

ZUFALLSENTDECKUNG AM BEISPIEL RHENIUM: OXO-KOMPLEXE IN HOHEN UND NIEDRIGEN OXIDATIONSTUFEN

WOLFGANG A. HERRMANN

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching ü. München (Deutschland)

(Eingegangen den 12. August 1985)

Inhalt

Einleitung	111
Ricardo Serrano und sein Oxo-Komplex	113
I. d^6 -Re ^I und d^0 -Re ^{VII} : Photoelektronenspektroskopischer Vergleich	114
II. Die H ₂ O ₂ -Oxidation des Halbsandwich-Komplexes (η^5 -C ₅ Me ₅)Re(CO) ₃ als ergebnisreiches Syntheseverfahren für den Trioxo-Komplex	114
Zur Bildungsweise des Trioxo-Komplexes	116
I. Der Re ^{II} -Komplex (μ -O)[(η^5 -C ₅ Me ₅)Re(CO) ₂] ₂	116
II. Der Re ^{II} /Re ^{IV} -Komplex (η^5 -C ₅ Me ₅) ₂ Re ₂ (CO) ₂ O ₂	118
Überraschende und vielseitige Chemie	119
I. Cycloaddition am intakten ReO ₃ -Fragment	119
II. Reduktive Alkylierung	120
III. Phosphan-induzierte Desoxygenierungsprozesse	121
(1) Reduktive Dimerisierung	121
(2) Reduktive Trimerisierung	124
IV. Die reaktive Schlüsselverbindung (η^5 -C ₅ Me ₅) ₂ Re ₂ O ₄ : Neuer Start zu Re ^V -Verbindungen durch Spaltung der Re ₂ O ₂ -Brückenstruktur	127
(1) Spaltung der Oxo-Brücken durch Diphenylketen: Ein ReO ₂ C-Metallacyclus	128
(2) Spaltung der Oxo-Brücken durch <i>o</i> -Chinone: ReO ₃ - und ReO ₄ -Komplexe	128
(3) Spaltung der Oxo-Brücken durch Halogenwasserstoffsäuren	129
V. Erschöpfende Desoxygenierung	130
VI. Desoxygenierung und Enthaloxygenierung von Re ^V (=O)X ₂ -Fragmenten	132
VII. Reduktive Carbonylierung	133
Verwandte Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Komplexe	133
Ausblick und Zukunftspläne	134
Dank	134
Literatur	135

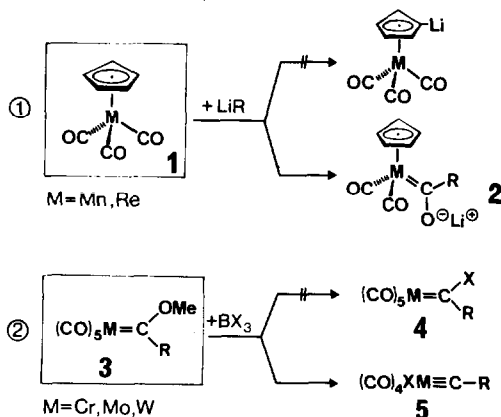
Einleitung

Ohne die Kunst des glücklichen Zufalls ist das intellektuelle Handwerk Chemie noch nie ausgekommen. Für die metallorganische Chemie trifft dies nicht minder, sondern eher in verstärktem Masse zu. Synthesepianerische Konzepte konnten sich erst entwickeln, als ein breiteres Arsenal von Substanzklassen verfügbar war, mit dem man umzugehen lernen musste [1,2]. Wenn auch schon Zeise, Schützenberger, Mond und die Bunsen-Schule [3–5] im vergangenen Jahrhundert und Hieber,

Ziegler, Hein und Reppe [6–9] in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts die Grundsteine gelegt hatten, so setzte eine stürmische Entwicklung der metallorganischen Chemie erst in den Fünfzigerjahren ein, als man das Ferrocen und das Dibenzolchrom entdeckte und kurz später auch strukturchemisch zu charakterisieren lernte [10–13]. Von diesem Zeitpunkt an erscheint es kaum möglich, eine nur annähernd nachvollziehbare Chronologie der Ereignisse zu erstellen – Planung und Zufall sind nicht mehr auseinanderzuhalten [14].

Unerwartete Entdeckungen von grosser Tragweite haben auch die traditionsreiche Geschichte des Münchner Laboratoriums begleitet und für Abwechslung im harten Laboratoriumsalltag gesorgt. Zwei davon in der jüngeren Generation durfte ich, leider nur als Zaungast, miterleben: Alfred Maasböl sollte als Doktorand von E.O. Fischer das Verhalten von Lithiumalkylen gegenüber Metallcarbonylen untersuchen [15], weil Anton Wirzmüller und Alfred Riedel kurz vorher im gleichen Laboratorium bei der Umsetzung der Mangan- und Rhenium-Halbsandwich-Komplexe vom Typ 1 mit solchen Reagenzien stark gefärbte Verbindungen 2 aufgefunden hatten (Schema 1, oben), deren Strukturaufklärung ihnen damals aber noch nicht gelungen war [16]. So kam es zur Entdeckung der Carben-Komplexe 3, die nicht nur für die metallorganische Chemie eine ungeahnte Bereicherung bedeuten sollten [17,18]. Später hat dann mein Kommilitone Gerhard Kreis nach monatelangen, vergeblichen und entmutigenden Versuchen zur Synthese von Halogencarben-Komplexen 4 das Akrobatstück vom Carben- zum Carbin-Komplex geschafft (3 → 5; Schema 1, unten), erneut eine Landmarke in der metallorganischen Chemie [18,19].

Eindringlich zeigen beide Beispiele, dass hinter dem glücklichen handwerklichen Zufall doch die intellektuelle Absicht steht: Nicht der aromatische Ringligand wurde, wie man erwarten durfte, durch Phenyllithium metalliert, sondern die Carbonylgruppe methyliert (Schema 1, oben); die Hiebersche Basenreaktion siegte, und das Ergebnis war im Nachhinein erklärbar. Der Alkoxy-Substituent der Carben-Komplexe 3 wurde unter der Wirkung der Borhalogenide nicht durch einen Halogen-Substituenten ausgetauscht, sondern als Anion ersatzlos aus dem Molekül entfernt.



① E.O.Fischer, A.Maasböl (1964)

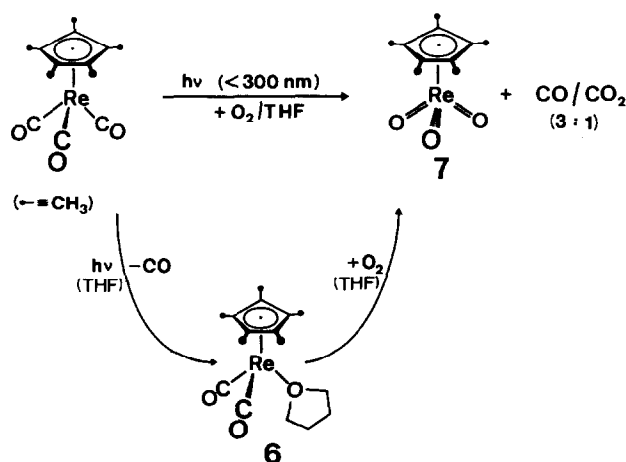
② E.O.Fischer, G.Kreis et al.(1973)

SCHEMA 1. Unerwartete Entdeckungen im Münchner Laboratorium: Carben- und Carbin-Komplexe.

Solche Ereignisse trösten, wenn man selbst zunächst zu stolpern scheint. In diesem Aufsatz will ich nachvollziehen, wie sich aus einem Zufallsereignis eines sorgfältig beobachtenden Mitarbeiters in kurzer Zeit eine ergiebige Chemie entwickelt hat.

Ricardo Serrano und sein Oxo-Komplex

In meiner Frankfurter Zeit schloss sich meiner Arbeitsgruppe der Spanier Dr. Ricardo Serrano aus Madrid an, ein Schüler von P. Royo. Damals suchten wir gerade nach neuen, verallgemeinerungsfähigen Synthesestrategien zu homo- und heterodinuclearen Metall-Metall-Mehrfachbindungen. Dabei gelang Serrano u.a. die Synthese des $Mn\equiv Mn$ -Komplexes $(\eta^5-C_5Me_5)_2Mn_2(\mu-CO)_3$ [20,21] und, nach der Isosterie-Beziehung, seiner heterodinuclearen Varietäten [22,23]. Diese Verbindungen dienten uns bevorzugt zur Synthese von μ -Alkyliden-Komplexen [24]. Die dabei gewonnenen präparativen Erkenntnisse sollten auf die analogen Rhenium-Komplexe übertragen werden. Als Serrano in einem Quarzglas-Schlenkrohr den Halbsandwich-Komplex $(\eta^5-C_5Me_5)Re(CO)_3$ in Tetrahydrofuran-Lösung zur Bewerkstelligung einer CO-Eliminierung bestrahlt und das verdächtig gelbbraune Rohprodukt säulenchromatographisch aufgearbeitet hatte, isolierte er eine zitronengelbe Substanz, die sich in polaren organischen Solventien hervorragend löste und erfreulich luftbeständig war (Schema 2). Die ursprünglich erwarteten CO-Valenzschwingungen zeigte das Infrarot-Spektrum nicht, dafür aber zunächst rätselhafte intensive Banden weitab im langwelligen Bereich (909 und 878 cm^{-1} ; KBr-Pressling). Ein Massenspektrum dieser flüchtigen Substanz erwies rasch, was wir in Händen hatten: Bei einem Molekül-Ion bei $m/e = 370$ (rel. Int. 100%) und intensiven Fragmentensignalen bei 354 und 338 Massenzahlen (^{187}Re) konnte es sich, gestützt auf eine dampfdruckosmometrische Molmassebestimmung, nur um die neuartige einkernige Re^{VII} -Verbindung Trioxo(pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (7) handeln [26a]. Tieftemperatur-Kernresonanzspektren sowie eine Einkristall-



SCHEMA 2. Erschöpfende oxidative Decarbonylierung des Halbsandwich-Komplexes $(\eta^5-C_5Me_5)Re(CO)_3$ durch Licht und Sauerstoff.

Röntgenstrukturanalyse bestätigten diese Vorstellung und wiesen darüber hinaus dem Fünfringliganden eine symmetrische π -Koordination zu [25,26a]. Die Verbindung ist pyramidal aufgebaut mit Doppelbindungen entsprechenden ReO-Abständen um 170 pm [25].

Das Rätsel war geklärt: Durch eine Undichtigkeit des Reaktionsgefäßes versehentlich eingedrungener Luftsauerstoff hatte den primär entstandenen Solvens-Komplex **6** oxidiert – erstes Beispiel einer erschöpfenden oxidativen Decarbonylierung eines Metallcarbonyl-Komplexes durch Licht und Sauerstoff. Die in der Zwischenverbindung **6** noch enthaltenen Kohlenmonoxid-Liganden werden einer gaschromatographischen Studie zufolge teilweise als Kohlendioxid freigesetzt [27]. Bald nach Erscheinen unserer Originalarbeit in der "Angewandten Chemie" [26a,28] wurde die Re^{VII}-Verbindung **7** auch von einer kanadischen Arbeitsgruppe publiziert [29]. "It's also surprising that as good an oxidant as rhenium(VII) must be, it doesn't chew up the organic ligand", kommentieren die "Chemical & Engineering News" unsere Veröffentlichung unter dem 28. Juni 1984 [28a].

I. d^6 -Re^I und d^0 -Re^{VII}: Photoelektronenspektroskopischer Vergleich

Der neuartige Trioxo-Komplex **7** war stöchiometrisch mit tetraedrisch konfigurierten Derivaten CH₃ReO₃ [30] und XReO₃ (X = F, Cl, Br, OSiMe₃; [31,32]) vergleichbar, repräsentierte aber den ersten Halbsandwich-Komplex vom Typ (η^5 -C₅R₅)MO_x und begründete damit eine neue Verbindungsklasse. Bindungstheoretisch ist von Bedeutung, dass das Metallzentrum im Edukt (η^5 -C₅Me₅)Re(CO)₃ in der Oxidationsstufe +1 (d^6 -Re^I) vorliegt, im Oxo-Derivat **7** dagegen erstmals in einem Halbsandwich-Komplex als Re^{VII} mit d^0 -Konfiguration. Dieser enorme Unterschied im d -Elektronenhaushalt ist spektroskopisch dokumentierbar. So erfahren die metallgebundenen C-Atome des Ringliganden im ¹³C-NMR-Spektrum beim Ersatz der Carbonyl- gegen die Oxo-Gruppen eine drastische Entschirmung ($\Delta\delta > 20$) – Ausdruck der stark erniedrigten Ladungsdichten. Noch eindrucksvoller zeigen nach Hans Bock die Photoelektronenspektren den Wechsel der Oxidationsstufe an: Beim d^6 -konfigurierten Carbonyl-Komplex (Fig. 1b) wird die erste Bandengruppe um 8 eV den Ionisierungen von Metall- d -Elektronen, die zweite bei 9.2 eV den nahezu entarteten π -Ionisierungen des Ringliganden zugeordnet [33]. Für den d^0 -konfigurierten Trioxo-Komplex **7** findet man wie erwartet im niederenergetischen Bereich des PE-Spektrums (Fig. 1a) keine Ionisierungsbanden mehr, welche Metall- d -Elektronen zuzuordnen wären [34].

II. Die H₂O₂-Oxidation des Halbsandwich-Komplexes (η^5 -C₅Me₅)Re(CO)₃ als ergiebige Syntheseverfahren für den Trioxo-Komplex

Das von Serrano aufgefundene Darstellungsverfahren des Trioxo-Komplexes (η^5 -C₅Me₅)ReO₃ erwies sich alsbald als mühsam, wenn es darum ging, diese Substanz in grösseren Mengen für Reaktivitätsstudien in die Hände zu bekommen. Es soll hier nicht im einzelnen auf die mühevollen Untersuchungen meiner Mitarbeiterin Erdmuthe Voss eingegangen werden, ein ergiebigeres und auf grössere Ansätze anwendbares Syntheseverfahren zu entwickeln, denn das Endergebnis ist überzeugend genug: Nach Gl. 1 gelingt die bequeme Umwandlung des leicht zugänglichen Tricarbonyl-Komplexes (η^5 -C₅Me₅)Re(CO)₃ in den erwünschten Trioxo-Komplex (η^5 -C₅Me₅)ReO₃ durch Umsetzung mit 30%igem Wasserstoffperoxid (Perhydrol) in einem zweiphasigen Benzol/Wasser-System in der Siedehitze. Die Reaktionszeit

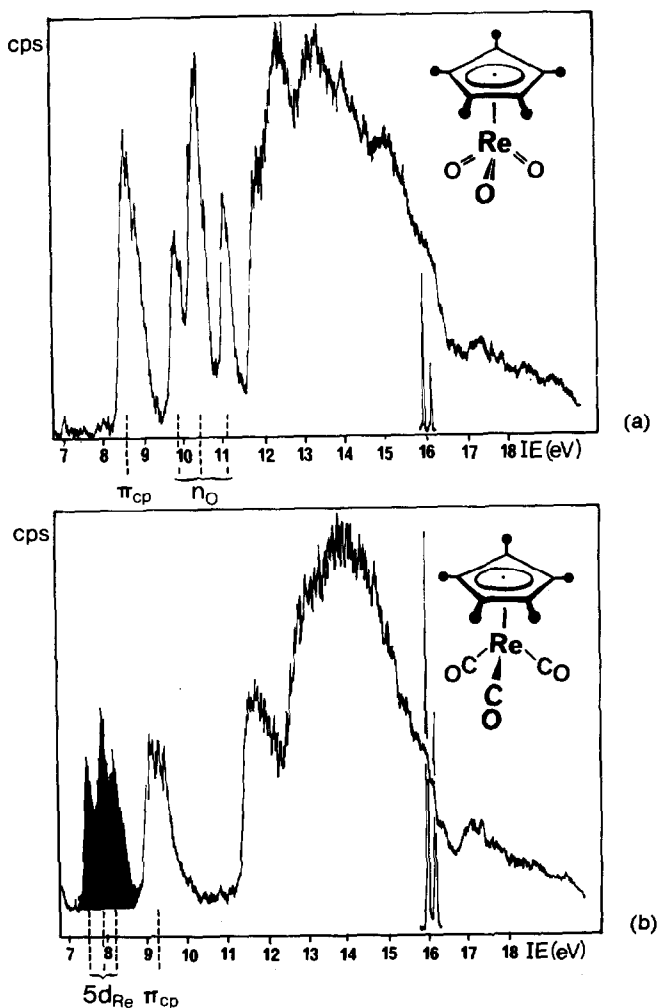
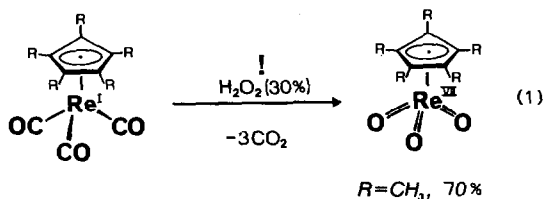
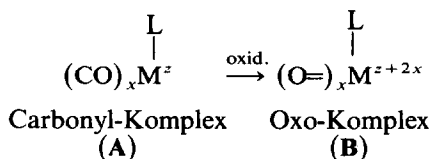


Fig. 1. He(I)-Spektren für (a) Trioxo- und für (b) Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium, aufgenommen mit einem Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 bei 10^{-5} mbar und 50 K (a) bzw. 410 K (b). Eichung mit dem Ar($^2P_{3/2}$)-Peak bei 15.76 eV; zur Zuordnung vgl. Lit. 33,34. Die schwarzflächige Bandengruppe um 8 eV (Fig. 1b) ist der Ionisation der Metall- d -Elektronen zuzuordnen.

richtet sich nach den Ansatzgrößen und beträgt 4–20 h bei Substanzmengen von ca. 5 g. Die denkbar einfache Produktaufarbeitung besteht hier lediglich in der Trocknung der benzolischen Phase und erforderlichenfalls in der nachfolgenden Umkristallisation des Produkts aus *n*-Hexan/Methylenchlorid. Die Reinausbeuten betragen nach Martina Flöel um 70%, wenn in Gegenwart von Schwefelsäure oxidiert wird [26b].



Das hier erstmals übersichtlich gelungene Reaktionsprinzip besteht in der Oxidation eines Carbonyl-Komplexes **A** zum strukturanalogen Oxo-Komplex **B** mit gleicher Zahl (x) an CO- bzw. O-Liganden (Metall-Oxidationsstufe z bzw. $z + 2x$):



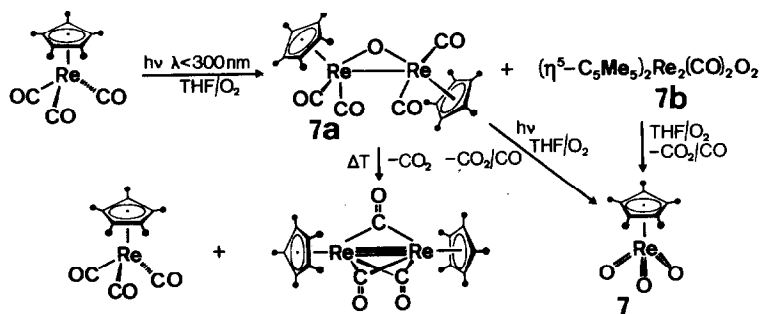
Dieses Syntheseverfahren sind wir derzeit auf andere Metallcarbonyl-Komplexe anzuwenden im Begriffe.

Zur Bildungsweise des neuen Trioxo-Komplexes

Gesicherte Erkenntnisse über die reaktionsmechanistischen Einzelheiten der Bildung des Trioxo-Komplexes **7** liegen bisher nicht vor. Es gilt jedoch als erwiesen, dass die Photogenerierung des Solvenskomplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (**6**) vor dem Angriff von Luftsauerstoff erfolgt. Bei Versuchen zur Ausbeuteoptimierung fanden wir bei kürzerer Bestrahlungsdauer zweikernige Komplexverbindungen auf, die sich oxidativ zum einkernigen Trioxo-Komplex **7** abbauen lassen (Schema 3).

1. Der Re^{II} -Komplex $(\mu\text{-O})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2]_2$

Der Komplex **7a** bildet nach Umkristallisation aus verdünnten Aceton-Lösungen tiefrote, luftbeständige Blättchen. Infrarot- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sichern ihm eine starre Struktur mit chemisch äquivalenten, π -gebundenen C_5Me_5 -Liganden. Die Stereochemie wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erfasst (Fig. 2). Das Molekül besitzt eine C_2 -symmetrische Struktur. Zwei $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2$ -Fragmente sind über eine Metall-Metall-Bindung miteinander verknüpft, die ihrerseits eine symmetrische Verbrückung durch einen Oxo-Liganden erfährt. Bezüglich der Re_2O -Ebene nehmen die beiden zentrisch gebundenen C_5Me_5 -Liganden *trans*-Positionen ein, sind zueinander praktisch parallel angeordnet (Interplanarwinkel 2°) und bilden mit der Dimetallaoxiran-Ebene Winkel um 141° . Die beiden Metallatome besitzen unter Berücksichtigung der sehr unterschiedlichen Bindungspartner eine stark verzerrte quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie.



SCHEMA 3. Produkte der Photolyse von Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(I).

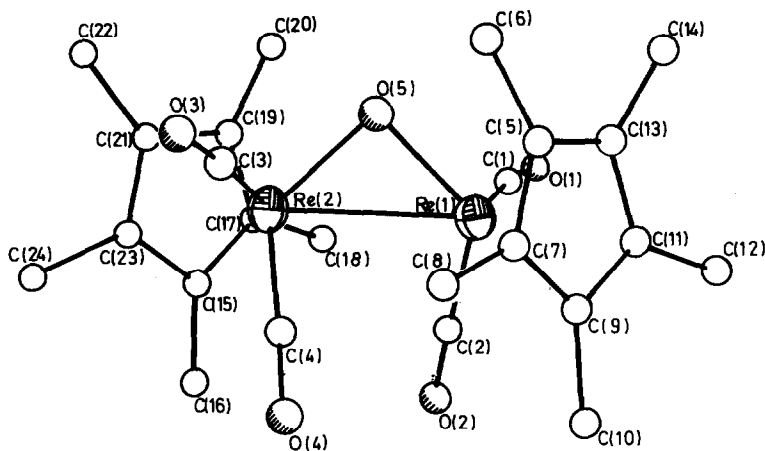


Fig. 2. Molekülstruktur des μ -Oxo-Komplexes 7a im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad): Re(1)–Re(2) 281.7(1), Re(1)–O(5) 197.3(6), Re(2)–O(5) 197.2(8); Re(1)–O(5)–Re(2) 91.1(3).

Unter der Annahme, dass das verbrückende Sauerstoff-Atom wie üblich als Zweielektronen-Ligand fungiert, ist bei Verwendung des Edelgasformalismus eine Metall–Metall-Einfachbindung anzunehmen (Re^{II}). Trotz der hinreichend bekannten Unsicherheiten bei der Klassifizierung von Metall–Metall-Bindungslängen, insbesondere bei ligandverbrückten Zwei- und Mehrkernkomplexen, widerspricht der zu 281.7(1) pm gefundene Abstand zwischen den beiden Rhenium-Atomen einer Einfachbindung nicht. Formale ReRe-Einfachbindungen sind meist länger als 280 pm. Im metallischen Rhenium beträgt der Bindungsabstand 274 pm [35a], während nach Pauling der doppelte Einfachbindungsradius von Rhenium zu 257 pm angesetzt wird [35b]. Cotton gibt für ReRe-Doppelbindungen den Bereich 245–250 pm, für Dreifachbindungen 225–230 pm und für Vierfachbindungen 215–225 pm an [36]. Tabelle 1 zeigt jedoch zusammenfassend, dass die Bindungslängen mit Ausnahme der Derivate mit ReRe-Vierfachbindungen erheblich stärkeren Schwankungen unterliegen, wobei die hydridverbrückten Komplexe stets die obere Grenze für die Metall–Metall-Bindungslängen markieren und die jeweiligen Ab-

TABELLE 1

ReRe-ABSTÄNDE IN ANORGANISCHEN UND METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN (vgl. hierzu Ref. 37)

Art der Bindung (formale Bindungs- ordnung)	ReRe-Bindungs- längen (pm)	Mittelwert ^a (pm)	ReRe-Bindungs- längen, ohne hydridverbrückte Derivate (pm)
Einfachbindungen	256–318	287	256–311
Doppelbindungen	238–290	264	238–265
Dreifachbindungen	222–261	242	222–242
Vierfachbindungen	215–225	220	(-) ^b

^a Mittelwertbildung aus den ReRe-Abständen der bisher bekannten 168 zwei- und mehrkernigen Komplexe [38]. ^b ReRe-Vierfachbindungen mit H-Brücken sind bisher unbekannt [36–38].

standsbereiche um ca. 20 pm erweitern [37]. Ferner bedingen Zahl und Art der Brückenliganden sowie die Elektronenkonfiguration der Metallatome (Oxidationszahl) eine starke Überlappung der Bereiche, womit sich für Organorhenium-Komplexe zusammenfassend das Bild der Tabelle 1 ergibt [36–38]. Demzufolge ist die im μ -Oxo-Komplex **7a** zu 281.7(1) pm gefundene Intermetalldistanz als geringfügig verkürzte Einfachbindung aufzufassen.

II. Der Re^{II} / Re^{IV} -Komplex $(\eta^5-C_5Me_5)_2Re_2(CO)_2O_2$

Als dritte in Substanz isolierbare Organorhenium-Verbindung bildet sich bei der Photolyse von $(\eta^5-C_5Me_5)Re(CO)_3$ die kristalline, grüne, diamagnetische Substanz **7b** der Zusammensetzung $C_{22}H_{30}O_4Re_2$ (Schema 3). Infrarot- und 1H -NMR-Spektren ordnen diesem Komplex eine unsymmetrische Molekülstruktur zu, die durch folgende Bauelemente charakterisiert ist: (a) Eine terminale Carbonyl-Gruppe ist im IR-Spektrum durch eine intensive Bande bei 1878 cm^{-1} (KBr) ausgewiesen. (b) Das Molekül enthält unstrittig einen endständigen Oxo-Liganden, nachgewiesen durch eine IR-Bande mittlerer Intensität bei 924 cm^{-1} . (c) Die zur Vervollständigung der Summenformel noch fehlenden Baugruppen CO sowie O liegen als Brückenliganden vor: Eine mittelstarke, auffällig breite IR-Bande bei 1800 cm^{-1} (KBr) dürfte einer die beiden Metallatome unsymmetrisch verbrückenden Carbonyl-Funktion zuzuordnen sein (semi-bridging); dieser Koordinationstypus zieht in der Regel eine auffällige niederfrequente Verschiebung der entsprechenden CO-Valenzschwingungen nach sich und ist in der Strukturchemie der Metallcarbonyl-Verbindungen nicht ungewöhnlich [39].

Auch für den Sauerstoff-Liganden ist eine Brückenkoordination anzunehmen, obwohl das vorliegende spektroskopische Datenmaterial hierüber schlüssig zu befinden nicht imstande ist. Die Durchführung einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse scheiterte bisher an der Zersetzlichkeit kristalliner Proben unter dem Einfluss der $Mo-K_{\alpha}$ -Röntgenstrahlung.

Der für die Zweikernverbindung **7b** vorgelegte Strukturvorschlag (Fig. 3) ist nicht nur mit Folgereaktionen im Einklang, sondern auch mit einer unabhängigen Synthese: Durch Umsetzung des substitutionslabilen Komplexes $(\eta^5-C_5Me_5)Re(CO)_2$ (THF) (**6**) mit dem einkernigen Oxo-Komplex $(\eta^5-C_5Me_5)ReO_3$ (**7**) in Tetrahydrofuran bildet sich bei Raumtemperatur in ca. 30% Ausbeute das Produkt **7b**. Beim elektronenstoss-induzierten Zerfall des Moleküls im Massenspektrometer werden ausgehend vom Molekül-Ion zunächst konsekutiv die beiden Carbonyl-Gruppen eliminiert. Der Basispeak bei $m/z = 676$ (^{187}Re) verliert dann nacheinander die beiden Oxo-Gruppen.

Die beiden Rhenium-Komplexe **7a** und **7b** sind unter den in Schema 3 angegebenen Bedingungen in das einkernige Trioxo-Derivat **7** überführbar.

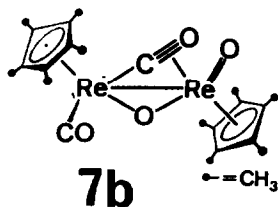


Fig. 3. Strukturvorschlag für das isolierbare Zwischenprodukt **7b**.

Überraschende und vielseitige Chemie

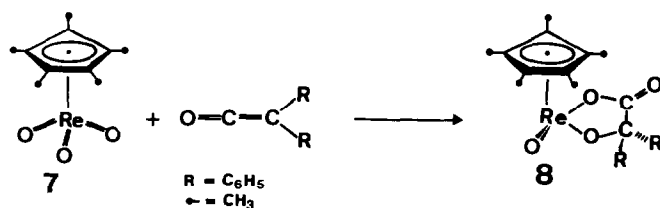
Anfangs nicht zu erwarten, hat der Trioxo-Komplex **7** in der kurzen Zeitspanne seit seiner Entdeckung eine ungewöhnlich reichhaltige Chemie hervorgebracht. Die bisherigen Ergebnisse lassen eine Dominanz von Desoxygenierungsprozessen erkennen, die zu Verbindungen mit ReO_2 - und ReO -Fragmenten führen. Die $(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}$ -Baugruppen bleiben dabei in der Regel erhalten, obwohl wir auch Ausnahmen kennengelernt haben.

1. Cycloaddition am intakten ReO_3 -Fragment

Den bisher einzigen Fall einer Reaktion, in deren Verlauf die Konstitution der ReO_3 -Baugruppen erhalten bleibt, beobachtete mein Mitarbeiter Ulrich Küsthardt bei der Umsetzung mit dem Heterokumulenen Diphenylketen.

In Reinausbeuten um 90% entsteht nach Schema 4 der stabile Re^{V} -Metallacyclus **8** [40]. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erbrachte das zunächst überraschende Ergebnis, dass das Heterokumulen nicht wie im anders zugänglichen verwandten Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})[\eta^2\text{-O}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ [41] über seinen CO-Baustein an eine ReO -Funktion, sondern über die CC-Doppelbindung an ein ReO_2 -Fragment addiert ist (Fig. 4). Daraus resultiert ein nahezu ebener fünfgliedriger ReO_2C_2 -Metallacyclus (Winkelsumme 539.4°). Als Konsequenz der Knüpfung von zwei neuen Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen ($\text{C}(1)\text{-O}(3)$ 133, $\text{C}(2)\text{-O}(2)$ 147 pm) kommt es zu einer Aufweitung der beiden beteiligten Oxorhenium-Bindungen, und zwar in sehr unterschiedlichem Ausmasse: Während die terminale $\text{Re-O}(1)$ -Einheit eine typische Doppelbindung enthält (168 pm), so passt sich der $\text{Re-O}(3)$ -Abstand einer Einfachbindung zwischen diesen beiden Atomen an (202 pm); der $\text{Re-O}(2)$ -Abstand kommt mit 184 pm zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung zu liegen. Der $\text{C}(1)\text{-C}(2)$ -Abstand ist als Folge der Cyclisierungsreaktion im Vergleich zu freien wie auch π -koordinierten Ketenen (127–135 pm) [42] stark aufgeweitet (151 pm) und ist wohl am besten als Einfachbindung zu interpretieren; hiermit in Einklang, setzt die Verbindung **8** bei der Feststoff-Thermolyse (180°C) Kohlendioxid frei. Die bisher bekannten MO_2C_2 -Metallacyklen weisen andersartige Verknüpfungssequenzen auf [43].

Die in Schema 4 nachvollzogene Reaktion verkörpert das erste Beispiel einer formalen [2 + 3]-Cycloaddition eines Ketens an eine metallorganische Dioxometall-Struktur und weist auf die hohe Beständigkeit der Rhenium-Sauerstoff-Bindungen im Titelkomplex **7** hin, sofern sauerstoffabstrahierende Reduktionsmittel (z.B. Phosphane) abwesend sind.



SCHEMA 4. Formale [2 + 3]-Cycloaddition einer kumulierten CC-Doppelbindung an das ReO_3 -Fragment des Trioxo-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$.

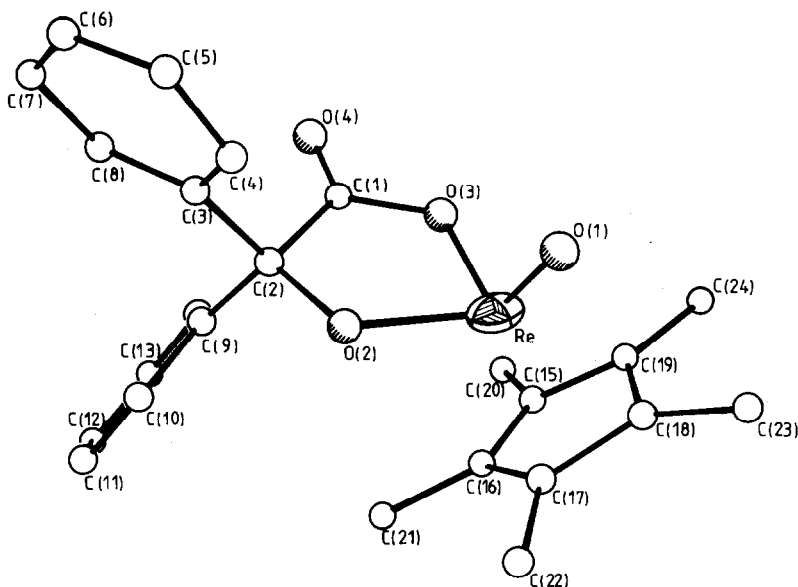


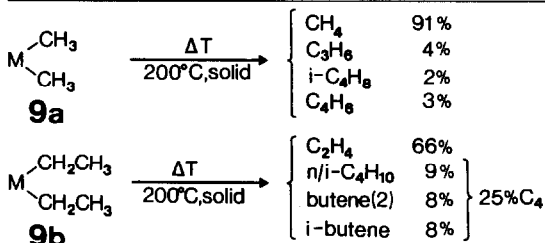
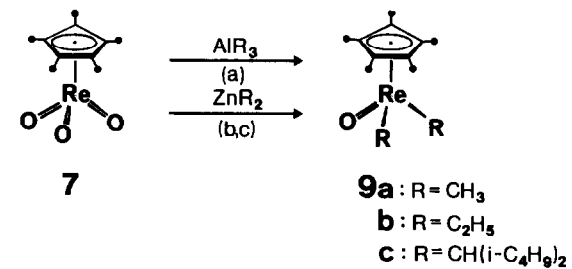
Fig. 4. Molekülstruktur des ReO_2C_2 -Metallacyclus **8** (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel (pm bzw. Grad): $\text{Re}-\text{O}(1)$ 168(1), $\text{Re}-\text{O}(2)$ 184(1), $\text{Re}-\text{O}(3)$ 202(1), $\text{C}(2)\cdots\text{Re}$ 289.4 (nichtbindender Abstand), $\text{O}(2)-\text{C}(2)$ 147(2), $\text{C}(1)\cdots\text{Re}$ 289.9 (nichtbindender Abstand), $\text{O}(3)-\text{C}(1)$ 133(2), $\text{O}(4)-\text{C}(1)$ 120(2), $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ 155(2), $\text{C}(2)-\text{C}(9)$ 151(2); $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 151(2); $\text{O}(2)-\text{Re}-\text{O}(3)$ 79.7(4), $\text{O}(2)-\text{C}(2)-\text{C}(1)$ 107(1), $\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(9)$ 110(1), $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$ 107(1), $\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{O}(3)$ 113(1), $\text{C}(2)-\text{O}(2)-\text{Re}$ 122(1), $\text{C}(1)-\text{O}(3)-\text{Re}$ 118(1).

Die Bedeutung der [2 + 3]-Cycloaddition des hier erstmals beschriebenen Typs darf in der Oxidation von CC-Mehrfachbindungssystemen gesehen werden, wie sie bisher mit Oxo-Derivaten des höhervalenten Osmiums durchgeführt wurde [44].

II. Reduktive Alkylierung

Der Einbau von Alkylgruppen gelingt mit Organoaluminium- und Organozink-Verbindungen. So reagiert überschüssiges Trimethylaluminium mit dem Trioxo-Komplex **7** bereits bei tiefen Temperaturen schlagartig (-80°C , Toluol/n-Hexan-Lösung) und ergibt dabei unter Reduktion des Metallzentrums in ca. 50% Reinausbeute den dunkelroten, kristallinen, in Lösung oxidationsempfindlichen Re^{V} -Komplex **9a**, der zwei metallständige Methylgruppen enthält (Schema 5). Vermutlich resultiert er aus einem intermediären Komplexaddukt der oxophilen, Lewis-sauren Organoaluminium-Spezies mit nachgeschaltetem Methylgruppen-Transfer an das Übergangsmetall [41]. Wie E. Voss in unserer Arbeitsgruppe zeigte, stehen Dialkylzink-Verbindungen hinsichtlich ihrer methylierenden Wirkung den aluminiumorganischen Derivaten nicht nach (Schema 5), während Dialkylquecksilber-Verbindungen nicht reagieren [45].

Diese somit bequem zugänglichen einkernigen Dialkylrhenium(V)-Komplexe verdienen deshalb besondere Aufmerksamkeit, als sie thermolytisch vermutlich zu metallhaltigen Fragmentmolekülen abgebaut werden, die in katalytischen Olefin-Metathesen [46,47] Bedeutung erlangen könnten: So zerfällt das Dimethyl-Derivat **9a** beim Erhitzen auf 200°C (Head-Space-Feststoffthermolyse) übersichtlich über



SCHEMA 5. Reduktive Alkylierung der Re^{VII}-Verbindung 7 zu den Dialkyl-Re^V-Derivaten (η^5 -C₅Me₅)Re(=O)R₂ und Produktspektrum des thermolytischen Abbaus.

einen α -Wasserstoff-Transfer unter Abspaltung von Methan (91%); höhere Kohlenwasserstoffe treten nur in geringen Mengen auf (Schema 5). Demgegenüber dominiert beim thermolytischen Zerfall des Diethyl-Komplexes **9b** die β -Wasserstoff-Eliminierung (66% Ethylen); die reduktive Ethyl-Kupplung ist ein untergeordneter Prozess (25% C₄-Kohlenwasserstoffe; Schema 5) [48].

III. Phosphan-induzierte Desoxygenierungsprozesse

Eine überragende Stellung in der Chemie des Trioxo-Halbsandwichkomplexes **7** nimmt die partielle Desoxygenierung in Gegenwart von Lewis-Basen ein; besonders vorteilhaft bringt man diesen Reaktionstyp mit Triphenylphosphan in Gang [26, 27, 41, 49, 50]. Damit hat man eine ausbeutestarke Funktionalisierungsreaktion in Händen, die zu überaus reaktiven, in Substanz isolierbaren Zwischenverbindungen führt.

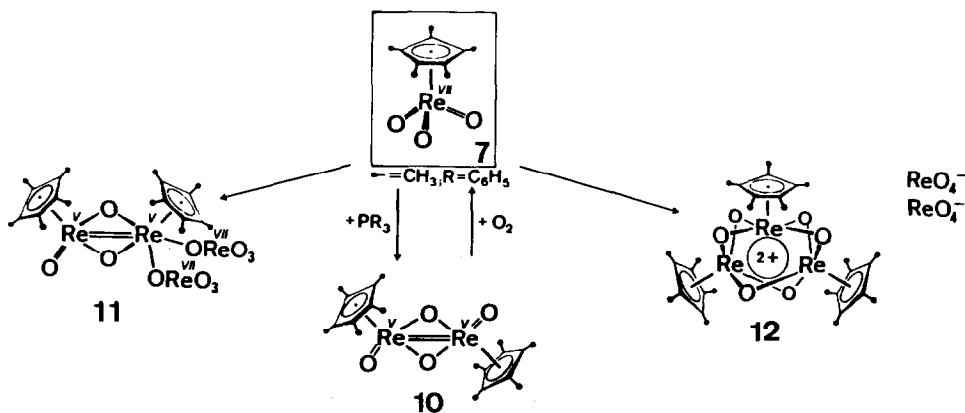
(1) Reduktive Dimerisierung

(a) *Der zweikernige Re^V-Komplex (η^5 -C₅Me₅)₂Re₂O₄.* Setzt man den Trioxo-Komplex **7** in THF-Lösung unter strengstem Sauerstoff-Ausschluss (!) mit überschüssigem Triphenylphosphan bei Raumtemperatur um, so bildet sich nach Schema 6 in Tagesfrist das braune, extrem oxidationsempfindliche zweikernige Re^V-Derivat **10** in Reinausbeuten zwischen 60 und 76%. Die Phosphan-Base wirkt hier als mildes Desoxidationsmittel, indem es in Triphenylphosphanoxid übergeht. Die Summenformel von **10** wurde durch Totalanalyse, dampfdruckosmometrische Molmassebestimmung sowie FD-Massenspektrum zu C₂₀H₃₀O₄Re₂ bestimmt. Demnach ist diese Verbindung formal als Kupplungsprodukt zweier (η^5 -C₅Me₅)ReO₂-Fragmente aufzufassen, die sich von der Stammverbindung **7** durch partielle Desoxygenierung ableiten. Während die in Toluol-Lösungen von **10** aufgenommenen FD-Massenspektren reproduzierbar intensive und intensitätsrichtige Signalmuster des Molekül-Ions aufweisen, beobachtet man beim elektronenstoss-induzierten

Zerfall im Massenspektrometer als intensivstärkstes Ion das Molekülfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2]^+$ ($m/e = 354$; ^{187}Re), dessen Auftreten die symmetrische Spaltung des Moleküls unter solchen Bedingungen nachweist. Das Festkörper-Infrarotspektrum (KBr) enthält Absorptionsbanden, die den Valenzschwingungen zweier strukturchemisch verschiedener ReO-Baugruppen zuzuordnen sind: Erfahrungsgemäss ergeben terminale M=O-Bindungen (M = Übergangsmetall) sehr intensive, scharfe Banden im Bereich $850 \cdot \cdot \cdot 1000 \text{ cm}^{-1}$, während für gewinkelte M-O-M-Brückenstrukturen Valenzschwingungsbanden geringerer Intensität zwischen 500 und 700 cm^{-1} typisch sind. Hiermit im Einklang weist der Komplex **10** eine intensive $\nu(\text{Re}=\text{O})$ -Bande bei 935 cm^{-1} und daneben weniger intensive Absorptionen bei 640 und 618 cm^{-1} für die ReORE-Baugruppen auf. Aufgrund des übersichtlichen massenspektrometrischen Zerfalls sowie des schlichten Habitus der NMR- und IR-Spektren verbleibt für **10** nur die in Schema 6 angegebene Strukturmöglichkeit. Auch die Folgereaktionen mit Chlorwasserstoff zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})\text{Cl}_2$ (Abschn. IV, 3) und mit Diphenylketen zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})[\eta^2\text{-O}_2\text{C}=\text{CR}_2]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) stützt diesen Strukturvorschlag [41].

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. Mit dieser Betrachtungsweise geht auch die glatte Spaltbarkeit der Zweikernstruktur zusammen, die z.B. mit elementarem Sauerstoff rasch und unter äusserst milden Bedingungen verläuft (s.u.). Als strukturchemisch gesicherte Referenzverbindung sei das eng verwandte Derivat **11** herangezogen, das anstelle eines terminalen Oxo-Liganden besitzt zwei hiermit elektronisch äquivalente O-koordinierte Perhenat-Gruppen und nach der Edelgasregel ebenfalls die Annahme einer Rhenium-Rhenium-Doppelbindung fordert. Der bei **11** röntgendiffraktometrisch zu $265.1(1) \text{ pm}$ ermittelte ReRe-Abstand ist mit dieser Betrachtungsweise im Einklang.

Die ausgeprägte Oxidationsempfindlichkeit der zweikernigen Re^{V} -Verbindung **10** kann zur bequemen Synthese sauerstoffmarkierter Isotopomere des Stammkomplexes **7** genutzt werden. Hierzu rührt man eine Lösung von **10** in Tetrahydrofuran mehrere Stunden in Sauerstoffatmosphäre (98 Atom-% $^{18}\text{O}_2$). In nahezu quantita-



SCHEMA 6. Reduktive Aggregation des Trioxo-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ (**7**) unter der Wirkung von Triphenylphosphan in Gegenwart oder in Abwesenheit von Luftsauerstoff.

tiver Reinausbeute bildet sich dabei ein Gemisch der Verbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_{3-n}({}^{18}\text{O})_n$ ($n = 1-3$). Die Mehrfachmarkierung ist erwiesenermassen nicht auf einen Sauerstoffaustausch im Trioxo-Komplex **7** zurückzuführen. Wir nehmen an, dass der bei den Markierungsexperimenten eingesetzte Komplex **10** spurenweise durch Triphenylphosphan verunreinigt war und letzteres in einer Sekundärreaktion auch mit bereits ${}^{18}\text{O}$ -markierten Anteilen des Trioxo-Komplexes **7** sinngemäss reagiert [37].

(b) *Der vierkernige $\text{Re}^{\text{V}}/\text{Re}^{\text{VII}}$ -Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_3(\text{OReO}_3)_2$.* Haben bei der Einwirkung von Triphenylphosphan auf den Stammkomplex **7** Spuren von Luftsauerstoff Zutritt zur Reaktionslösung, so tritt nicht mehr der zweikernige Re^{V} -Komplex **10** als Produkt auf, sondern die hellbraune, ebenfalls diamagnetische und ungeladene $\text{Re}^{\text{V}}/\text{Re}^{\text{VII}}$ -Komplexverbindung **11**, welche als Solvatkomplex der Molekülformel $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_4\text{O}_{11} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ isoliert wird [49,50]. Konstitution und Struktur gehen aus Fig. 5 und 6 hervor. Danach ist das strukturchemische Herzstück des Moleküls ein vieratomiges Re_2O_2 -Ringsystem, das entlang des $\text{Re}(1) \cdots \text{Re}(2)$ -Vektors zu 122° gefaltet ist.

Die Metallatome der Re_2O_2 -Teilstruktur befinden sich formal in derselben Oxidationsstufe (+5), tragen aber unterschiedliche Ligandsätze: (i). 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 Pentamethylcyclopenta-

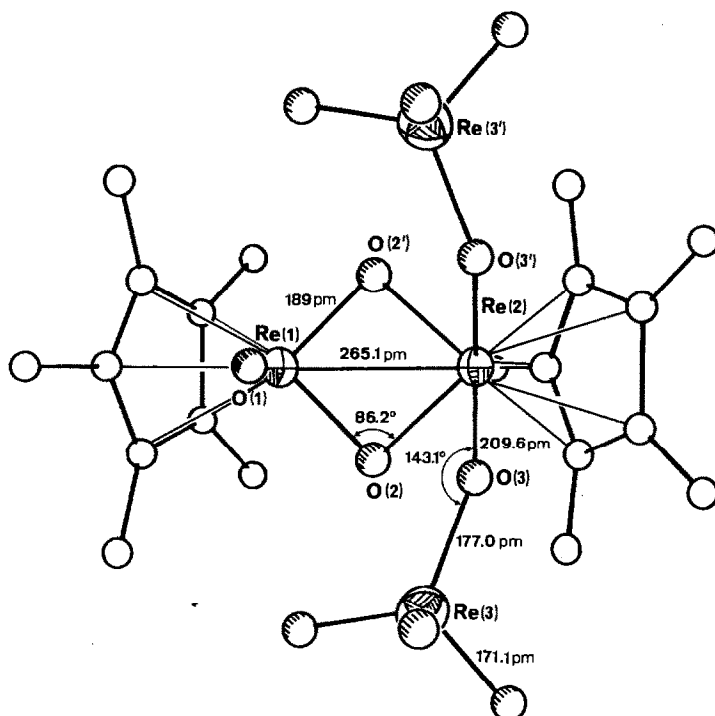


Fig. 5. Molekülstruktur der $\text{Re}^{\text{V}}/\text{Re}^{\text{VII}}$ -Verbindung **11** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Die über Symmetrieeoperationen an der Spiegelebene des Moleküls erreichbaren Atome tragen in Fig. 5 und 6 gestrichelte Zahlen, z.B. $\text{O}(3)/\text{O}(3')$. Das nicht eingezeichnete Solvatmolekül CH_2Cl_2 tritt mit dem Komplex **11** nicht in bindende Wechselwirkung.

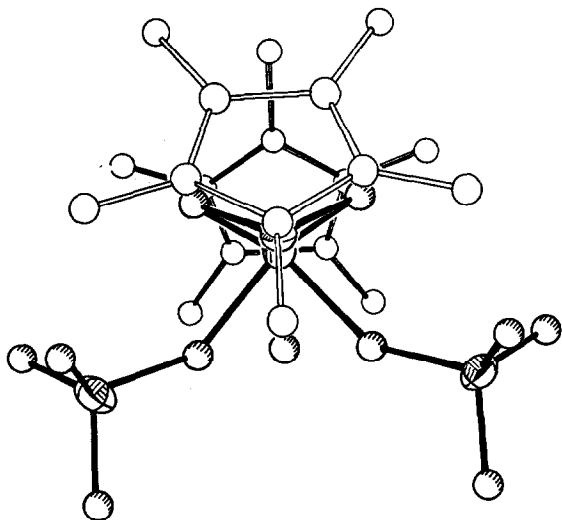


Fig. 6. Eine perspektivische Projektion der Kristallstruktur von **11** entlang der Spiegelebene des Moleküls zeigt die gefaltete Re_2O_2 -Gerüstgeometrie sowie die über gewinkelte Oxo-Brücken koordinierten Perrhenat-Gruppen.

dienyl-Gruppe koordiniert [$\text{C}(1 \cdots 6)$]. Die Winkelsumme der ReO_3 -Pyramide beträgt 307° . (ii). Das Metallatom $\text{Re}(2)$ ist in erster Näherung tetragonal-pyramidal konfiguriert, wenn man dem π -gebundenen C_5Me_5 -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 ReO_4 -Pyramide beträgt 319° , 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° einschließen. Die beiden Perrhenat-Liganden sind über jeweils ein Sauerstoffatom kovalent und unsymmetrisch ($177(1)$ bzw. $210(1)$ pm) sowie gewinkelt ($143.1(5)^\circ$) an das Re^V -Atom gebunden. Eine Projektionszeichnung (Fig. 6) unterstreicht die kristallographisch bedingte Spiegelbildsymmetrie des Moleküls.

Auffällig erscheint der mit $265.1(1)$ pm vergleichsweise kurze $\text{Re}(1)$ – $\text{Re}(2)$ -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. Nach der in Tab. 1 erstellten Übersicht fallen ReRe -Doppelbindungen in den Abstandsbereich $238 \cdots 265$ pm und sind dabei meist kürzer als 260 pm [37].

Die Strukturanalyse zeigt, dass sich diese Verbindung vom einfacher gebauten zweikernigen Re^V -Komplex **10** lediglich dadurch unterscheidet, dass einer der beiden terminalen Oxo-Liganden durch einen Satz von zwei sauerstoffkoordinierten Perrhenat-Gruppen ausgetauscht ist.

(2) Reduktive Trimerisierung

Als Ricardo Serrano eine Lösung von **7** in luftgesättigtem Tetrahydrofuran (diesmal absichtlich!) mit überschüssigem Triphenylphosphan versetzte, so trat eine allmähliche Farbvertiefung von gelb nach braun ein, bis nach ca. 20 min blaugrüne Kristalle einer neuen, oxidationsbeständigen Komplexverbindung auszufallen begannen (Schema 6). Dass es sich hierbei um eine salzartige Verbindung handeln musste,

ging aus der in verdünnter Nitromethan-Lösung zu Λ $134 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (25°C) ermittelten Äquivalentleitfähigkeit hervor, wie sie für vollständig dissoziierte 2:1-Elektrolyte charakteristisch ist. Der in 70–90% Reinausbeute isolierbare Komplex **12** ist diamagnetisch und weist im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (25°C) nur *ein* scharfes Methyl-Signal bei δ 2.22 ppm auf; auch im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ ist nur der einfache Signalsatz chemisch äquivalenter C_5Me_5 -Liganden beobachtbar. 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, lag der Verdacht nahe, dass letztere als Dikation vorliegt, dem zwei isolierte Perrhenat-Gruppen als Anionen gegenüberstehen. Erhärtet wurde diese Vermutung durch eine von M.L. Ziegler und Mitarbeitern in Heidelberg durchgeführte Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall der Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3\text{O}_6 \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, den Serrano durch Umkristallisation des Rohproduktes aus Methylenechlorid/Tetrahydrofuran gewonnen hatte (Fig. 7–9).

Wie sich zeigte, ist dieser Komplex ionisch aufgebaut und treffender als $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3\text{O}_6]^{2+} (\text{ReO}_4^-)_2 \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ zu formulieren. Das dreikernige Dikation besteht aus drei chemisch und kristallographisch äquivalenten $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2$ -Baugruppen, die so miteinander verknüpft sind, dass die seltene Struktur eines leeren, C_3 -symmetrischen trigonalen Trigonprismas entsteht (Fig. 9). Die sechs Brückenliganden besetzen die Ecken des trigonalen Prismas, dessen Flächen zwei gleichseitige Dreiecke und drei Rechtecke von fast quadratischem Grundriss bilden. Die Oxo-Liganden weisen untereinander keine bindenden Wechselwirkungen auf ($d(\text{O} \cdots \text{O})$ 263 pm, Mittelwert). Über jeder Vierecksfläche ist symmetrisch ein Rheniumatom angeordnet, das unter Berücksichtigung der zur dreizähligen Drehachse des Kations parallel orientierten Fünfring-Liganden im Zentrum eines nur wenig verzerrten quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeders liegt. Ähnlich wie bei der Re(2)-Geometrie von **11** ergeben jeweils vier Sauerstoffatome mit einer Winkelsumme von 320.1° den basalen Ligandsatz. Die Winkel an den Oxo-Brücken betragen im Mittel 89.3° , und die Bindungsabstände zwischen den Rhenium- und

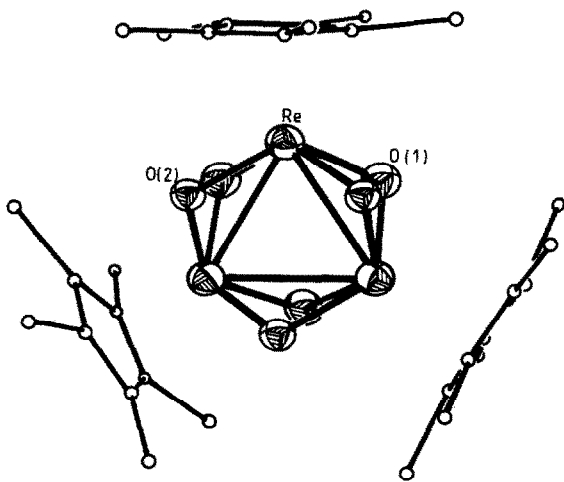


Fig. 7. Kristallstruktur des C_3 -symmetrischen Cluster-Kations $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3(\mu\text{-O})_6]^{2+}$ im ionischen Komplex **12**. Die beiden fehlgeordneten Perrhenat-Gegenionen sowie das Solvensmolekül Methylenechlorid weisen untereinander sowie mit dem Kation keine bindenden intermolekularen Wechselwirkungen auf.

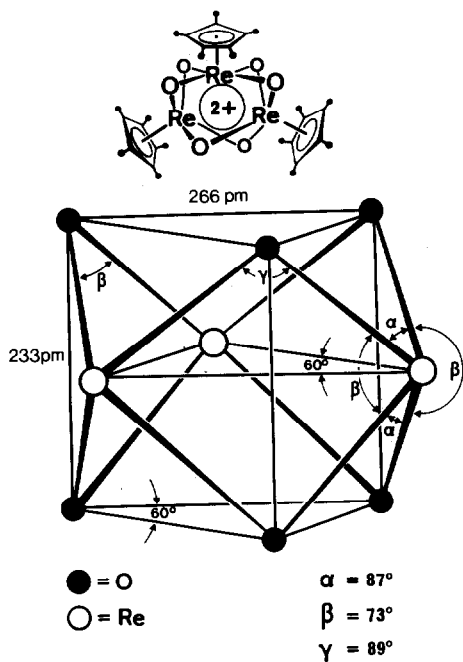


Fig. 8. Die Gerüststruktur des dreikernigen Cluster-Ions von **12** (ohne C_5Me_5 -Liganden). Die ReORE-Dreiecksflächen schliessen mit dem Re_3 -Gerüst Winkel von 123° ein; der Interplanarwinkel der Ebenen Re, O, Re und Re, O', Re beträgt 114° .

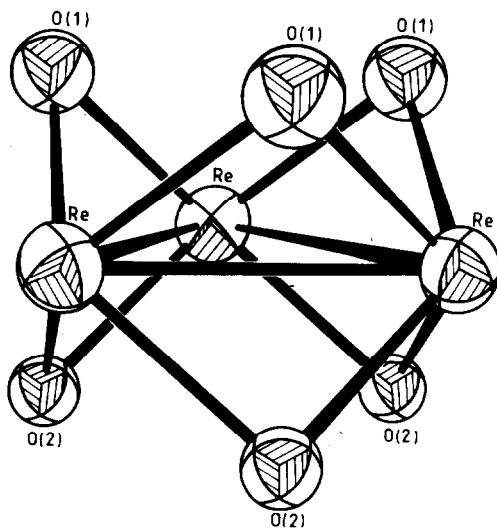


Fig. 9. Strukturskizze des Kations von **12** (ohne C_5Me_5 -Liganden). Die Re_3O_6 -Gerüstgeometrie besteht aus einem trigonal-prismatischen Koordinationspolyeder von sechs Sauerstoffatomen, dessen drei Rechtecksflächen durch jeweils ein Rheniumatom symmetrisch überbrückt sind (trigonales Trigonprisma).

Sauerstoffatomen fallen mit 193–198 pm wiederum in den für solche Strukturelemente literaturbekannten Bereich [36,37].

Hinsichtlich ihrer Bindungsordnung nicht schlüssig interpretierbar sind die Metall–Metall-Abstände, die 274.7(2) pm betragen und nach Tab. 1 in die Bereiche von Doppelbindungen oder verkürzten Einfachbindungen fallen [37]. 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 Re_3 -Inselstruktur vier Bindungselektronen, welche rechnerisch die gemittelte ReRe -Bindungsordnung $2/3$ ergeben; die Metallzentren befinden sich in der gemittelten Oxidationsstufe $+5\frac{2}{3}$. Ob trotz der relativ kurzen Metall–Metall-Abstände eine bindende Wechselwirkung zwischen den Metallatomen überhaupt vorliegt, bleibt einer MO-Rechnung vorbehalten [51].

Mit den in Schema 6 zusammengefassten Reaktionen haben wir erstmals die Eignung der Lewis-Base Triphenylphosphan zur partiellen Desoxygenierung des Trioxo-Komplexes **7** aufzeigen können. Trotz der in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen sehr unterschiedlichen Produktzusammensetzungen ist den neuartigen Zwei- und Mehrkernkomplexen der monomere $d^2\text{-Re}^V$ -Strukturbaustein $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2$ gemeinsam, der aus einer äquimolaren Desoxygenierung von **7** resultiert, aber offensichtlich extrem kurzlebig ist und dimerisiert (Komplexe **10** und **11**) oder trimerisiert (Komplex **12**). Noch ungeklärt bleibt die Bildungsweise der in **11** und **12** vorhandenen Perrhenat-Liganden bzw. -Ionen. Zumindest naheliegend erscheint die Annahme, dass die offensichtlich sehr unbeständige Zwischenstufe “ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}^V\text{O}_2$ ” teils einer Lufoxidation unter Verlust des π -gebundenen Liganden unterliegt und so die $\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4$ -Gruppen ergibt.

IV. Die reaktive Schlüsselverbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4$: Neuer Start zu Re^V -Verbindungen durch Spaltung der Re_2O_2 -Brückenstruktur

Der durch reduktive Dimerisierung der Re^{VII} -Stammverbindung **7** zugängliche Re^V -Komplex **10** zeichnet sich durch grosse Reaktionsbereitschaft aus. Die hier dominierende Spaltung der Re_2O_2 -Brückenstruktur ist auf die bereits erwähnte

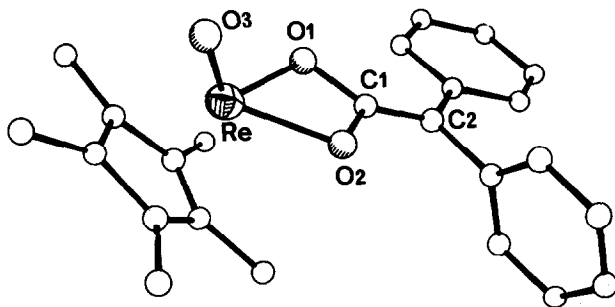
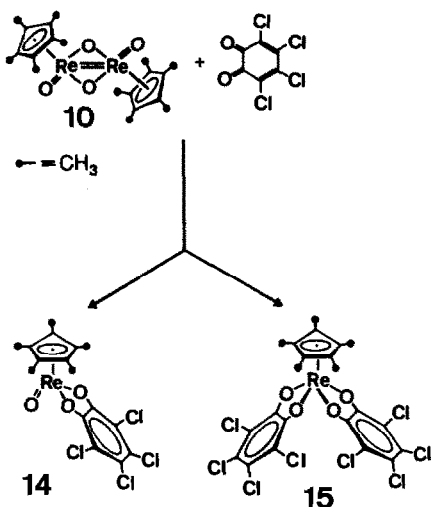


Fig. 10. Molekülstruktur des Dioxometallacyclobutans **13** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$): $\text{Re-O}(3)$ 167.4(5), $\text{Re-O}(1)$ 199.0(4), $\text{Re-O}(2)$ 198.0(4), $\text{C}(1)\text{-O}(1)$ 135.0(8), $\text{C}(1)\text{-O}(2)$ 135.7(6), $\text{C}(1)\text{-C}(2)$ 135.4(9); $\text{Re-O}(1)\text{-C}(1)$ 94.7(3), $\text{Re-O}(2)\text{-C}(1)$ 94.9(3), $\text{O}(1)\text{-Re-O}(2)$ 65.3(1), $\text{O}(1)\text{-C}(1)\text{-O}(2)$ 104.5(5), $\text{O}(1)\text{-C}(1)\text{-C}(2)$ 131.9(5), $\text{O}(2)\text{-C}(1)\text{-C}(2)$ 123.5(5), $\text{O}(1)\text{-Re-O}(3)$ 113.3(2), $\text{O}(2)\text{-Re-O}(3)$ 109.4(2), $\text{C}(1)\text{-Re-O}(3)$ 118.2(2) $^\circ$. Der Metallacyclus ist entlang des $\text{O}(1)\text{-O}(2)$ -Vektors gefaltet (172.7°).



SCHEMA 7. Spaltung der Re_2O_2 -Brückenstruktur durch *o*-Chloranil.

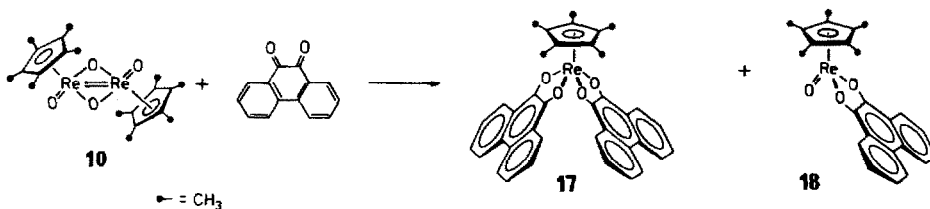
Reaktion mit elementarem Sauerstoff keinesfalls beschränkt, sondern lässt sich auch mit zahlreichen anderen Reagenzien bewerkstelligen. Neue Re^{V} -Verbindungen sind auf diese Weise zugänglich.

(1) Spaltung der Oxo-Brücken durch Diphenylketen: Ein ReO_2C -Metallacyclus

Ein weiterer Beweis für die chemische Labilität der Brückenstruktur von **10** ist ihre glatte Spaltbarkeit durch Heterokumulene: Mit Diphenylketen (THF, Raumtemperatur) entsteht nach Untersuchungen von U. Küsthardt [41] quantitativ der dunkelrote, einkernige Komplex **13**, dessen Dioxometallacyclobutan-Struktur auf eine neuartige [2 + 2]-Cycloaddition des Heterokumulens an eine der beiden ReO -Funktionen zurückzuführen ist (Fig. 10).

(2) Spaltung der Oxo-Brücken durch *o*-Chinone: ReO_3 - und ReO_4 -Komplexe

Die Zweikernstruktur der $d^2\text{-Re}^{\text{V}}$ -Verbindung **10** wird auch durch sauerstoffhaltige Chelatbildner aufgebrochen: *o*-Chinone reagieren in siedender Tetrahydrofuran-Lösung zu den neuen Katecholatkomplexen **14**–**18** [52]. Während die Reaktion mit *o*-Chloranil (Tetrachlor-*o*-benzoquinon) zu einkernigen und zweikernigen Verbindungen führt (Schema 7), erhält man mit dem sterisch anspruchsvolleren 9,10-Phenanthrenchinon nur die zu **14** und **15** analogen einkernigen Derivate **18** bzw. **17** (Schema 8).



SCHEMA 8. Spaltung der Re_2O_2 -Brückenstruktur durch *o*-Phenanthrenchinon.

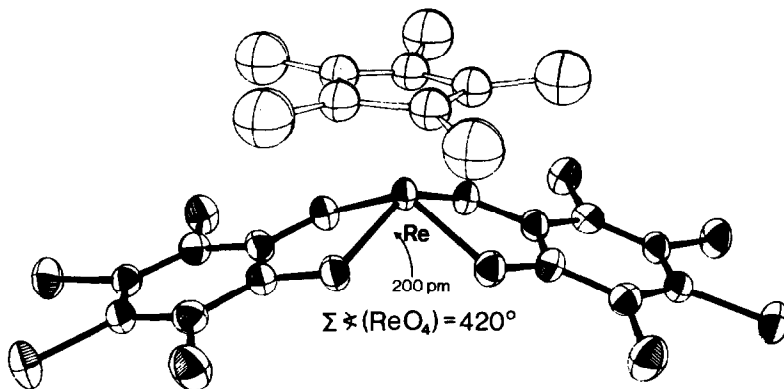


Fig. 11. Molekülstruktur des Bis(katecholat)-Komplexes **15** (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel (pm bzw. Grad): Re–O(1) 198(1), Re–O(2) 200(1), C(1)–O(1) 135(1), C(6)–O(2) 135(1), C–C(Benzolring, gemittelt) 139(2), C–Cl (gemittelt) 173(1); O(1)–Re–O(2) 78.9(3), O(1)–Re–O(1') 126.8, O(2)–Re–O(2') 135.2.

Die Abstraktion der Oxo-Liganden im Laufe der Reaktion führt zur gleichzeitigen Bildung der Re^{VII} -Stammverbindung **7**.

Die Koordination der *o*-Chinone, die über ihre beiden Sauerstoffatome das Metall chelatisieren, weist erneut auf die ausgeprägte Oxophilie des Rheniums hin. Eine weitere Triebkraft für die glatte Reaktion, die trotz verschärfter Reaktionsbedingungen nicht zu Zersetzungsprodukten führt, ist auch in der Ausbildung aromatischer π -Systeme seitens der Reaktionsprodukte zu sehen; 1,2-Diketone wie Diacetyl reagieren mit **10** nicht.

Die Bildung der einkernigen Katecholat-Komplexe ist als Hinweis auf die Existenz der hochreaktiven Spezies " $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2$ " zu werten, die sich als Spaltprodukt der Startverbindung **10** primär zu bilden scheint. In den Komplexen **14** und **18** ist lediglich ein terminaler Oxo-Ligand durch ein chelatisierendes *o*-Benzoquinon ersetzt.

Zwei *o*-Chinon-Liganden sind in den Komplexen **15** und **17** an das Metall koordiniert; somit ist auch der zweite Oxo-Ligand durch ein *O,O*-Katecholat-System ersetzt.

Die verzerrt quadratisch-pyramidale Struktur des Biskatecholat-Komplexes **15** stellt ein weiteres Beispiel für fünffach koordinierte Re^{V} -Komplexe dar (Fig. 11), nachdem E. Voss in unserer Arbeitsgruppe kürzlich den verwandten Chloro-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$ synthetisiert hatte [53]. Bindungsabstände und -winkel entsprechen jenen bereits bekannter Molybdän- und Ruthenium-Katecholat-Komplexe [55].

Im zweikernigen Rhenium-Katecholat-Komplex **16** hat der Tetrachloro-*o*-benzoquinon-Ligand drei verschiedene Koordinationsmöglichkeiten **A**, **B** und **C** (Fig. 12), von denen aufgrund der Spektren (NMR, IR) wohl der Konstitutionstyp **A** zutrifft.

Wie erwähnt, bildet sich mit dem sterisch anspruchsvolleren 9,10-Phenanthrenchinon der zweikernige Katecholat-Komplex nicht, da dies zu starken räumlichen Wechselwirkungen zwischen dem Chelatliganden und den Methylgruppen der C_5Me_5 -Ringsysteme führen würde.

(3) Spaltung der Oxo-Brücken durch Halogenwasserstoffsäuren

Einen bequemen Zugang zu Re^{V} -Komplexen vom Typ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})\text{X}_2$

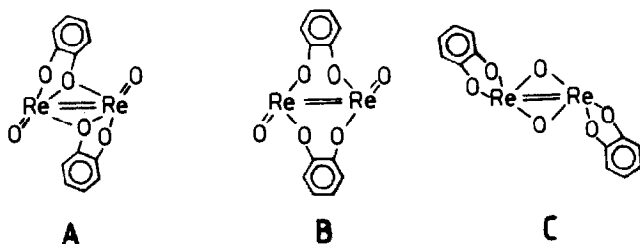


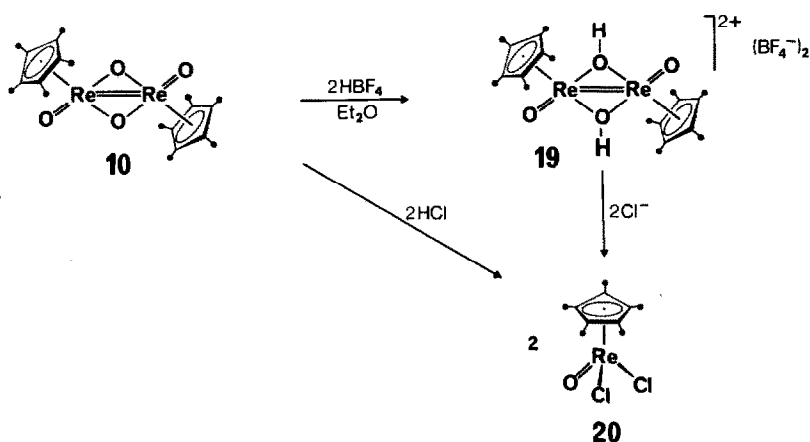
Fig. 12. Konstitutionsvorschläge für Verbindung **16** (ohne C_5Me_5 -Liganden und Cl-Substituenten).

bietet die Umsetzung von **10** mit Halogenwasserstoffsäuren [53]. Die in Schema 10 exemplarisch aufgeführte quantitative Synthese des Dichloro-Komplexes **20** verdeutlicht dies. Die Reaktion $10 \rightarrow 20$ verläuft bei Raumtemperatur in Sekundenfrist. Durch Parallelexperimente konnte U. Küsthardt den Mechanismus klären (Schema 9). Brønsted-Säuren mit grossvolumigen Anionen (z.B. HF_4^-) ergeben mit **10** die isolierbaren Salze **19**, die bei Einwirkung von Tetraalkylammoniumhalogeniden (z.B. $(C_4H_9)_4N^+ Cl^-$) glatt die einkernigen Spaltprodukte (z.B. **20**; auch Br statt Cl) liefern; die Umkehrung dieser Reaktionssequenz gilt nicht [54].

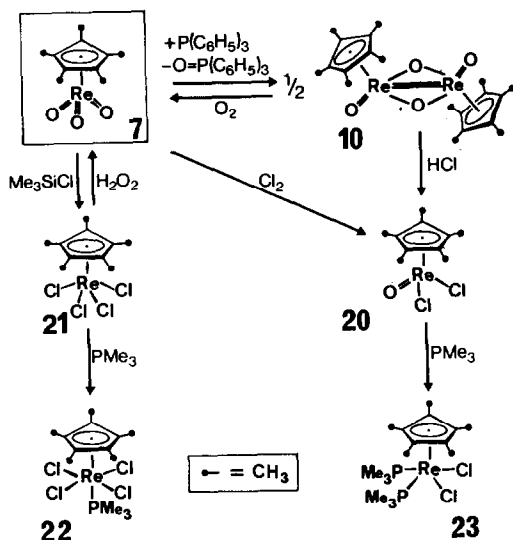
Daraus geht hervor, dass die Spaltung der Re_2O_2 -Struktur durch Halogenwasserstoffsäuren über vorgeschaltete Protonierungen abläuft (Schema 9). Auch die analogen Methylierungsreaktionen (CH_3 statt H, Formel **19**) sind quantitativ, wenn man Trifluormethansulfonsäure-methylester verwendet [54]. Einen andersartigen Verlauf nimmt die Umsetzung von **10** mit Flusssäure [54].

V. Erschöpfende Desoxygenierung

Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, ist der Re^{VI} -Komplex **7** trotz seiner hohen thermischen Beständigkeit in Gegenwart oxophiler Reduktionsmittel ausgesprochen substitutionslabil. Die Desoxygenierung der Stammverbindung **7** mit Phosphanen wie auch mit Alkylierungsreagenzien bleibt jedoch unvollständig, so dass nach Reagenzien gesucht werden musste, die eine Eliminierung des komplet-



SCHEMA 9. Protonierung der Re_2O_2 -Brückenstruktur mit nachfolgender Halogenid-Spaltung. Methylierungsreaktionen verlaufen analog (CH_3 statt H).



SCHEMA 10. Einkernige Re^{III} - und Re^{V} -Komplexe durch Desoxygenierung der reaktiven Zweikernverbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4$.

ten Satzes der Oxo-Liganden zu bewirken imstande sind. Dieses Ziel haben wir durch Einsatz von Trimethylchlorsilan erreicht [53]: Aus dem Trioxo-Komplex **7** bildet sich in Methylchlorid-Lösung bei 0°C in 20–25% Ausbeute nach Schema 10 der bisher unbekannte Re^{V} -Komplex Tetrachloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**21**), dessen bequeme Handhabung wegen seiner Unlöslichkeit bzw. Instabilität stark behindert wird. Durch Zusatz von Trimethylphosphan ist es indessen wie bei den formelanalogen Molybdän- und Wolfram-Komplexen ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{MCl}_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [56] gelungen, das in Methylchlorid hervorragend lösliche 1:1-Addukt **22** zu gewinnen; wegen seiner besseren Haltbarkeit und Löslichkeit verspricht es eine wertvolle Startsubstanz für nachfolgende Substitutionsreaktionen zu sein.

Während wir derzeit nach Alternativsynthesen für den Chloro-Komplex **21** suchen, ist inzwischen durch Verwendung von Wasserstoffperoxid die Rückoxidation dieser Verbindung zum Trioxo-Komplex **7** gelungen (Schema 10), womit die Reversibilität des Redox-Prozesses $\text{Re}^{\text{VII}} \rightleftharpoons \text{Re}^{\text{V}}$ präparativ hergestellt ist.

Die Molekülstruktur des Trimethylphosphan-Addukts **22** wurde von E. Herdtweck in unserer Arbeitsgruppe durch Einkristall-Röntgenbeugung ermittelt (Fig. 13). Es liegt eine verzerrte Oktaedergeometrie vor, wobei die vier äquatorialen Chloro-Liganden in jeweils gleichem Ausmasse in Richtung auf die Phosphan-Gruppe gekippt sind; dieser Effekt ist wohl am besten mit den unterschiedlichen Raumbedürfnissen der zueinander *trans*-ständigen C_5Me_5 - und PMe_3 -Liganden zu erklären.

Analoge Addukte beabsichtigten wir ausgehend vom einkernigen Dichloro-Komplex **20** herzustellen, nachdem wir für diesen eine quantitative Synthese nach Schema 10 gefunden hatten, die in der Behandlung von **10** mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran-Lösung besteht (Abschn. IV, 3). Überraschenderweise bewirkt die Zugabe von Trimethylphosphan zu Methylchlorid-Lösungen von **20** abermals

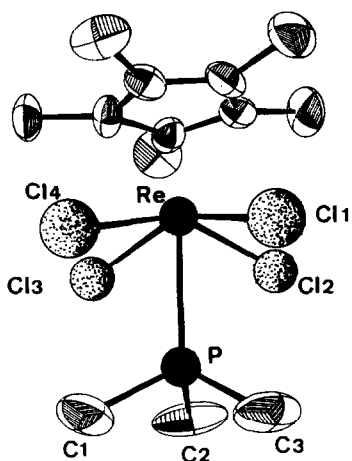
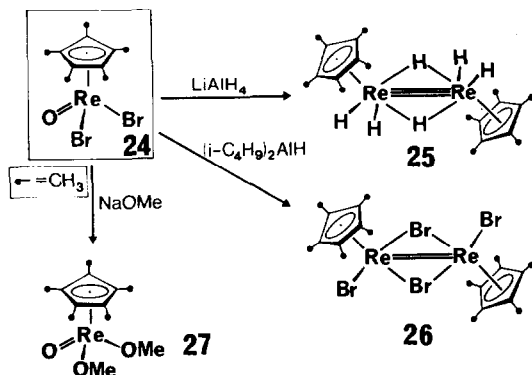


Fig. 13. Molekülstruktur der Re^{V} -Komplexverbindung ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{ReCl}_4(\text{PMe}_3)$ im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (grad): $\text{Re}-\text{Cl}(1)$ 237.9(3), $\text{Re}-\text{Cl}(2)$ 239.2(3), $\text{Re}-\text{Cl}(3)$ 242.5(3), $\text{Re}-\text{Cl}(4)$ 239.3(3), $\text{Re}-\text{P}$ 260.1(4); $\text{Cl}(1)-\text{Re}-\text{Cl}(2)$ 86.1(5), $\text{Cl}(1)-\text{Re}-\text{Cl}(3)$ 150.1(5), $\text{Cl}(1)-\text{Re}-\text{Cl}(4)$ 85.8(5), $\text{Cl}(1)-\text{Re}-\text{P}$ 78.9(5), $\text{Cl}(2)-\text{Re}-\text{P}$ 72.8(5).

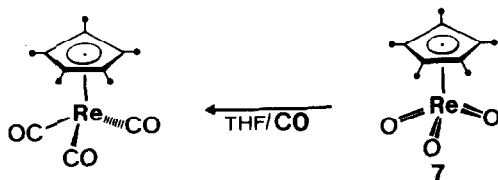
Desoxygenierung, in deren Verlauf der sauerstofffreie Komplex der Formel ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{ReCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ (**23**) quantitativ entsteht; mit dieser Verbindung konnten wir erstmals in der Chemie der Stammverbindung **7** ein Re^{III} -Derivat (d^4 -Konfiguration) erreichen [53].

VI. Desoxygenierung und Enthalogenerung von $\text{Re}^{\text{V}}(=\text{O})\text{X}_2$ -Fragmenten

Die Desoxygenation des Re^{V} -Komplexes **20** hatte sich bereits bei seiner Behandlung mit Trimethylphosphan gezeigt (Schema 10). Auch unter hydrierenden Bedingungen kommt es zur Abspaltung der Oxo-Liganden. Mit É. Voss wurde gefunden, dass das Dibrom-Derivat **24** mit Lithiumaluminiumhydrid den Re_2H_6 -Komplex **25** ergibt (formal Re^{IV}), während mit Bis(isobutyl)aluminiumhydrid das Re_2Br_4 -System **26** entsteht [57]. Schema 11 zeigt auch, dass eine neue ReO_3 -Gruppierung auftritt, wenn man die beiden Bromo-Liganden von **24** mittels Natriummethylat gegen Methoxygruppen austauscht; dabei entsteht der Komplex **27** [54]. Mit $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$



SCHEMA 11. Reaktionen des Re^{V} -Komplexes ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Re}(=\text{O})\text{Br}_2$ [54,57].



SCHEMA 12. Umkehrung der Bildungsweise des Trioxo-Komplexes 7 unter CO-Druck.

erhielt E. Voss neuerdings den Re^{V} -Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReBr}_2(\text{CH}_3)_2$ [57].

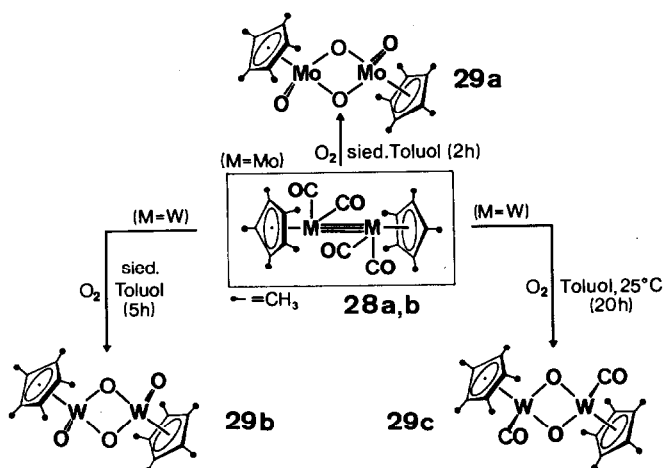
VII. Reduktive Carbonylierung

Nachdem die vorangegangenen Ausführungen die Reduzierbarkeit des Trioxo-Komplexes 7 zu niedervalenten Spezies verdeutlicht haben, sei noch die Umkehrung der Synthese dieser Verbindung angesprochen: Kohlenmonoxid bewirkt, allerdings erst unter erhöhtem Druck (15 atm; THF, 25°C) eine reduzierende Desoxygenierung zur Re^{I} -Startverbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ sowie zu den zweikernigen Abkömmlingen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-CO})_3$ [58] und $(\mu\text{-O})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2]_2$ (Spuren) in über 90% Gesamtausbeute (Schema 12).

Lässt man dagegen den Carbonyl-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ in Toluol-Lösung auf 7 einwirken, so entsteht unter unvollständiger Carbonylierung in > 80% Reinsausbeute der μ -Oxo-Komplex 7a [59]. Dieser letztgenannte Befund hat uns veranlasst, intensivere Bemühungen zur Fassung möglicher ReTi- und ReTa-Zwischenkomplexe zu unternehmen [60].

Verwandte Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Komplexe

Die binnen kurzer Zeit eingetroffenen Überraschungen in der Chemie des Trioxo-Komplexes 7 liessen es angeraten erscheinen, auch nach verwandten Verbindungen anderer Übergangsmetalle Ausschau zu halten. G. Ihl in unserer Arbeitsgruppe hatte früher in anderem Zusammenhang verlässliche Hinweise auf die Additionsfähigkeit von Sauerstoff an MM-Mehrfachbindungen erhalten und ist zusammen mit D. Mandon diesem Problem in letzter Zeit nachgegangen [61]. Schema 13 fasst die bisher gesicherten Ergebnisse zusammen: Der zweikernige Molybdän-Komplex 28a ($\text{M} = \text{Mo}$) erleidet vollständige Decarbonylierung, wenn man ihn in siedender Toluol-Lösung 2 h mit trockenem Sauerstoff begast; in einer optimierten Ausbeute von etwa 65% entsteht unter Erhaltung der Zweikernstruktur das vollständig decarbonylierte Derivat 29a, das isostrukturell mit der kürzlich publizierten formelgleichen Chrom-Verbindung sein dürfte; letztere ist durch Luftoxidation des einkernigen Nitrosyl-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NO}$ in 41–50% Ausbeute zugänglich [62]. Der WW-Komplex addiert Sauerstoff ebenfalls unter Decarbonylierung, doch ist das Produktspektrum hier stark von den Reaktionsbedingungen abhängig: Behandlung mit Sauerstoff in Toluol-Lösung bei Raumtemperatur liefert den partiell oxidierten W^{III} -Komplex 29c, während schärfere Reaktionsbedingungen (siedendes Toluol) zum carbonylfreien W^{V} -Derivat 29b führten. Sehr ähnliche Oxo-Komplexe haben die Arbeitsgruppen von M.L.H. Green und K. Isobe publiziert [63–65]. Die gerade in neuerer Zeit entstehende Konkurrenz auf dem Gebiet metallorganischer Verbindungen mit Metalloxid-Teilstrukturen [62, 65, 66] ist wohl auf die Bedeutung solcher Systeme im Bereich der bioanorganischen Chemie zurückzuführen [67, 68]. Unsere Hauptzielrichtung wird der systematischen



SCHEMA 13. Metall-Metall-Dreifachbindungen als Angriffsstellen für elementaren Sauerstoff: Bildung zweikerniger Oxo-Komplexe von Molybdän und Wolfram [61].

präparativen Erschließung und dem Reaktivitätsstudium von Oxo-Metall-Verbindungen gewidmet sein, die organische Stützliganden tragen, wobei wir insbesondere an der Veränderung des Reaktivitätsverhaltens solcher Systeme in Abhängigkeit von ihrem Elektronenhaushalt interessiert sind.

Ausblick und Zukunftspläne

Auf die einleitenden Bemerkungen zu diesem Aufsatz zurückkommend, schliesst sich der Kreis dort, wo ausgehend von einer niedervalenten Organometall-Verbindung der allererste gesicherte Oxo-Komplex aufgetreten war: Schonende Oxidation der extrem luftempfindlichen, mit Dibenzolchrom analogen Verbindung ($\eta^5-C_5H_5$)₂Cr in organischen Lösungsmitteln hatte E.O. Fischer und Mitarbeitern vor 25 Jahren den antiferromagnetischen Pseudocuban-Vierkerncluster (C_5H_5)₄Cr₄O₄ in die Hände gegeben [69], der erst neuerdings strukturchemisch aufgeklärt werden konnte [70,71]. Haben die Metallorganiker den Zutritt von Luftsauerstoff auf die vielen bisher synthetisierten niedervalenten Organometall-Komplexe tunlichst zu vermeiden gesucht, so ist es jetzt an der Zeit, die Oxidierbarkeit solcher Systeme zunächst vordringlich aus präparativer Sicht zu untersuchen. Metalloxide und -oxyhalogenide sowie ihre Derivate, deren Strukturen man heute viel besser als damals kennt, bieten sich als erfolgversprechende Startmaterialien an, mit denen sich Synthesen planen lassen.

Was die Rhenium-Chemie betrifft, so haben wir damit begonnen, für den Trioxo-Komplex 7 Alternativsynthesen zu erarbeiten, die von ReO₃-Vorstufen ausgehen und den π -Liganden nachträglich anfügen. Mehr als ein Zufall ist es, wenn in jener Diplomarbeit [16b], die den Anstoss zur Entwicklung der Übergangsmetall-Carben-Chemie gegeben hatte, ein kurzes Kapitel über "Versuche zur Darstellung von ReO₃C₅H₅" zu lesen ist!

Dank

Dieser Aufsatz hat seinen Ursprung in der aufmerksamen und ausdauernden Laboratoriumsarbeit von Dr. Ricardo Serrano, der mit finanzieller Unterstützung

des spanischen Erziehungsministeriums zwei Jahre in unserer Arbeitsgruppe verbrachte. Ihm habe ich vor allen anderen zu danken. Anerkennung gebührt aber auch meinen Mitarbeitern Erdmuth Voss, Martina Flöel, Ulrich Küsthardt, Gabriele Ihl und Dominique Mandon für geschicktes Experimentieren, Standhaftigkeit gegen Misserfolge und erfolbringenden Umgang mit der finanziellen Förderung durch den Fonds der Chemischen Industrie, die DEGUSSA AG, die HOECHST AG und das Bundesministerium für Forschung und Technologie. Dr. Eberhardt Herdtweck in unserem Münchner Laboratorium sowie Prof. Manfred L. Ziegler und seine Mitarbeiter haben rasch und zuverlässig die abgebildeten Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Meinem Frankfurter Kollegen Prof. Hans Bock gilt meine Verbundenheit, die sich in anregenden Diskussionen über unsere Chemie bewährt hat, aber auch in vielen guten Ratschlägen, die ich von ihm erhalten habe.

Literatur

- 1 Das unlängst erschienene Monumentalwerk "Comprehensive Organometallic Chemistry" (G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.)), bestehend aus neun Bänden, gilt heute als Standardwerk der elementarorganischen Chemie; mit 8750 Druckseiten ist es die reichhaltigste verfügbare Informationsquelle (Pergamon Press, Oxford, 1982). 14000 Organometall-Verbindungen referiert das dreibändige "Dictionary of Organometallic Compounds" (J. Buckingham (Hrsg.)), Chapman and Hall, London, 1984).
- 2 Als leistungsfähigstes syntheseplanerisches Konzept zeichnet sich derzeit das isolobale Verkettingsprinzip ab ("Isolobal-Analogie"): (a) R. Hoffmann (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711; (b) Anwendungen: F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 85.
- 3 (a) Synthese: W.C. Zeise, *Poggendorfs Ann.*, 9 (1827) 632; (b) Neutronenbeugungsanalyse von Zeises Salz: R.A. Love, T.F. Koetzle, G.J.B. Williams, L.C. Andrews und R. Bau, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2653.
- 4 (a) P. Schützenberger, *Bull. Soc. Chim. France*, 14 (1980) 97; *C.R. Acad. Sci. Paris*, 70 (1870) 1134; *J. Prakt. Chem.*, 112 (1891) 159; (b) R. Bunsen, *Liebigs Ann. Chem.*, 46 (1843) 1, zit. Lit.; (c) E. Frankland, *J. Chem. Soc.*, 2 (1849) 263.
- 5 L. Mond, C. Langer und F. Quincke, *J. Chem. Soc.*, 57 (1890) 749; vgl. W. Manchot und H. Gall, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 62 (1929) 678.
- 6 W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.*, 8 (1970) 1.
- 7 K. Ziegler, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 545; *Adv. Organomet. Chem.*, 6 (1968) 1. Weiterführende Arbeiten in der Nickel-Chemie: G. Wilke, *J. Organomet. Chem.*, 200 (1980) 349, zit. Lit.
- 8 F. Hein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 52 (1919) 195; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 227 (1936) 272.
- 9 W. Reppe: *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds*, Springer-Verlag, Berlin, New York, 1949.
- 10 Synthese von Ferrocen: (a) T.J. Kealey und P.L. Pauson, *Nature*, 168 (1951) 1039; (b) S.A. Miller, J.A. Tebboth und J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc. [London]*, (1952) 632; (c) G. Wilkinson, *Org. Synth.*, 36 (1956) 34.
- 11 Struktur von Ferrocen: (a) E.O. Fischer und W. Pfab, *Z. Naturforsch. B*, 7 (1952) 377; (b) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting und R.B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2125; (c) P. Seiler und J.D. Dunitz, *Acta Cryst. [Kopenhagen]*, B35 (1979) 1068; (d) F. Takusagawa und T.F. Koetzle, *ibid.*, B35 (1979) 1074.
- 12 Synthese von Dibenzolchrom: (a) E.O. Fischer und W. Hafner, *Z. Naturforsch. B*, 10 (1955) 665; (b) E.O. Fischer, *Inorg. Synth.*, 6 (1960) 132; *ibid.*, 7 (1963) 136.
- 13 Struktur von Dibenzolchrom: E. Weiss und E.O. Fischer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 284 (1956) 69.
- 14 Eine zusammenhängende, kritisch wertende Geschichte der metallorganischen Chemie ist bisher nicht verfügbar. Ein lesenswerter Beitrag findet sich jedoch bei: J.S. Thayer, *Adv. Organomet. Chem.*, 13 (1975) 1.
- 15 A. Maasböl, Dissertation, Technische Hochschule München 1965.
- 16 (a) A. Wirzmüller, Dissertation, Technische Hochschule München 1958; (b) A. Riedel, Diplomarbeit, Universität München 1963.

- 17 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580; *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 18 Zusammenfassende Darstellungen und Monographien: (a) E.O. Fischer (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651; *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 1; (b) *Transition Metal Carbene Complexes* (K.-H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.)), Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 19 (a) Originalpublikation: E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564; (b) Erste Zusammenfassung: E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 59.
- 20 W.A. Herrmann, R. Serrano und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C57.
- 21 J.D. Korp, I. Bernal, W.A. Herrmann und R. Serrano, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 434.
- 22 W.A. Herrmann, C.E. Barnes, R. Serrano und B. Koumbouris, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) C30.
- 23 Vgl. W.A. Herrmann, C.E. Barnes, Th. Zahn und M.L. Ziegler, *Organometallics*, 4 (1985) 172.
- 24 Zusammenfassungen: (a) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 319; (b) W.A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.*, 20 (1982) 159; (c) W.A. Herrmann, *Pure and Appl. Chem.*, 54 (1982) 65; (d) W.A. Herrmann, in B.L. Shapiro (Hrsg.), *Organometallic Compounds - Synthesis, Structure, and Theory*, Texas A & M University Press, College Station/USA 1983, S. 383 ff; (e) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 117.
- 25 H. Nöth, unveröffentlichte Ergebnisse 1983.
- 26 (a) W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 383; (b) W.A. Herrmann, E. Voss und M. Flöel, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) C5.
- 27 W.A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 55.
- 28 Referate über $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$: (a) R. Dagani, *Chem. Eng. News*, 62 (1984), Nr. 30, S. 28; (b) *Nachr. Chem. Techn. Laborat.*, 32 (1984), Nr. 3, S. 202.
- 29 A.H. Klahn-Oliva und D. Sutton, *Organometallics*, 3 (1984) 1313.
- 30 I.R. Beattie und P.J. Jones, *Inorg. Chem.*, 18 (1976) 2318, zit. Lit.
- 31 K. Dehnicke und W. Liesc, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3959.
- 32 M. Schmidt und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2667.
- 33 D.C. Calabro, J.L. Hubbard, C.H. Blevins II, A.C. Campbell und D.L. Lichtenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6839, zit. Lit. Die Zuordnung des PE-Spektrums von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ gelang durch Radikalkationszustands-Vergleich mit den ähnlichen Komplexen $\text{CpRe}(\text{CO})_3$, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ anhand beobachteter Schwingungsfeinstrukturen sowie mit parameterfreien Fenske-Hall-Modellrechnungen: Die Bandengruppe um 8 eV enthält hiernach die unter lokaler C_{3v} -Symmetrie durch Spin/Bahn-Kopplung um $\hat{A}(^2A_1)$ aufgespaltenen Metall-*d*-Zustände $\hat{X}(^2E_{3/2})$ und $\hat{B}(^2E_{1/2})$, die zweite Bandengruppe um 9.2 eV die unter lokaler D_{5h} -Symmetrie nahezu entarteten Zustände $C(^2E'')$ mit überwiegendem π -Cp-Anteil.
- 34 PE-Spektren von Organometall-Verbindungen können wegen unerwartet grosser Relaxations- und Korrelations-Effekte meist nicht anhand von MO-Berechnungen via Koopmans' Theorem zugeordnet werden [vgl. z.B. M.C. Böhm, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 83, zit. Lit.]. Für 7 ist auch ein Radikalkationszustands-Vergleich mit ähnlichen Komplexen nicht möglich. Qualitative Überlegungen – ausgehend vom Intensitätsverhältnis 2/1/2/1 der vier PE-Banden niedrigster Energie und dem C_5H_5 - π -System sowie den formal in je drei parallele (\parallel) und drei horizontale (\perp) Komponenten unterteilbaren Sauerstoff-Elektronenpaaren n_0 als elektronenreichsten Stellen in der $\text{Re}(d^0)$ -Verbindung 7 führen zum Zuordnungsvorschlag $\pi_{\text{Cp}}(e) \ll n_0(a_2) < n_0''(e) < n_0''(a_1)$. (Die fehlende entartete Kombination $n_0(e)$ sollte durch Überlappung mit $d_{xy}(\text{Re})$ und $d_{yz}(\text{Re})$ stabilisiert werden.) Eine EHMO-Näherungsrechnung für das (noch) fiktive CpMnO_3 mit programmeigenen Standardparametern reproduziert die qualitative MO-Sequenz. Vgl. J.C. Green, S.E. Jackson und B. Higginson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 403.
- 35 (a) A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., S. 1022 (Tabelle 29.5), Clarendon Press, Oxford, 1975; (b) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1976, S. 245.
- 36 Übersichtsartikel (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, 40ff; (c) F.A. Cotton, in B.L. Shapiro (Hrsg.), *Organometallic Compounds: Synthesis, Structure, and Theory*, J. Band, S. 205ff., Texas A & M University Press, College Station/USA, 1983; (d) F.A.

- 155, American Chemical Society, Washington D. C. (USA), 1981, S. 1ff.; (e) M.H. Chisholm und I.P. Rothwell, *Progr. Inorg. Chem.*, 29 (1982) 1.
- 37 W.A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 55.
- 38 Chemical Abstracts Computer Search File, University of Houston, 19. März 1984.
- 39 (a) Übersicht: F.A. Cotton, *Progr. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 1; (b) Neuere Arbeit: W.A. Herrmann, H. Biersack, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, R. Siegel und D. Rehder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1692 und die dort zitierte Literatur; (c) M.D. Curtis, L. Messerle, N.A. Fotinos und R.F. Gerlach, in M.H. Chisholm (Hrsg.), *Reactivity of Metal-Metal Bonds*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington D. C., 1981, Bd. 155, S. 221ff.
- 40 W.A. Herrmann, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 857; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) im Druck.
- 41 W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M.L. Ziegler, E. Guggolz und Th. Zahn, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 515.
- 42 A.D. Redhouse und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 615.
- 43 (a) J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golic, E. Dinjus und D. Walther, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 81; (b) H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 321, zit. Lit.
- 44 Vgl. R.J. Collins, J. Jones und W.P. Griffith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1094.
- 45 W.A. Herrmann und E. Voss, unveröffentlichte Ergebnisse 1984.
- 46 Übersichtsartikel zur Olefin-Metathese: (a) T.J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.*, 16 (1977) 283; (b) N. Calderon, J.P. Lawrence und E.A. Ofstead, *ibid.*, 17 (1979) 449; (c) N. Calderon, E.A. Ofstead und W.A. Judy, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 401; (d) R.H. Grubbs, *Progr. Inorg. Chem.*, 24 (1978) 1; (e) R.R. Streck, *Chem. Ztg.*, 99 (1975) 397.
- 47 Neuere reaktionsmechanistische Originalarbeiten zur Olefin-Metathese: (a) J.H. Wengrovius, R.R. Schrock, M.R. Churchill, J.R. Missert und W.J. Youngs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4515; (b) T.R. Howard, J.B. Lee und R.H. Grubbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6878.
- 48 W.A. Herrmann und A. Schäfer, unveröffentlichte Ergebnisse 1984.
- 49 W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, E. Guggolz, B. Nuber und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 329.
- 50 W.A. Herrmann, R. Serrano, M.L. Ziegler, H. Pfisterer und B. Nuber, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 50.
- 51 P. Hofmann, Technische Universität München.
- 52 W.A. Herrmann, U. Küsthardt und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) C33.
- 53 W.A. Herrmann, E. Voss, U. Küsthardt und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) C37.
- 54 W.A. Herrmann und U. Küsthardt, unveröffentlichte Ergebnisse 1985.
- 55 (a) C.G. Pierpont und H.H. Downs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2123; (b) R.M. Buchanan und C.G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1616; (c) N.G. Connelly, I. Manners, J.R.O. Protheroe und M.W. Witheley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2713; (d) N.G. Connelly, M.J. Freeman und A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2703.
- 56 R.C. Murray, L. Blum, A.H. Liu und R.R. Schrock, *Organometallics*, 4 (1985) 953.
- 57 W.A. Herrmann und E. Voss, unveröffentlichte Ergebnisse, 1984/85.
- 58 J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 27.
- 59 W.A. Herrmann und R. Serrano, unveröffentlichte Ergebnisse 1983.
- 60 W.A. Herrmann, T. Ashworth und T. Cuenca, unveröffentlichte Untersuchungen 1985.
- 61 W.A. Herrmann, G. Ihl und D. Mandon, unveröffentlichte Ergebnisse 1984/85.
- 62 M. Herberhold, W. Kremnitz, A. Razavi, U. Schöllhorn und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- 63 M. Cousins und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1567.
- 64 C. Cloudwell und H.K. Prout, *Acta Crystallogr. [Kopenhagen]*, 34B (1978) 933.
- 65 K. Isobe, S. Kimura und Y. Nakamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 378.
- 66 M.D. Curtis und K.R. Han, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 378.
- 67 Vgl. (a) P. Chaudhuri, K. Wieghardt, W. Gebert, I. Jibril und G. Huttner, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 521 (1985) 23, und die dort zitierte Literatur; (b) K. Wieghardt, C. Pomp, B. Nuber und J. Weiss, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 68 H. Mimoun, *J. Mol. Catal.*, 7 (1980) 1.
- 69 E.O. Fischer, K. Ulm und H.P. Fritz, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 2167.
- 70 F. Bottomley, D.E. Paez und P.S. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 5581; *ibid.*, 104 (1982) 5651.
- 71 F. Bottomley und F. Grein, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 4170, und die dort zitierte Literatur.