

Preliminary communication

**MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN HAUPTGRUPPENELEMENTEN
UND ÜBERGANGSMETALLEN**

**XXII*. NEUE SYNTHESBAUSTEINE IN DER ORGANORHENIUM-
CHEMIE: SUBSTITUTIONSREAKTIONEN AN
TRIOXO(η^5 -PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL)RHENIUM(VII)**

WOLFGANG A. HERRMANN*, ERDMUTHE VOSS, ULRICH KÜSTHARDT und
EBERHARDT HERDTWECK

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

(Eingegangen den 24. Juli 1985)

Summary

Triphenylphosphane effects partial deoxygenation of trioxo(η^5 -penta-methylcyclopentadienyl)rhenium(VII) (1), yielding the dinuclear derivative [$(\eta^5$ -C₅Me₅)ReO₂]₂ (4), while all oxo groups are readily removed by excess chlorotrimethylsilane, under formation of tetrachloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (20—25%). This water- and air-sensitive compound reacts with hydrogen peroxide to reform 1; and it adds equimolar amounts of trimethylphosphane to give (η^5 -C₅Me₅)ReCl₄(PMe₃) which has slightly distorted octahedral geometry (X-ray structure). A related compound, quantitatively accessible from 4 and hydrochloric acid, does not only add trimethylphosphane but also gives (η^5 -C₅Me₅)ReCl₂(PMe₃)₂. By this method, a Re^{III} species has been obtained from 1.

Trotz seiner hohen thermischen Beständigkeit ist der Re^{VII}-Komplex (η^5 -C₅Me₅)ReO₃ (1) in Gegenwart oxophiler reduzierender Reagenzien ausgesprochen substitutionslabil [2]. Ein typisches Beispiel hierfür ist die kürzlich beschriebene Umsetzung mit Triphenylphosphan, aus welcher übersichtlich der zweikernige Re^V-Komplex 4 resultiert, der seinerseits ein wertvolles reaktives Zwischenprodukt für die Synthese funktionalisierter Derivate darstellt [2b—2e]. Seine Zusammensetzung zeigt, dass die Desoxygenierung der

*XXI. Mittell. vgl. Ref. 1.

TABELLE 1

CHARAKTERISIERUNG DER NEUEN RHENIUM-KOMPLEXE 2, 3, 5 UND 6^a**2: Tetrachloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)**

Violette, metallglänzende Mikrokristalle, Zers. ab 175°C, die rasch zu (η^5 -C₅Me₅)ReOCl₃ [2] hydrolysieren. IR (cm⁻¹, KBr): 3000 ss, 2970 ss, 2910 ss, 1475 st, 1424 m, 1370 sst, 1000 st, 320 st-st. ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂, 0°C): δ (CH₃) 2.22 [3]. FD-MS (in CH₂Cl₂): *m/e* 462 (Molekül-Ion). Elementaranalyse: Gef.: C, 26.08; H, 3.30, Cl, 29.91, Re, 39.85. C₁₀H₁₅Cl₄Re (463.24) ber.: C, 25.93, H, 3.26, Cl, 30.16, Re, 40.19%.

3: Tetrachloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylphosphan)rhenium(V)

IR (cm⁻¹, KBr): 3010s, 2980s, 2910s, 1495m, 1430m, 1415m, 1365st, 1280st, 1070m, 990st, 960sst, 730st, 672m, 310st, 290st. ¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂, 26°C): δ (C₅Me₅) 1.82 (s, 15H), δ (PMe₃) 1.89 (d, 9H; ²J(P,H) 11 Hz). Elementaranalyse: Gef.: C, 28.67, H, 4.52, Cl, 26.36, Re, 34.27, P, 6.14. C₁₃H₁₄Cl₄PRe (539.31) ber.: C, 28.95; H, 4.49; Cl, 26.29; Re, 34.53; P, 5.74%. EI-MS: *m/e* 538 (Molekül-Ion).

5: Dichloro(oxo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)

Grüne, luftstabile Nadeln (aus Methylenchlorid/Diethylether 50/50), Zers. ab 135°C, gut löslich in Methylenchlorid und Tetrahydrofuran. IR (cm⁻¹, KBr): 2960s, 2920m, 2850s, 1438m, 1372m-st, 1030m, 1020m, 964st, 948st, 344m, 328m. ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 26°C): δ (CH₃) 2.33 (s). FD-MS (in CH₂Cl₂): *m/e* 408 (Molekül-Ion). Elementaranalyse: Gef.: C, 29.14, H, 3.67. C₁₀H₁₅Cl₂ORe (408.33) ber.: C, 29.14; H, 3.67%.

6: Dichloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhenium(III)

Orangefarbene, luftbeständige Kristalle, Fp. 198°C (keine Zersetzung). IR (cm⁻¹, KBr): 2967s, 2918m, 2852s, 1655m, 1458m, 1425s, 1376s, 1285s, 1080sst, 1039st, 957st. ¹H-NMR (90 MHz, Aceton-d₆, 26°C): δ (C₅Me₅) 1.95 (s, 15H), δ (PMe₃) 1.66 (d, 18H; ²J(P,H) 15.4 Hz). MS (Varian MAT CH-7): *m/e* 544 (Molekül-Ion). Elementaranalyse: Gef.: C, 35.50; H, 6.15; Cl, 13.50; Re, 34.30. C₁₆H₂₅Cl₂P₂Re (544.50) ber.: C, 35.29; H, 6.11; Cl, 13.02; Re, 34.20%. Eine Festlegung der Stereochemie (*cis/trans*) ist aufgrund der spektroskopischen Daten nicht möglich (vgl. Schema 1).

^a Massenspektroskopische Angaben beziehen sich auf die Referenzisotope ³⁵Cl und ¹⁸⁷Re.

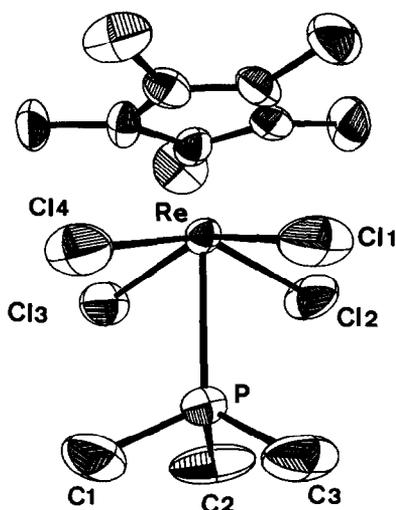


Fig. 1. Molekülstruktur der Re^V-Komplexverbindung (η^5 -C₅Me₅)ReCl₄(PMe₃) im Kristall. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Monoklin (aus Tetrahydrofuran/Methylenchlorid), Raumgruppe P2₁/n. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (grad): Re—Cl(1) 238.4(4), Re—Cl(2) 239.4(4), Re—Cl(3) 243.6(3), Re—Cl(4), 240.6(4), Re—P 260.7(3); Cl(1)—Re—Cl(2) 85.9(1), Cl(1)—Re—Cl(3) 150.0(1), Cl(1)—Re—P 78.6(1), Cl(2)—Re—P 72.7(1). Weitere Informationen zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Analoge Addukte beabsichtigten wir auch ausgehend vom einkernigen Dichloro-Komplex 5 herzustellen, nachdem wir für diesen eine in quantitativer Ausbeute verlaufende Synthese nach Schema 1 gefunden hatten, die in der Behandlung von 4 mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran-Lösung bei Raumtemperatur besteht (Tab. 1). Überraschenderweise bewirkt die Zugabe von Trimethylphosphan zu Methylenechlorid-Lösungen von 5 abermals Desoxygenierung, in deren Verlauf der sauerstofffreie Komplex der Formel $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ (6) quantitativ entsteht; mit dieser Verbindung konnten wir erstmals in der Chemie der Stammverbindung 1 ein Re^{III} -Derivat (d^4 -Konfiguration) erreichen.

Dank. Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung seitens der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemischen Industrie, der Chemischen Werke Hüls AG, der Hoechst Aktiengesellschaft, der Hermann Schlosser-Stiftung der Degussa AG (Stipendium U.K.) sowie des Bundesministeriums für Forschung und Technologie, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, U. Küsthardt und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) C33.
- 2 (a) W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 23 (1984) 383; vgl. auch: A.H. Klahn-Oliva und D. Sutton, *Organometallics*, 3 (1984) 1313, sowie: R. Dagani, *Chem. Eng. News*, 23. Juli 1984, S. 26–28; (b) W.A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 55; (c) W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M.L. Ziegler, E. Guggolz und Th. Zahn, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 498; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 23 (1984) 515; (d) W.A. Herrmann, R. Serrano, M.L. Ziegler, H. Pfisterer und B. Nuber, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 50; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 24 (1985) 50; (e) W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, E. Guggolz, B. Nuber und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 329.
- 3 R.C. Murray, L. Blum, A.H. Llu und R.R. Schrock, *Organometallics*, 4 (1985) 953.