.L. Shapiro (Hrsgb.), *Organometallic Compounds: Synthesis, Structure and Theory*, 1. Band, S. 205ff., Texas A&M Press, College Station/USA, 1983; (d) F.A. Cotton, in M.H. Chisholm (Hrsgb.) *Reactivity of Metal–Metal-Bonds* S. 1ff., ACS Symposium Series, Bd. 155, American Chemical Society, Washington D.C. (USA) 1981; (e) M.H. Chisholm und I.P. Rothwell, *Progr. Inorg. Chem.*, 29 (1982) 1; (f) F.A. Cotton und R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, J. Wiley & Sons, New York, 1982.
- 8 (a) I. Bernal, J.D. Korp, M.G. Reisner und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 321; (b) I. Bernal, M. Creswick und W.A. Herrmann, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1345; (c) H. Vahrenkamp und E. Keller, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1991.
- 9 F.A. Cotton, in M.H. Chisholm (Hrsgb.), *Inorganic Chemistry: Towards the 21st Century*, S. 216f., ACS Symposium Series No. 211, American Chemical Society, Washington, D.C., 1983.
- 10 Übersichtsartikel (Oxo-Komplexe): W.P. Griffith, *Coord. Chem. Rev.*, 5 (1970) 459.
- 11 P.G. Edwards, G. Wilkinson, M.B. Hursthouse und K.M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2467.
- 12 J.F. Lotsplich, A. Javan und A. Engelbrecht, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 633.
- 13 Lineare Oxo-Brücken in  $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : (a) H. Beyer, O. Glemser und B. Krebs, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 286; (b) H. Beyer, O. Glemser, B. Krebs und G. Wagner, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 376 (1970) 87; (c) B. Krebs, A. Müller und H.H. Beyer, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 436.
- 14 J.C. Morrow, *Acta Cryst. [Kopenhagen]*, 15 (1962) 851.
- 15 W.A. Nugent und R.L. Harlow, *Chem. Commun.*, (1979) 1105.
- 16 S. Okrasinski und G. Mitra, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974) 1908.
- 17 (a) T. Lis und B. Jezowska-Trzebiatowska, *Acta Crystallogr.*, 33B (1977) 1248; (b) A.J. Edwards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 582.
- 18 P. Hofmann, Technische Universität München.
- 19 G.M. Sheldrick: *An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structure from Diffraction Data*, Revision 3.0, Göttingen 1981.
- 20 *International Tables for X-Ray Crystallography*, S. 55, 99, 145, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974.