

**Preliminary communication**

**MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN HAUPTGRUPPENELEMENTEN  
 UND ÜBERGANGSMETALLEN**

**XXX \*. TRIOXO( $\eta^5$ -PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL)RHENIUM(VII):  
 SAUERSTOFFÜBERTRAGUNG AUF ORGANOZIRKONIUM(III)-  
 VERBINDUNGEN**

WOLFGANG A. HERRMANN\*, TOMÁS CUENCA und ULRICH KÜSTHARDT

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

(Eingegangen den 21. April 1986)

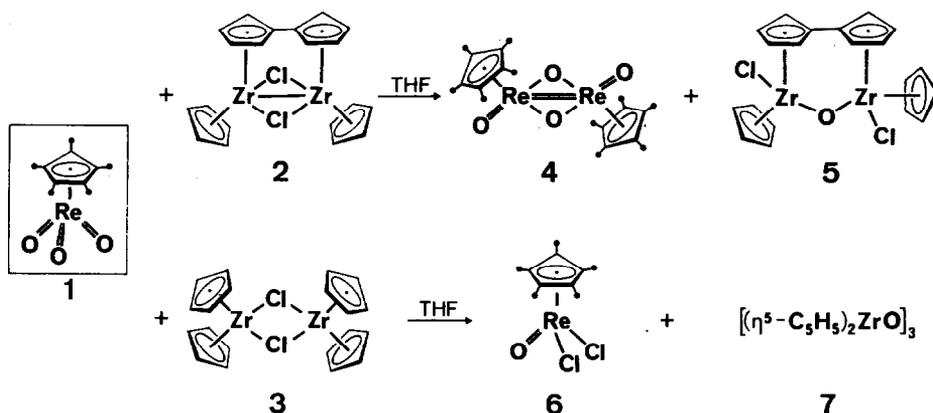
**Summary**

The title compound ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReO<sub>3</sub> transfers oxygen ligands to the organozirconium(III) complexes [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Zr( $\mu$ -Cl)( $\mu$ , $\eta^5$ : $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-)]<sub>2</sub> and [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zr( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> in fast and clean metathesis reactions in which the zirconium compounds are oxidized to their  $\mu$ -oxo derivatives [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)ZrCl( $\mu$ -O)( $\mu$ , $\eta^5$ : $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-)]<sub>2</sub> and [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zr( $\mu$ -O)]<sub>3</sub>, respectively.

Der mittlerweile bequem zugängliche Re<sup>VII</sup>-Komplex Trioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (1) lässt sich mit einer Vielfalt von Reagenzien unter teilweiser oder vollständiger Desoxygenierung reduzieren [2,3]. Bei Versuchen, dieses Molekül intakt an andere, oxophile Organometall-Fragmente zu fixieren, haben wir übersichtlich verlaufende Sauerstoff-Übertragungsreaktionen beobachtet, über die wir hier kurz berichten.

Die unlängst beschriebene Zirkonium(III)-Verbindung 2 [4,5] wird durch den Titelkomplex 1 nach Schema I in Sekundenfrist zum  $\mu$ -Oxo-Derivat 5 oxidiert, wenn man die beiden Komponenten im Molverhältnis 1/1 bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran-Lösung miteinander zur Umsetzung bringt; die glatt verlaufende Redox-Reaktion liefert als Reduktionsprodukt die bekannte zweikernige Rhenium(V)-Verbindung 4 [2,3]. Lässt man den Titelkomplex 1 dagegen auf den Zirkonium(III)-Komplex 3 [6] unter gleichen Bedingungen einwirken (Molverhältnis 1/1), so ereignet sich eine Redox-Metathese dergestalt dass die ursprünglich zirkoniumständigen Chloro-Liganden auf das Oxidationsmittel 1 übertragen werden,

\* IXXX. Mitteilung vgl. Ref. 1.



SCHEMA 1

das seinerseits die Zirkonium-Spezies zum literaturbekannten trinuklearen Oxo-Derivat **7** oxidiert [7]; diese Reaktion, die neben **7** den Chlororhenium-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})\text{Cl}_2$  (**6**) liefert, beruht auf einem metathetischen Oxidationsstufenwechsel nach  $\text{Re}^{\text{VII}}/\text{Zr}^{\text{III}} \rightarrow \text{Re}^{\text{V}}/\text{Zr}^{\text{IV}}$ .

Als Zwischenstufen der in Schema 1 zusammengefassten Reaktionen dürfen  $\text{ReOZr}$ -Spezies bisher unbekannter Zusammensetzung und Struktur angenommen werden, die aber offensichtlich aufgrund der ausgeprägten, bereits anderweitig dokumentierten Oxophilie der zweikernigen  $\text{Zr}^{\text{III}}$ -Vorstufen [4,5] in die isolierbaren, homonuklearen Folgeprodukte **4–7** zerfallen. Im Lichte der hier vorgestellten übersichtlichen Sauerstoff-Übertragungsprozesse lässt der  $\text{Re}^{\text{VII}}$ -Titelkomplex **1** ein ergiebiges Synthesepotential für Oxo-Komplexe anderer Übergangsmetalle erwarten.

#### Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (absoluierte,  $\text{N}_2$ -gesättigte Lösungsmittel; Schlenkrohr- und Glove-Box-Technik).

1. Umsetzung von Trioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**1**) mit  $(\mu, \eta^5 : \eta^5\text{-Fulvalen})\text{bis}[\mu\text{-chloro}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{zirkonium}]$  (**2**). 100 mg (0.27 mmol) **1** und 137 mg (0.27 mmol) **2** werden in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur miteinander zur Umsetzung gebracht. In Sekundenfrist tritt eine Farbänderung von gelb nach braun ein. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft; die entstandenen Produkte **4** und **5** werden IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie massenspektrometrisch durch Vergleich mit authentischen Proben charakterisiert. Im Produktgemisch sind die Startsubstanzen **1** und **2** nicht mehr nachweisbar (IR, MS,  $^1\text{H-NMR}$ ).

**4**: IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 933 sst [ $\nu(\text{ReO})$ ]; 640 st, 621 m, 538 st [ $\nu(\text{ReORe})$ ].  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $28^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{CH}_3)$  2.07 [s] ppm. FD-MS:  $m/e$  708 (bzgl.  $^{187}\text{Re}$ ).

**5**: IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 735 st, 702 st [ $\nu(\text{ZrOZr})$ ].  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $28^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  6.27 [s, 10H] ppm;  $\delta(\text{C}_{10}\text{H}_8)$  6.75 [m, 2H], 6.56 [m, 2H], 6.32 [m, 2H], 5.97 ppm [m, 2H]. EI-MS:  $m/e$  524 (bzgl.  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ).

2. Umsetzung von Trioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**1**) mit Bis[ $\mu\text{-chlorobis}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{zirkonium}]$  (**3**). 200 mg (0.54 mmol) **1** und 277 mg

(0.54 mmol) **3** werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst. Während 1 h Rühren bei Raumtemperatur färbt sich die Lösung grün. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden die entstanden Produkte **6** und **7** durch Vergleich der IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - sowie Massenspektren mit jenen authentischer Proben charakterisiert.

**6**: IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 964 st, 948 st [ $\nu(\text{ReO})$ ].  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{CH}_3)$  2.23 [s] ppm. EI-MS:  $m/e$  408 (bzgl.  $^{187}\text{Re}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ).

**7**: IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 750 br [ $\nu(\text{ZrOZr})$ ].  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $26^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  6.28 [s] ppm.

**Dank.** Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie, die Hermann Schlosser-Stiftung der Degussa AG (Stipendium U.K.), die Alexander von Humboldt-Stiftung (Stipendium T.C.) und das Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

### Literatur

- 1 W.A. Herrmann, U. Küsthardt, A. Schäfer und E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, im Druck.
- 2 (a) W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.*, 23 (1984) 383; (b) W.A. Herrmann, E. Voss und M. Flöel, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) C5; (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, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *ibid.*, 97 (1985) 857 bzw. 24 (1985) 860.
- 3 Übersichtsartikel: W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 111.
- 4 T.V. Ashworth, T. Cuenca, E. Herdtweck und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 278; *Angew. Chem. internat. Edit. Engl.* 25 (1986) 289.
- 5 T.V. Ashworth, T. Cuenca und W.A. Herrmann, *Organometallics*, im Druck.
- 6 (a) T. Cuenca und P. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 61; (b) G. Fochi, G. Guidi und C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1984) 1253.
- 7 G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1767.