

**Preliminary communication**

**Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen  
 und Übergangsmetallen \***

**XLIX \*. Reduktive Enthaloxygenierung  
 von Organorhenium(V)-Komplexen als geradliniger  
 Syntheseweg zu niedervalenten Rhenium-Derivaten**

**Wolfgang A. Herrmann\***, Roland A. Fischer und Eberhardt Herdtweck

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

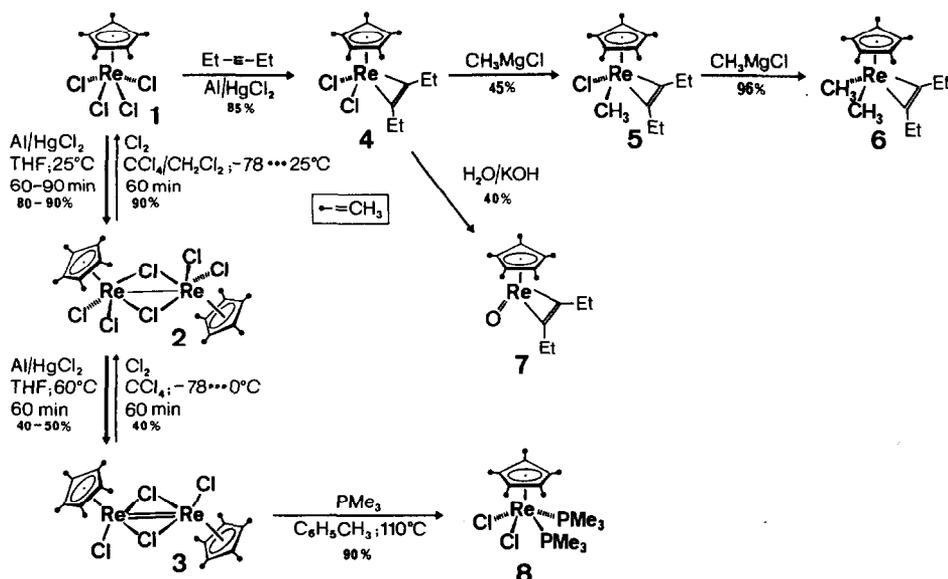
(Eingegangen den 21. April 1987)

**Abstract**

The organorhenium(V) complex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$  (**1**; Me = CH<sub>3</sub>) undergoes stepwise dechlorination upon treatment with HgCl<sub>2</sub>-activated aluminum powder, thus forming the isolable Re<sup>IV</sup> and Re<sup>III</sup> dimers  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_3]_2$  (**2**) and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2]_2$  (**3**), respectively. These reductions are reversible when **3** and **2** react with chlorine. The short metal–metal distance of the diamagnetic compound **3** (250.6(< 1) pm) is indicative of a double bond (X-ray diffraction study of **3-Et**) which is disrupted upon reaction with trimethylphosphane to yield the mononuclear complex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2(\text{PMe}_3)_2$  (**8**). Reduction of **1** (Al/HgCl<sub>2</sub>) in the presence of hexyne(**3**) gives the *d*<sup>4</sup>-Re<sup>III</sup> derivative  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2(\text{EtC}\equiv\text{CEt})$  (**4**) that, according to an X-ray diffraction study and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, contains a four-electron alkyne ligand tightly bonded to the rhenium atom (*d*(Re–C) 196.1(3)/196.9(3) pm) and exhibiting a strong *trans* influence at the  $\pi$ -bonded ring ligand. Stepwise alkylation of **4** using methylmagnesium chloride gives the methyl complexes of composition  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\eta^2\text{-EtC}\equiv\text{CEt})$  (**5**) and  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CH}_3)_2(\eta^2\text{-EtC}\equiv\text{CEt})$  (**6**) while hydrolysis of **4** yields the oxo-derivative  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\eta^2\text{-EtC}\equiv\text{CEt})$  (**7**).

Die Organorhenium-Chemie hat mit dem Oxid  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$  eine wertvolle Startverbindung erhalten [2]. Als weitere Schlüsselsubstanz in dieser Komplexserie

\* XLVIII. Mitteilung vgl. Ref. 1.



Schema 1.

stellen wir jetzt den Chloro-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$  (**1**) vor, welcher sich stufenweise zu zweikernigen  $\text{Re}^{\text{IV}}$ - und  $\text{Re}^{\text{III}}$ -Derivaten reduzieren, aus diesen wieder oxidativ gewinnen und reduktiv übersichtlich in Alkin-Komplexe des dreiwertigen Rheniums umwandeln lässt.

Durch Behandlung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$  mit Chlortrimethylsilan/Triphenylphosphan in 90% Ausbeute bequem zugänglich, lässt sich **1** nach Schema 1 mit  $\text{HgCl}_2$ -aktiviertem Aluminiumgriss (Riedel de Haen 11008) bei Raumtemperatur in THF-Suspension selektiv zum zweikernigen  $\text{Re}^{\text{IV}}$ -Komplex **2** reduzieren. Als Reduktionsmittel für diese Umwandlung eignet sich auch Tetraethylstannan [3]. Die in Substanz fassbare Zwischenstufe **2** erfährt unter drastischeren Bedingungen (Schema 1) weitere Reduktion und ergibt dabei das luftstabile  $\text{Re}^{\text{III}}$ -Derivat **3** (Tab. 1). Während die Existenz einer Metall-Metall-Einfachbindung im  $\text{Re}^{\text{IV}}$ -Komplex **2** strukturechemisch gesichert ist \*, spricht der für das besser kristallisierende  $\text{Re}^{\text{III}}$ -Derivat  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Et})\text{Re}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$  (**3-Et**) röntgenstrukturanalytisch ermittelte Bindungsabstand von  $250.6 (< 1)$  pm für eine Doppelbindung zwischen den beiden Rheniumatomen (Fig. 1). Für den strukturanalytisch nicht charakterisierten formelanalogen  $d^2\text{-Nb}^{\text{III}}$ -Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_2]_2$  nimmt man ebenfalls eine kurze Metall-Metall-Bindung an [4]. Einen chemischen Konstitutionsbeweis führt die Umsetzung von **3** mit Trimethylphosphan, welche unter redoxneutraler Spaltung der Brückenstruktur den einkernigen Komplex **8** ergibt (Tab. 1). Die zweistufige Reduktion  $1 (d^2\text{-Re}^{\text{V}}) \rightarrow 2 (d^3\text{-Re}^{\text{IV}}) \rightarrow 3 (d^4\text{-Re}^{\text{III}})$  ist umkehrbar, wenn der jeweilige Komplex mit Chlor behandelt wird (Schema 1).

Einfach und übersichtlich sind Alkin-Komplexe vom Typ **4** allgemein durch Umsetzung von **1** mit den entsprechenden Alkinen unter reduktiven Bedingungen

\* Anmerkung bei der Korrektur (2. 6. 1987). Der Re-Re-Abstand in **2** beträgt 306 pm (W.A. Herrmann, J.K. Felixberger und E. Herdtweck, unveröffentlicht).

Tabelle 1  
Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 3–8

Komplex	IR (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR (ppm) <sup>a</sup> (270 MHz, 28 °C)	<sup>13</sup> C-NMR (ppm) <sup>a</sup> (67.8 MHz, 28 °C)
<b>3</b>	315 s <sup>b</sup> 295 m	1.99 (s)	
<b>3-Et<sup>c</sup></b>	315 s <sup>b</sup> 295 m	1.99 (s,6H), 1.98 (s,6H) 1.88 (q,2H), 1.22 (t,3H)	
<b>4<sup>f</sup></b>	330 s <sup>b</sup>	3.93 (q,4H), 1.96 (s,15H) 1.31(t,6H)	221.11, 106.99 28.73, 13.02 11.73
<b>5<sup>g</sup></b>		3.51 (m,4H), 1.79 (s,15H) 1.24 (t,6H), 0.70 (s,3H)	210.50, 99.26 27.32, 13.12 10.44, -15.24
<b>6</b>		3.33 (m,4H), 1.70 (s,15H) 1.16 (t,6H), 0.67(s,6H)	208.28, 95.35 26.24,12.91 10.14, -10.76
<b>7</b>	950 <sup>c</sup>	2.96 (m,2H), 2.78 (m,2H) 1.80 (s,15H), 1.33 (t,6H)	
<b>7-Et</b>	950 <sup>c</sup>	2.95 (m,2H), 2.76 (m,2H) 2.34 (q,2H), 1.75 (s,6H) 1.74 (s,6H), 1.31 (t,6H) 0.99 (t,3H)	133.98, 103.15 100.26, 98.43 22.65, 20.52 15.95, 15.09
<b>8<sup>h</sup></b>	957 s <sup>d</sup> 295 m <sup>b</sup>	1.95 (s,15H), 1.66 (s,18H); <sup>2</sup> J(P,H) = 15.4 Hz)	

<sup>a</sup> Alle Substanzen ausser **7** (<sup>1</sup>H-NMR in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, <sup>13</sup>C-NMR in CDCl<sub>3</sub>) und **8** (Aceton-*d*<sub>6</sub>) wurden in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vermessen. <sup>b</sup>  $\nu$ (ReCl), KBr-Pressling. <sup>c</sup>  $\nu$ (ReO), n-Pentan. <sup>d</sup>  $\nu$ (ReP), KBr-Pressling. <sup>e</sup> Gef. C, 32.35, H, 4.12, Cl, 17.78. C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>4</sub>Re (812.7) ber.: C, 32.59, H, 4.22, Cl, 17.49%. <sup>f</sup> Gef. C, 40.81, H, 5.53, Cl, 14.52. C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>Re (474.5) ber.: C, 40.50, H, 5.31, Cl, 14.94%. <sup>g</sup> Gef. C, 44.59, H, 6.26, Cl, 7.65. C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>ClRe (454.1) ber.: C, 44.97, H, 6.22, Cl, 7.81%. <sup>h</sup> Übereinstimmung der spektroskopischen Daten von **8** mit einer auf anderem Weg zugänglichen authentischen Probe (vgl. Ref. 11).

synthetisierbar, wobei sich erneut HgCl<sub>2</sub>-aktivierter Aluminiumgriess zur partiellen Enthalogenierung bewährt (Schema 1). Der zwar hydrolyseempfindliche, aber luftbeständige Hexin(3)-Komplex **4** lässt schon jetzt eine präparative Vielfalt dieser Substanzklasse erkennen: Hier gelingt beispielsweise die stufenweise Alkylierung mit Grignard-Reagenzien, mit deren Hilfe nach Schema 1 etwa das chirale Monomethylierungsprodukt **5** bzw. das Dialkylierungsprodukt **6** erreichbar sind (Tab. 1). Ferner lässt sich aus **4** durch alkalische Hydrolyse gezielt das Organorhenium(III)-oxid **7** darstellen, welches bisher weniger übersichtlich nur aus dem Re<sup>VII</sup>-Komplex ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReO<sub>3</sub> erhältlich war [6].

Wegen seiner präparativen Schlüsselstellung haben wir den Alkin-Komplex **4** strukturchemisch untersucht (Fig. 2).

Die Entfernungen der beiden Acetylen-Kohlenstoffatome zum Rheniumatom sind identisch, indem sie bei 196.1(3)/196.9(3) pm auf erhebliche Mehrfachbindungsanteile hinweisen. Für Rhenium-Carben-Komplexe ermittelte Doppelbindungsabstände liegen bei 192–197 pm [7], während Einfachbindungen stets länger

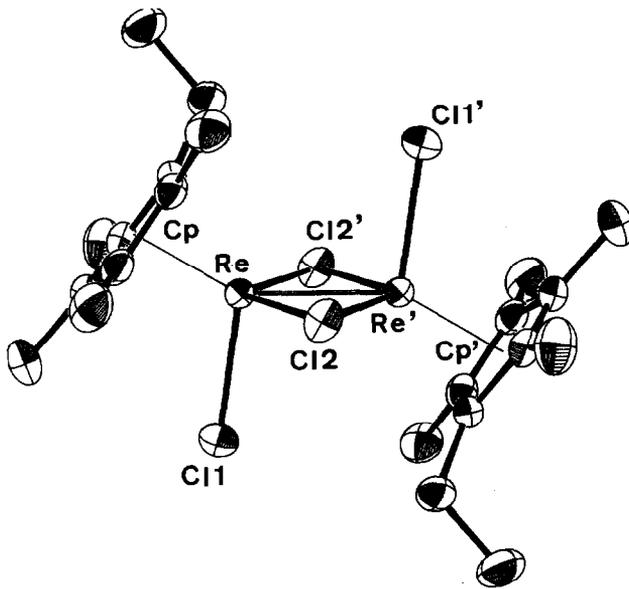


Fig. 1. Molekülstruktur von *trans*-Bis[( $\mu$ -chloro)chloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]( $Re=Re$ ) (3) im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ):  $Re-Re'$  250.6( $<1$ ),  $Re-Cl(1)$  240.6(1),  $Re-Cl(2)$  239.7(1),  $Re-Cl(2')$  240.1(1);  $Re-Cl(2)-Re'$  62.98(1). Das Molekül besitzt ein Symmetriezentrum. Eine ausführliche Strukturdiskussion bleibt einer nachfolgenden Publikation vorbehalten [5].

als 215 pm sind [2,8]. Dieser Vergleich legt im Einklang mit der starken Entschirmung der metallständigen Alkin-Kohlenstoffatome ( $^{13}C$ -NMR; Tab. 1) für die Bindungssituation zwischen dem  $d^4$ -Re-Zentrum und dem Alkin-Liganden die

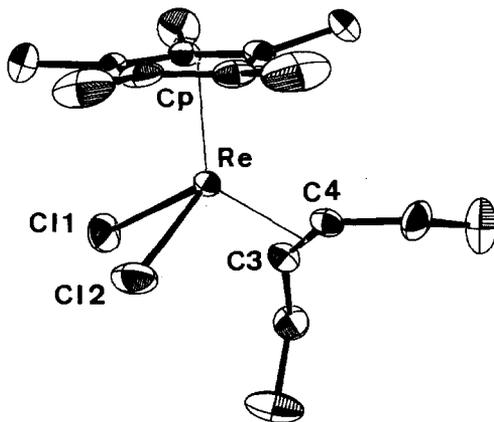
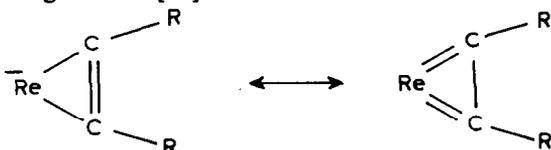


Fig. 2. Molekülstruktur des Hexin(3)-Komplexes 4 im Kristall (ORTEP-Darstellung ohne Wasserstoffatome); thermische Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^\circ$ ):  $Re-Cl(1)$  244.2(1),  $Re-Cl(2)$  236.6(1),  $Re-C(3)$  196.1(3),  $Re-C(4)$  196.9(3),  $C(3)-C(4)$  132.6(4);  $Cl(1)-Re-Cl(2)$  83.60(3). Eine ausführliche Strukturdiskussion bleibt einer nachfolgenden Publikation vorbehalten [5].

Resonanzbeteiligung einer Dicarben-Struktur am Grundzustand nahe. Auch in den  $\text{Re}^{\text{III}}$ -Komplexen  $\text{ReCl}_3(\text{PMePh}_2)(\text{MeC}\equiv\text{CMe})$  (195.7(5) pm, Mittelwert) und  $[\text{Re}(=\text{O})(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})][\text{SbF}_6]$  (204.0(5)/206.6(5) pm) findet man sehr kurze Bindungen zwischen den Alkin-Liganden und dem Metallatom [9]. Der CC-Abstand der Alkin-Einheit entspricht mit 132.6(4) pm näherungsweise einer Doppelbindung, ist aber für den Bindungstyp metallkoordinierter Alkine (2e- vs. 4e-Donor) nicht diagnostisch [10].



Mit besonderer Deutlichkeit tritt in der Struktur von **4** der ausgeprägte *trans*-Einfluss zugute, den 4e-Alkin-Liganden offenbar auszuüben vermögen: Die zum Hexin(3)-Liganden *trans*-ständigen Ringkohlenstoffatome sind um 15 pm länger an das Rheniumatom gebunden als die übrigen C-Atome dieses Liganden. Ein derart starker *trans*-Einfluss war in Rhenium-Komplexen dieser Reihe bisher nur bei Oxo-Gruppen beobachtet worden [2,9b].

#### Ausgewählte Arbeitsvorschriften

(1) *Bis*[( $\mu$ -chloro)chloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium)](*Re=Re*) (**3**). 460 mg (1.0 mmol) **1** werden in 25 ml THF suspendiert und mit 250 mg Al-Griess sowie mit einer katalytischen Menge  $\text{HgCl}_2$  versetzt. Nach 1 h Rühren bei 25 °C erwärmt man unter Rückfluss auf 60 °C. Binnen 1 h erhält man eine klare rotbraune Lösung über unverbrauchtem Al. Das Filtrat bringt man im Vakuum zur Trockene und extrahiert den Rückstand mit 10 ml  $\text{CHCl}_3$ . Den Extrakt filtriert man über eine mit  $\text{SiO}_2$  (Akt. II/III)/*n*-Hexan beschickte Fritte (1.5 cm;  $\varnothing$  2 cm) und wäscht mehrmals mit reinem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach. Das Rohprodukt kristallisiert man aus *n*-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  um (5 + 2 Vol.-Teile). Ausb. 150 mg (40%).

(2) *Dichloro*( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)[ $\eta^2$ -hexin(3)]rhenium(III) (**4**). 250 mg (0.5 mmol) **1** werden in einer Mischung aus 3.0 ml THF und 3.0 ml Hexin(3) suspendiert und mit 100 mg Al-Griess sowie mit einer katalytischen Menge  $\text{HgCl}_2$  versetzt. Nach 1–2 h Rühren bei 25 °C filtriert man die rotbraune Lösung und entfernt die flüchtigen Komponenten im Vakuum. Den Rückstand extrahiert man dreimal mit *n*-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 + 1 Vol.-Teile), bringt die vereinigten Extrakte zur Trockene und kristallisiert das Rohprodukt mehrfach aus *n*-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 + 1 Vol.-Teile) um. Ausb. 200 mg (85%).

(3) *Chloro*[ $\eta^2$ -hexin(3)]methyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(III) (**5**). 140 mg (0.3 mmol) **4** werden in 5 ml THF gelöst und bei –78 °C tropfenweise zu einer Lösung von 0.3 mmol  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  in 10 ml THF gegeben. Man lässt binnen 1 h auf 25 °C erwärmen, zieht dann die flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab und extrahiert den Rückstand mit *n*-Hexan/Diethylether (10 + 1 Vol.-Teile). Der Extrakt wird an einer auf –30 °C thermostatisierten mit silanisierendem  $\text{SiO}_2$ /*n*-Hexan beschickten Säule (l 25 cm,  $\varnothing$  1 cm) chromatographiert. **4** eluiert man als dunkelblaue Zone mit *n*-Hexan/Diethylether (20 + 1 Vol.-Teile); Nachreinigung durch Umkristallisation aus *n*-Pentan. Ausb. 60 mg (45%).

(4) [ $\eta^2$ -Hexin(3)]dimethyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(III) (**6**). 100 mg (0.2 mmol) **4** in 5 ml THF werden bei –78 °C tropfenweise zu einer Lösung von

0.4 mmol  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  in 10 ml THF gegeben. Man geht dann nach Arbeitsvorschrift (3) vor und erhält nach chromatographischer Aufarbeitung **6** als violettblaues, äusserst luftempfindliches Öl. Ausb. 45 mg (50%).

(5)  $[\eta^2\text{-Hexin(3)}]\text{oxo}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{rhenium(III)}$  (7). 140 mg (0.3 mmol) **4** in 10 ml THF werden mit 200 mg festem KOH sowie mit 0.1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Nach 1–2 h Rühren bei Raumtemperatur filtriert man die braune Lösung und entfernt die flüchtigen Komponenten im Vakuum. Der Rückstand wird mit 10 ml n-Pentan extrahiert. Den Extrakt chromatographiert man an silanisierendem  $\text{SiO}_2/\text{n-Hexan}$  (l 20 cm, 1 cm). Auf der Säule eluiert **7** als rote Zone mit n-Hexan/ $\text{CHCl}_3$  (10 + 1 Vol.-Teile). Ausb. 53 mg (40%).

**Dank.** Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung durch die HOECHST AG, den Fonds der Chemischen Industrie sowie das Bundesministerium für Forschung und Technologie.

### Literatur

- 1 J. Okuda, E. Herdtweck und W.A. Herrmann, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- 2 Zusammenfassungen: (a) W.A. Herrmann und J. Okuda, J. Mol. Catal., im Druck; (b) W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, Polyhedron, im Druck.
- 3 W.A. Herrmann, J.K. Felixberger, E. Herdtweck, A. Schäfer und J. Okuda, Angew. Chem., 99 (1987) 466; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., im Druck.
- 4 P.A. Belmonte, F.G.N. Cloke, K.H. Theopold und R.R. Schrock, Inorg. Chem., 23 (1984) 2365.
- 5 E. Herdtweck, R.A. Fischer und W.A. Herrmann, Publikation in Vorbereitung.
- 6 E.J.M. deBoer, J.D. With und A.G. Orpen, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 8271.
- 7 F.R. Kreissl und P. Friedrich, Angew. Chem., 89 (1977) 553; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977) 543.
- 8 E.O. Fischer, T.L. Lindner, H. Fischer, G. Huttner, P. Friedrich und F.R. Kreissl, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 648.
- 9 (a) F.W.B. Einstein, K.G. Tyers und D. Sutton, Organometallics, 4 (1985) 489; (b) J.M. Mayer, T.H. Tulip, J.C. Calabrese und E. Valencia, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 157.
- 10 F.R. Kreissl, W.J. Sieber, P. Hofmann, J. Riede und M. Wolfgruber, Organometallics, 4 (1985) 788 und die dort zitierte Literatur.
- 11 W.A. Herrmann, E. Voss, U. Küsthardt und E. Herdtweck, J. Organomet. Chem., 294 (1985) C37.