

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

LVII *. Alkyl- und Aryl-Komplexe der Organorhenium-Reihe

Wolfgang A. Herrmann *, Martina Flöel ** und Eberhardt Herdtweck

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching b. München (Deutschland)

(Eingegangen den 16. Mai 1988)

Abstract

Both the mono- and dialkyl derivatives formulated as $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{Cl})\text{R}$ (**4f–g**) and $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOR}_2$ (**3a–g**), respectively, are formed upon treatment of dichloro(oxo) (η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**1**) with the corresponding Grignard reagents. The dimethyl- (**3a**), dibenzyl- (**3e**), diphenyl- (**3f**), and trimethylsilylmethyl- (**4g**) complexes were characterized by single crystal X-ray diffraction studies. The highest degree of unsymmetry of the C_5Me_5 complexation is found in the diphenyl derivative **3f**. This effect to a large extent is attributable to the pronounced *trans* influence of the oxo ligands. The crystallographically characterized η^3 -allyl complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Br}_2$ (**5**) of pseudo-tetrahedral geometry is formed from **1** and allylmagnesium bromide. Reaction of the "di-Grignard reagent" $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{MgBr})_2$ (**2i**) with **1** yields the first stable rhenacyclobutane $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2)\text{O}$ (**3i**).

Zusammenfassung

Nach der Grignard-Methode sind ausgehend von Dichloro(oxo) (η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**1**) sowohl Mono- als auch Dialkyl-Derivate der Formeln $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{Cl})\text{R}$ (**4f–g**) bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOR}_2$ (**3a–g**) zugänglich, von denen die Dimethyl- (**3a**), Dibenzyl- (**3e**), Diphenyl- (**3f**) und Trimethylsilylmethyl- (**4g**) Komplexe durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert sind. Die dezentrale Koordination des C_5Me_5 -Liganden ist beim Diphenyl-Komplex **3f** am stärksten ausgeprägt und wird vorwiegend auf den starken *trans*-Einfluß des

* LVI. Mitteilung vgl. Ref. 1.

** Neue Anschrift: HOECHST AG, Anorganische Chemikalien (F + E), D-6230 Frankfurt 80.

Oxo-Liganden zurückgeführt. Mit Allylmagnesiumbromid ergibt **1** die röntgenographisch als pseudo-tetraedrisch aufgebauten η^3 -Allyl-Komplex erkannte Verbindung (η^5 -C₅Me₅)Re(η^3 -C₃H₅)Br₂ (**5**). Das "Di-Grignard-Reagens" (CH₃)₂C(CH₂-MgBr)₂ (**2i**) bildet mit **1** das erste stabile Rhenacyclobutan (η^5 -C₅Me₅)Re(CH₂C(CH₃)₂CH₂)O (**3i**).

Einleitung

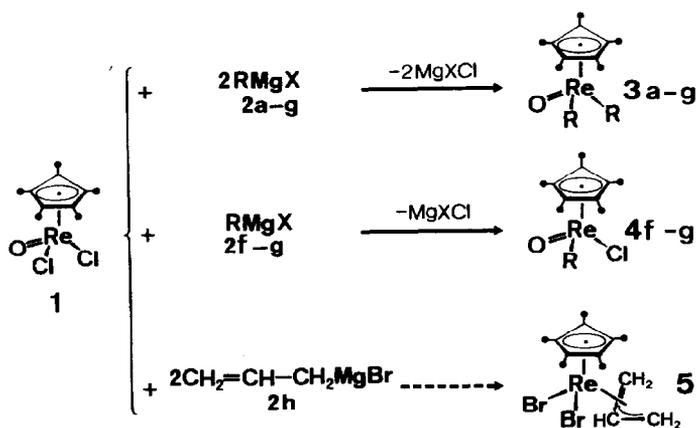
In vorangegangenen Publikationen dieser Reihe haben wir mehrfach auf die präparative Schlüsselstellung der Verbindung **1** in der Chemie von Organorheniumoxiden hingewiesen und durch etliche Beispiele belegt [2–4]. Aus **1** lassen sich auch d^2 -Re^V-Alkylkomplexe gewinnen. Diese sind einerseits recht einfach darstellbar [3,5], stellen andererseits aber bei geeigneter Wahl der Substituenten interessante Folgereaktionen in Aussicht, so daß wir diese Substanzklasse unter präparativen und strukturchemischen Aspekten näher untersucht haben.

Synthese, Spektroskopie und Strukturchemie

Alkyl- und Aryl-Komplexe

Umsetzung von **1** mit Methylmagnesiumiodid **2a** im exakten (!) Molverhältnis 2/1 führt in Tetrahydrofuran-Lösung bei -78°C in Minutenfrist zum einkernigen Dimethyl-Derivat **3a**. Der deuterierte Komplex **3b** wird analog synthetisiert (Schema 1).

Die Komplexe **3a, b** werden säulenchromatographisch gereinigt und IR- und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Die Infrarotspektren weisen eine bisher unerklärliche Besonderheit auf: C_s-symmetrische Komplexe wie (η^5 -C₅Me₅)ReOX₂ (X = Alkyl) sollten nur *eine* infrarotaktive ReO-



	a	b	c	d	e	f	g
R	CH ₃	CD ₃	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ Si(CH ₃) ₃

Schema 1.

Valenzschwingung der Rasse A_1 ergeben. Experimentell beobachtbar sind jedoch sowohl im Festkörper- (KBr) als auch im Flüssigfilm-Spektrum (Nujol) zwei Schwingungsbanden (z.B. für $X = \text{CH}_3$: 965 und 948 cm^{-1}).

2a könnte über eine α -Wasserstoff-Eliminierung unter Methan-Bildung in einen hinsichtlich der Olefin-Metathese interessanten Carben-Komplex übergehen. Eine Vakuum-Feststoffthermolyse bei 200 °C ergibt 91% Methan, während höhere Kohlenwasserstoffe nur untergeordnet auftreten (4% C_3H_6 , 2% *i*- C_4H_8 , 3% C_4H_6). Eine sorgfältige GC/MS-Untersuchung des während der Feststoffthermolyse von **3b** entwickelten Gases (75% CD_4 + 25% CD_3H) zeigt, daß **3a** und **3b** hauptsächlich über eine α -H-Abstraktion mit anschließender reduktiver Eliminierung abgebaut werden. Als Zwischenstufe der Methan-Eliminierung wäre dann ein Carben-Komplex der Formel " $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CH}_2)\text{O}$ " anzunehmen.

Wilkinson et al. vermieden bei der Darstellung von Alkylrheniumoxiden wegen der zu befürchtenden Stabilitätseinbußen die Verwendung von Alkylresten mit β -Wasserstoffatomen. Entsprechend ist nach eigenen Befunden Methylrheniumtrioxid, CH_3ReO_3 , eine thermisch außerordentlich stabile Substanz, während sich das Ethyl-Derivat $\text{C}_2\text{H}_5\text{ReO}_3$ bisher der Isolierung entzogen hat [3d]. Demgegenüber ermöglicht der π -stabilisierende Pentamethylcyclopentadienylring die Synthese von Alkyl-Komplexen, deren Alkylreste β -Wasserstoffatome enthalten. So führt die Umsetzung von **1** mit Ethyl- und *n*-Butylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran-Lösung bei -78 °C übersichtlich zu den Dialkyl-Komplexen **3c** bzw. **3d**. Im Vergleich zum Methyl-Derivat **3a** fällt lediglich eine größere Oxidationsempfindlichkeit in Lösung auf, die thermische Beständigkeit ist hingegen vergleichbar.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3c** (C_6D_6 , 27 °C) zeigt neben dem Singulett für den Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (δ 1.44 ppm) noch drei weitere Signalsätze: ein Triplett (δ 2.01 ppm) sowie zwei Doppelquartetts (δ 2.41, 3.08 ppm). Letztere sind den Protonen der Methylengruppen zuzuordnen, die zueinander diastereotop und somit chemisch nicht äquivalent sind. Aufgrund der geminalen Kopplung (12.2 Hz) resultieren für diese Protonen keine Quartetts, sondern Doppelquartetts. Beim Zerfall von **3c** (Feststoffthermolyse bei 200 °C) dominiert die β -Wasserstoffeliminierung (66% Ethylen); die reduktive Ethyl-Kupplung ist ein untergeordneter Prozeß (25% C_4 -Kohlenwasserstoffe).

Neben dem Singulett der C_5Me_5 -Gruppe bei 1.48 ppm weist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3d** fünf weitere Signalgruppen auf. Wie bei **3c** erscheinen die Resonanzen der beiden Protonen am α -Kohlenstoffatom deutlich separiert (δ 2.95, 2.44 ppm; ddd-Struktur mit geminaler Kopplung von 11.6 Hz und vicinaler Kopplung von 5.25 Hz). Diese Feinstruktur beweist, daß auch die beiden Protonen, die das β -Kohlenstoffatom trägt, diastereotop sind. Der dazugehörige Signalsatz erscheint bei 2.24 ppm; eine Vielzahl benachbarter Wasserstoffatome erlaubt keine Interpretation der Feinstruktur, da diese durch das Spektrometer nicht aufgelöst werden kann. Im Einklang mit der größeren Entfernung vom zentralen Rheniumatom wird der diastereotope Einfluß geringer und somit fällt die Separierung in zwei getrennte Signalgruppen weg. Dieser Trend setzt sich mit zunehmendem Abstand vom Rheniumatom fort. Die Signalgruppe der γ -ständigen Protonen (δ 1.68 ppm) zeigt Quartettstruktur, resultierend aus einer vicinalen Kopplung (7.32 Hz) zur endständigen Methylgruppe. Die Frage, ob noch eine geringe Diastereotopie der beiden Protonen vorliegt, kann nicht eindeutig geklärt werden, da die eventuell entstehenden Unterschiede in den Kopplungen höherer Ordnung so gering sind, daß

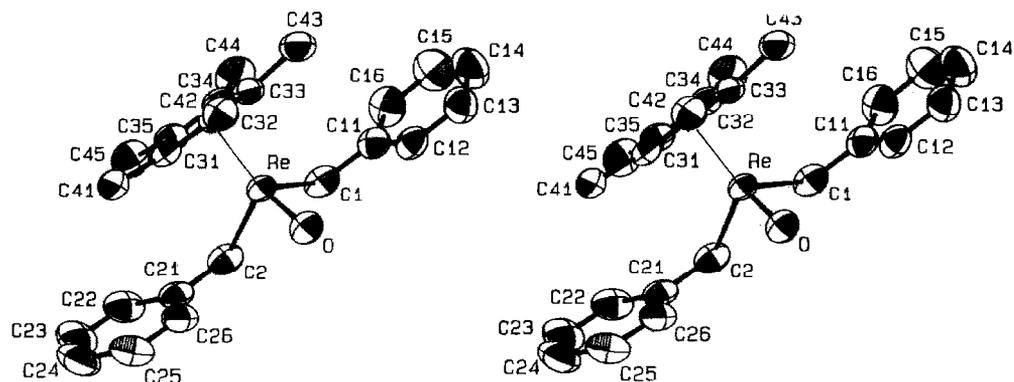


Fig. 1. Molekülstruktur (Stereobild) des Rhenium(V)-Komplexes **3e** im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

sie nicht aufgelöst sind. Eine Antwort ist erst unter Berücksichtigung des Signals der endständigen Methylgruppe möglich. Die Symmetrie des bei 1.12 ppm zentrierten Signalsatzes deutet darauf hin, daß es sich in diesem Fall, im Gegensatz zur Verbindung **3c**, um ein echtes Triplett (J 7.32 Hz) handelt. Der diastereotope Einfluß der weiteren Liganden am Metallatom wirkt sich also bis zum relativ weit entfernten β -Kohlenstoffatom aus.

Das Dibenzyl-Derivat **3e** resultiert nach Schema 1 aus der Umsetzung von **1** mit Benzylmagnesiumchlorid (**2e**) in Tetrahydrofuran-Lösung. Die Molekülstruktur dieser *16e*-Spezies wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt, wonach das Rheniumatom eine verzerrt tetraedrische Ligandensphäre besitzt (Fig. 1) *, wenn man dem C_5Me_5 -Ringliganden eine Koordinationstelle zuweist.

Der Re–O-Bindungsabstand ist mit 168.6(2) pm vergleichbar den anderen Re–O-Doppelbindungen. Die Abstände zwischen Rhenium und den Kohlenstoffatomen der Benzyliganden (216.3(3) bzw. 217.5(3) pm) sind mit Werten korrelierbar wie sie auch für andere Alkylrhenium-Komplexe gefunden wurden [3]. Auffallend sind wiederum die deutlichen Unterschiede in den Bindungslängen zwischen Rhenium und den Kohlenstoffatomen des π -gebundenen Ringliganden (dezentrale Koordination, Tab. 1).

Umsetzung von **1** mit Phenyl- und Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid **2f** bzw. **2g** führt unter ähnlichen Reaktionsbedingungen zu einem aus mono- und dialkylierter Verbindung bestehenden Produktgemisch. Die Bildung eines Produktgemisches wird nur in diesen speziellen Fällen beobachtet. Steigert man das Molverhältnis zwischen **1** und dem Grignard-Reagens von 1/2 auf 1/3, so ist eine selektive Darstellung der Diphenyl- bzw. Bis(trimethylsilylmethyl)-Komplexe möglich. Demgegenüber gelingt die Reindarstellung der monosubstituierten Verbindung über die Grignard-Route auch dann nicht, wenn das Grignard-Reagens *im Unterschub* eingesetzt wird. Es resultiert vielmehr stets ein Gemisch aus mono- und disubstituierter Spezies sowie unverbrauchtem **1**.

Für den Fall $R = CH_2SiMe_3$ lassen sich die Mono- und Dialkylierungsprodukte **4g** bzw. **3g** säulenchromatographisch an silanisierendem Kieselgel voneinander tren-

* Vgl. Fußnote Seite 328 (**3e**).

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) des Dibenzyl-Komplexes **3e**^a

Re–O	168.6(2)	Re–C(31)	226.8(3)
Re–C(1)	217.5(3)	Re–C(32)	215.6(3)
Re–C(2)	216.3(3)	Re–C(33)	225.9(3)
Re–Cp	197.5	Re–C(34)	252.2(3)
		Re–C(35)	252.2(3)
O–Re–C(1)	98.6(1)	C(1)–Re–C(2)	83.1(2)
O–Re–C(2)	98.4(1)	C(1)–Re–Cp	121.0
O–Re–Cp	124.8	C(2)–Re–Cp	121.5

^a Cp bezeichnet den Schwerpunkt aus C(31), C(32) und C(33) des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden.

nen. Zwar sind beide Substanzen mit n-Hexan eluierbar, doch zeichnet sich **3g** durch eine geringere Laufgeschwindigkeit am Trägermaterial aus. Die Molekülstruktur von **4g** ist durch Einkristall-Röntgenbeugung gesichert. Als Besonderheit besitzt die Verbindung vier verschiedene Liganden am Rheniumatom und ist damit chiral; in der Elementarzelle bilden die enantiomeren Moleküle ein Racemat. Die verzerrt tetraedrische Molekülstruktur fügt **4g** gut in die Reihe vierfach koordinierter Rhenium(V)-Komplexe ein (Fig. 2, Tab. 2).

Der Re–O-Abstand liegt mit 169.3(2) pm in dem für Re–O-Doppelbindungen typischen Bereich. Der Rhenium–Chlor-Abstand ist mit 234.4(1) pm vergleichbar den Abständen verwandter Oxo(halogen)-Komplexe. Auch der Abstand zwischen Rhenium und dem Kohlenstoffatom des Trimethylsilylmethyl-Liganden (213.3(3) pm) entspricht einer Einfachbindung. Charakteristisch ist erneut die dezentrale Koordination des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden, die allerdings bei der nachfolgend diskutierten Molekülstruktur noch deutlicher in Erscheinung tritt als hier.

Für R = C₆H₅ lassen sich die mono- und dialkylierten Verbindungen **4f** bzw. **3f** chromatographisch nicht voneinander trennen. Silanisiertes Kieselgel, Florisil sowie Kieselgel führen auch bei sehr langsamen Eluiergeschwindigkeiten nicht zum Ziel,

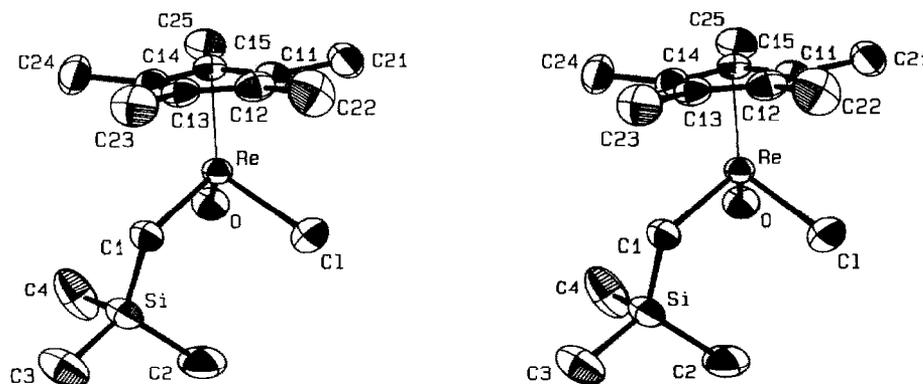


Fig. 2. Molekülstruktur (ORTEP-Stereo-Darstellung) der chiralen Rhenium(V)-Verbindung **4g** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome weggelassen.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) des Trimethylsilylmethyl-Komplexes **4g**^a

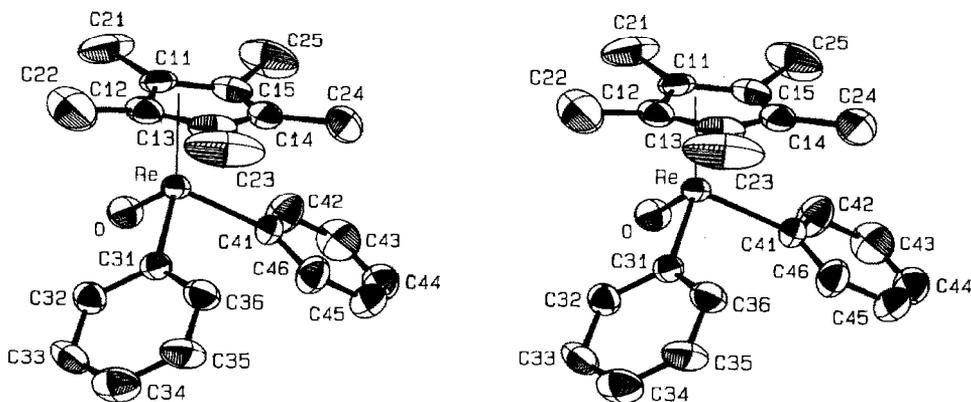
Re-Cl	234.4(1)	Re-C(11)	223.3(2)
Re-O	169.3(2)	Re-C(12)	251.8(2)
Re-C(1)	213.3(3)	Re-C(13)	249.9(2)
Re-Cp	194(3)	Re-C(14)	221.4(2)
		Re-C(15)	213.6(2)
Cl-Re-O	102.45(7)	O-Re-C(1)	101.2(1)
Cl-Re-C(1)	85.40(8)	O-Re-Cp	119.5
Cl-Re-Cp	121.9	C(1)-Re-Cp	119.8

^a Cp bezeichnet den Schwerpunkt aus C(11), C(14) und C(15) des C_5Me_5 -Liganden.

und an Aluminiumoxiden wird das Substanzgemisch derart fest adsorbiert, daß es sich mit keinem noch so polaren Lösungsmittel eluieren läßt. Anhand des 1H -NMR- sowie des Massenspektrums läßt sich jedoch eindeutig feststellen, daß im Gemisch die Verbindungen **3f** und **4f** im Verhältnis 5/1 vorliegen.

Auch das Diphenyl-Derivat **3f** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert*. Erwartungsgemäß besitzt es ebenfalls eine verzerrt tetraedrische Molekülgeometrie (Fig. 3, Tab. 3).

Der Re-O-Abstand entspricht mit 169.2(4) pm den literaturbekannten Werten für Re-O-Doppelbindungen [3]. Besonders auffallend ist jedoch die stark unsymmetrische Metallfixierung des fünfgliedrigen Ringliganden (Fig. 4), die sich in deutlich verschiedenen, um 37 pm (!) voneinander abweichenden Re-C-Abständen äußert [C(11)-C(15)]. Daher sollte die Fixierung des Pentamethylcyclopentadienylringes eher als η^3 -Allyl-/ η^2 -Olefin-Koordination angesehen werden. Dies spiegelt sich auch in den C-C-Bindungsabständen des Ringliganden wider: Der C(13)-C(14)-Abstand ist mit 137.7(10) pm einer CC-Doppelbindung nahe, während die Bindungsabstände zwischen den restlichen Kohlenstoffatomen des Ringes mit ca. 143 pm im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindung liegen. Diese dezentrale Koordination des Ringliganden wird bei vielen Oxorhenium-Halbsand-

Fig. 3. Molekülstruktur (ORTEP-Stereo-Darstellung) des Diphenyl-Komplexes **3f**.* Vgl. Fußnote Seite 328 (**3f**).

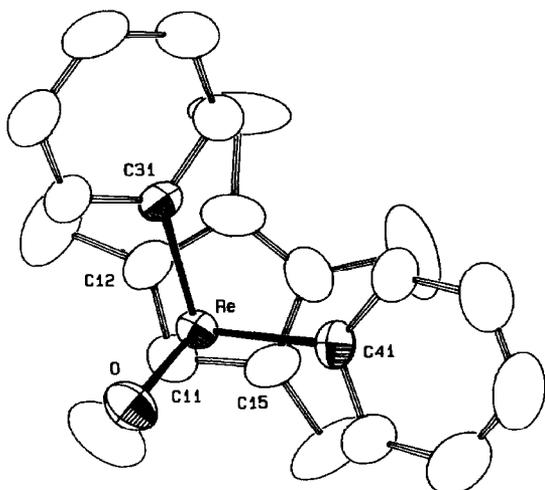


Fig. 4. Projektion der Molekülstruktur von **3f** auf die durch C(11), C(12) und C(15) definierte Ebene zur Verdeutlichung der ausgeprägten dezentralen Metallfixierung des C_5Me_5 -Liganden.

wich-Komplexen im Festkörper beobachtet. Dafür verantwortlich ist, abgesehen von sterischen Faktoren wie etwa der Raumerfüllung eines Phenyl-Liganden, der starke *trans*-Einfluß terminaler Oxo-Gruppen.

Allyl-Komplexe

Einen unerwarteten Verlauf nimmt die Umsetzung von **1** mit Allylmagnesiumbromid (**2h**). In diesem Sonderfall greift das Grignard-Reagens nämlich bevorzugt die Metall-Sauerstoff-Gruppierung an. Gleichzeitig erfolgt ein Austausch des leichteren Halogens (Chlor) gegen das schwerere (Brom). Es resultieren zwei formelisomere Verbindungen **5** und **5'**.

5 ist spektroskopisch (IR, MS) sowie röntgenographisch gesichert. Aufgrund des Paramagnetismus ($17e$ -Spezies, d^3 - Re^{IV}) zeigt der Komplex weder im 1H - noch im ^{13}C -NMR-Spektrum Signale. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (25 und

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) des Diphenyl-Komplexes **3f**^a

Re–O	169.2(4)	C(11)–C(12)	143.0(8)
Re–C(31)	212.0(6)	C(11)–C(15)	143.7(10)
Re–C(41)	213.1(6)	C(12)–C(13)	141.9(10)
Re–C(11)	217.4(7)	C(13)–C(14)	137.7(10)
Re–C(12)	227.3(6)	C(14)–C(15)	143.8(8)
Re–C(13)	254.4(6)		
Re–C(14)	234.5(7)		
Re–C(15)	225.1(7)		
Re–Cp	198.5		
O–Re–C(31)	98.3(2)	C(31)–Re–C(41)	109.0(1)
O–Re–C(41)	97.1(2)	C(31)–Re–Cp	119.2
O–Re–Cp	124.3	C(41)–Re–Cp	118.5

^a Cp bezeichnet den Schwerpunkt aus C(11), C(12) und C(15) des C_5Me_5 -Liganden.

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) des paramagnetischen π -Allyl-Komplexes **5**^a (Raumtemperatur-Struktur)

Re–Br(1)	253.5(1)	Re–Cal	192.7
Re–Br(2)	253.8(1)	Re–Cp	196.8
Re–C(1)	223.5(6)	C(1)–C(2)	141.1(9)
Re–C(2)	212.1(5)	C(2)–C(3)	141.4(8)
Re–C(3)	219.9(5)		
Re–C(11)	228.6(4)		
Re–C(12)	226.4(5)		
Re–C(13)	228.8(5)		
Re–C(14)	236.5(5)		
Re–C(15)	234.6(5)		
Br(1)–Re–Br(2)	86.91(3)	Br(2)–Re–Cal	100.0
Br(1)–Re–Cal	99.8	Br(2)–Re–Cp	115.3
Br(1)–Re–Cp	115.8	Cal–Re–Cp	129.8
C(1)–C(2)–C(3)	112.8(5)		

^a Cp bezeichnet den Schwerpunkt des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden. Cal bezeichnet den Schwerpunkt des Allylliganden.

–100 °C) * wies das Vorliegen eines π -Allyl-Komplexes mit verzerrt tetraedrischer Molekülstruktur nach (Fig. 5 und Fig. 6). Die Tieftemperaturmessung liefert keine signifikant unterschiedlichen Ergebnisse in den Bindungsabständen bzw. -winkeln im Vergleich zur Raumtemperaturmessung. Im folgenden wird daher auf deren Ergebnisse näher eingegangen.

Im Gegensatz zu Re^{V} -Komplexen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOX}_2$ ist der π -aromatische Ligand hier nahezu zentral metallfixiert. Die Re–Br-Abstände (ca. 254 pm) entsprechen literaturbekannten Werten. Der Allyl-Ligand ist η^3 -artig an das Metallatom koordiniert. Dieser Befund äußert sich zum einen in den übereinstimmenden C(1)–C(2)- und C(2)–C(3)-Abständen, die mit ca. 141 pm im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungen liegen. Zum anderen sind die Re–C(1)-

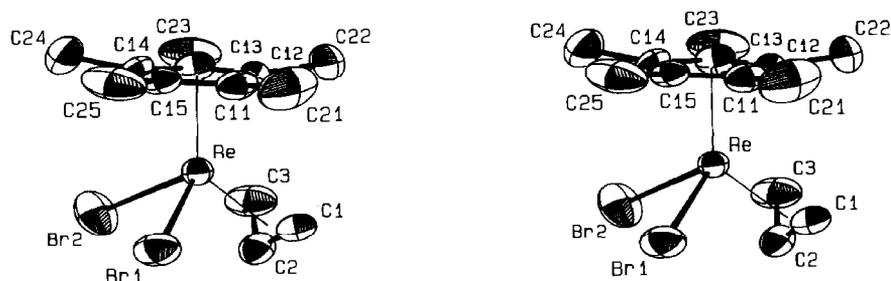


Fig. 5. Molekülstruktur (ORTEP-Stereo-Darstellung) des paramagnetischen π -Allyl-Komplexes **5** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

* Weitere Einzelheiten zu den in dieser Publikation enthaltenen Kristallstrukturbestimmungen der Verbindungen **3f**, **4g** und **5** sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Leopoldshafen-Eggenstein, hinterlegt und sind unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53132, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erhältlich. Die Verbindung **3e** ist bereits in Lit. 3c näher beschrieben.

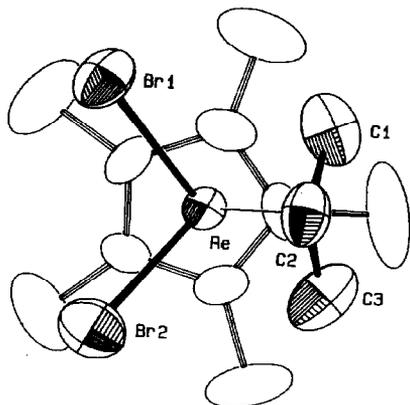


Fig. 6. Projektion der Molekülstruktur von **5** in Richtung auf den ebenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden. Die dezentrale Metallkoordination des C_5Me_5 -Liganden ist hier weit weniger ausgeprägt als beispielsweise beim Diphenyl-Komplex **3f** (Fig. 4).

und Re–C(3)-Abstände innerhalb der Standardabweichungen identisch; der mittlere Re–C(2)-Abstand ist im Vergleich mit ihnen etwas kürzer. Solche Bindungsverhältnisse findet man bei vielen η^3 -Allyl-Komplexen (Tab. 5) [16–21].

Die exakte Struktur der violetten Verbindung **5'** ist noch zweifelhaft. Sie wandelt sich sowohl in Lösung (bei tiefen Temperaturen langsam, bei Raumtemperatur schnell) als auch in Festsubstanz *irreversibel* in grünes **5** um. Diese Umwandlung erfolgte auch bei der röntgendiffraktometrischen Vermessung eines Einkristalls von **5'** bei 25 °C; damit verbunden ist eine Änderung des Gitters: **5'** kristallisiert triklin, **5** dagegen orthorhombisch. Die bisher vorliegenden Daten lassen unter Vorbehalt

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel einiger Allyl-Metallkomplexe

Verbindung	Bindungslängen (C–C) (pm)	Bindungswinkel (C–C–C) (°)	Ref.
$Re_2(C_3H_5)_4^a$	139(5)	126(4)	16
	141(6)	121(3)	
	140(4)		
	146(5)		
$(\eta^5-C_5H_5)Mo(C_3H_5)(CO)_2$	138.0(4)	121.4(4)	17
$Ni(C_3H_5)_2$	141.4(1)	120.5(1)	6e
	141.7(1)		
	140.7(4)		
$(\eta^5-C_5H_5)Mo(C_3H_5)_2$	139.6(4)	119.5(2)	18
	139.6(4)	119.6(2)	
	141.4(4)		
$(\eta^5-C_5H_5)Cr(C_3H_5)_2$	140.8(3)	120.2(2)	19
	140.7(3)	121.0(2)	
	140.3(3)		
	141.1(3)		
$(C_3H_5)_2Fe_2(CO)_6$	141.7(5)	120.4(4)	20
	138.9(5)		
$(\eta^5-C_5H_5)Zr(C_3H_5)-$ $(\eta^4-C_4H_6)$	144.0(8)	119.9(9)	21

^a Re–C-Abstände: 216(4), 218(4) und 224(4) pm.

den Schluß zu, daß die beiden Verbindungen Strukturisomere sind, indem sie sich nur in der Koordinationsart des Allyl-Liganden (η^1 : η^2 bzw. η^3) unterscheiden (Schema 2).

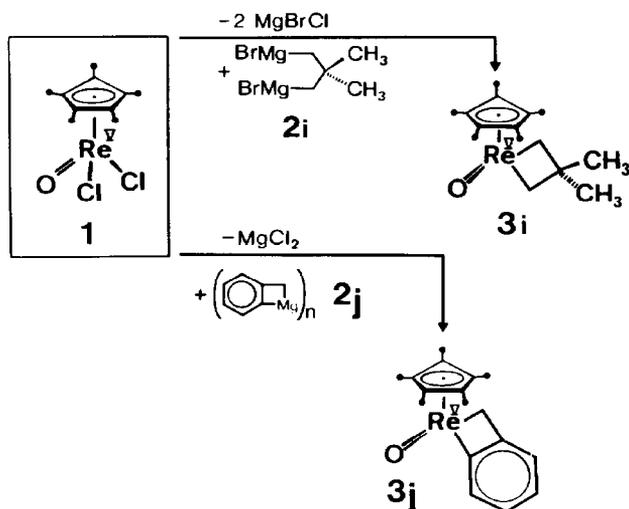


Schema 2.

Da eine notwendige empirische Absorptionskorrektur wegen der erfolgten Umwandlung (Kristallbruchstück, keine Fläche) nach **5** nicht mehr durchgeführt werden konnte, sind die röntgendiffraktometrisch ermittelten Abstandsdaten stark fehlerbelastet und entsprechend vorsichtig zu bewerten. Der C(1)–C(2)-Abstand ist mit 131 ± 2 pm einer Doppelbindung vergleichbar, während der C(2)–C(3)-Abstand mit 142 ± 2 pm im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindung liegt. Die Re–C-Abstände sind mit jenen der Verbindung **5** vergleichbar. Die η^1 : $\eta^2 \rightarrow \eta^3$ -Umlagerung ist für Allylmetall-Komplexe grundsätzlich bekannt [6]. Allen Bemühungen zum Trotz konnte **5'** nicht wieder in einkristalliner Form erhalten werden. Unbeantwortet bleiben damit auch die Fragen nach der Natur der irreversiblen Phasenumwandlung $5' \rightarrow 5$.

Neue Rhenacyclen

Metallacyclobutane sind u.a. wegen ihrer Bedeutung als katalytische Intermediate in wichtigen industriellen Katalyseprozessen von Interesse [9–11,27,28]. Wenngleich sie daher intensiv untersucht werden, fehlten bis vor kurzem allgemeine Synthesemethoden für diese Verbindungsklasse. Nicht bekannt waren Rhenacyclobutane. Das von Bergman et al. publizierte Rhenacyclopentan (η^5 -C₅H₅)(CO)₂Re(CH₂)₃-CH₂ war das bisher kleinste stabile Ringsystem dieses Metalls [7]. Sein niedriges



Schema 3.

Homologes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\overline{\text{Re}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2}$ wurde als instabiles Zwischenprodukt postuliert, konnte aber nicht eindeutig charakterisiert werden [8]. Diese Lücke ist umso auffallender, als oxidische Rhenium-Verbindungen mit zu den wirksamsten Katalysatoren der Olefin-Metathese gehören, zumal hier nach dem allgemein akzeptierten *Chawin*-Mechanismus Rhenacyclobutane eine wichtige Rolle spielen sollten, wenn sie am Metallatom eine Oxo-Funktion tragen [9–11].

Umsetzung von **1** mit dem 1,3-Di-Grignard-Reagens **2i** [12] führt in Diethylether-Lösung bei Raumtemperatur nach der in der Grignard-Chemie üblichen Aufarbeitung zu einem roten Pulver (Schema 3), das sich mit violetter Farbe in Benzol löst. Aufgrund der spektroskopischen Daten (NMR, MS) handelt es sich hierbei um das erste stabile Rhenacyclobutan **3i**. Es enthält noch ca. 7% einer Verunreinigung des zweikernigen Komplexes $\text{Me}_2\text{C}[\text{CH}_2\text{Re}(=\text{O})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}]_2$. Charakteristisch im ^1H -NMR-Spektrum von **3i** ist das AX-Muster für die diastereotopen geminalen Methylenprotonen der α - und γ -Kohlenstoffatome. Die Diastereotopie ist auf die beiden Liganden (C_5Me_5 und O) zurückzuführen. Auf analogem Wege erhält man aus **1** und dem Organomagnesium-Reagens **2j** [13] in Tetrahydrofuran-Lösung bei -78°C das stabile Rhena(V)-cyclobutabenzol (**3j**) als etwas verunreinigtes braunes Pulver (Schema 3). Auch hier folgt die Konstitution schlüssig aus den spektroskopischen Daten, insbesondere NMR-spektroskopisch aus dem AX-Muster der geminalen α -Methylenprotonen. Thermisch sind die beiden neuen Rhenacyclen stabil. Besonders die hohe Stabilität von **3i** ist überraschend; so beobachtet man beim Erhitzen in Benzol nach 3 h bei 80°C oder 90 min bei 100°C keinerlei Zersetzung. Im Massenspektrometer hingegen wird **3i** unter Bildung von Isobuten zu nicht isolierbarem “[$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})(=\text{CH}_2)$]” abgebaut. Die [2 + 2]-Addition an dieses intermediär gebildete Fragment sollte im Hinblick auf Katalysestudien besonders interessant sein [4b].

Zusammenfassung

Es läßt sich festhalten, daß die Halbsandwich-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOX}_2$ ($\text{X} = \text{Alkyl, Aryl}$) nunmehr übersichtlich und in guten Ausbeuten zugänglich sind. Dennoch stellen diese Komplexe zahlenmäßig noch eine kleine Verbindungsklasse in der metallorganischen Chemie dar. In der Literatur sind nur verwandte Wolfram-Komplexe wie $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{O})_2\text{R}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{O})\text{R}_3$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{O})\text{R}(=\text{CHSiMe}_3)$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ [14] und der Vanadium-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [15] bekannt. Die im Falle der Verbindung **1** erfolgreiche Alkylierung mittels Grignard-Reagenzien läßt sich mit Vorbehalt auch auf den Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$ und einige seiner Derivate übertragen, worüber an anderer Stelle zu berichten sein wird.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Startsubstanzen erfolgte nach Literaturvorschriften [2c,3c,4a,22–24]. Zu Einzelheiten bezüglich der Arbeitstechnik sei auf die Angaben in Lit. [25,26] verwiesen.

1. Dimethyl(oxo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**3a**)

Zu einer Lösung von 1.90 ml (0.50 mmol) Methylmagnesiumiodid (0.27 mol/l) in 10 ml Diethylether tropft man langsam bei -78°C eine Lösung von 100 mg (0.25

mmol) **1** in 20 ml Tetrahydrofuran. Die ursprünglich tiefgrüne Farbe der Lösung schlägt nach rotbraun unter gleichzeitiger Bildung eines hellgelben Niederschlags um. Man läßt die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen, filtriert zur Abtrennung des feinverteilten Niederschlags über eine Fritte (Filterwatte) und zieht das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab. Der ölige, rote Niederschlag wird chromatographisch aufgearbeitet (silanisierter Kieselgel; n-Hexan; Säulendimension: $l = 30$ cm, $d = 1.2$ cm; Wasserkühlung). Der Komplex **3a** wird mit Toluol als rotbraune Zone eluiert. Das Rohprodukt wird aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb.: 65 mg (70%) **3a** als dunkelrote Kristalle, die bei 73 °C unzersetzt schmelzen und in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich sind. Spektroskopische Daten vgl. Tab. 6.

Gef.: C, 39.01; H, 5.58. $C_{12}H_{21}ORe$ (367.49) ber.: C, 39.22; H, 5.76%. Molmasse 368 (EI-MS; bez. ^{187}Re).

2. Bis(trideuteromethyl)(oxo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**3b**)

Synthese und Aufarbeitung analog **3a** (Arbeitsvorschrift 1). $C_{12}D_6H_{15}ORe$ (373.45) Molmasse 374 (EI-MS; bez. ^{187}Re).

3. Diethyl(oxo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**3c**)

Durchführung der Reaktion und Produktisolierung erfolgen in Anlehnung an Arbeitsvorschrift 1. Ansatzgröße: 150 mg (0.37 mmol) **1**, 0.37 ml 2 M Grignard-Lösung (0.74 mmol). Ausb.: 90 mg (61%). Fp. 82 °C (ohne Zersetzung).

Gef.: C, 42.32; H, 6.12. $C_{14}H_{25}ORe$ (395.55) ber.: C, 42.51; H, 6.37%. Molmasse 396 (EI-MS; bez. ^{187}Re).

4. Di-n-butyl(oxo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**3d**)

Durchführung der Umsetzung und Produktisolierung erfolgen in Anlehnung an Arbeitsvorschrift 1. Ansatzgröße: 100 mg (0.25 mmol) **1**, 0.5 ml 1.0 M n-Butylmagnesiumchlorid-Lösung (0.50 mmol). Ausb.: 70 mg (62%).

Gef.: C, 47.56; H, 7.01. $C_{18}H_{33}ORe$ (451.66) ber.: C, 47.86; H, 7.14%. Molmasse 452 (EI-MS; bez. ^{187}Re).

5. Dibenzyl(oxo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**3e**)

Durchführung der Umsetzung und Produktisolierung erfolgen wie in Arbeitsvorschrift 1. beschrieben. Ansatzgröße: 200 mg (0.49 mmol) **1** und 1 ml 2 M Benzylmagnesiumchlorid-Lösung (0.98 mmol). Ausb.: 180 mg (70%). Fp.: 125 °C (ohne Zersetzung).

Gef.: C, 55.55; H, 5.45. $C_{24}H_{29}ORe$ (520.48) ber.: C, 55.38; H, 5.61%. Molmasse 521 (EI-MS; bez. ^{187}Re).

6. Darstellung der Mono- und Bis(phenyl)-Komplexe **4f** und **3f**

Die Durchführung der Reaktion und die Isolierung des Produktgemisches, das chromatographisch nicht voneinander getrennt werden kann, erfolgten wie in Arbeitsvorschrift 7. beschrieben. Ansatzgröße: 200 mg (0.49 mmol) **1**, 0.5 ml 2 M Phenylmagnesiumchlorid-Lösung (0.98 mmol). Setzt man 100 mg (0.25 mmol) **1** mit 0.37 ml (0.75 mmol) Grignard-Lösung um, so resultiert das Disubstitutionsprodukt **3f**, welches analog Vorschrift 7. isoliert werden kann. Ausb.: 90 mg (73%).

Chloro(oxo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(phenyl)rhenium(V) (4f). **4f** konnte elementaranalytisch nicht charakterisiert werden. $C_{16}H_{20}ClORe$ (450.78). Molmasse 450 (EI-MS; bez. ^{187}Re , ^{35}Cl).

Oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(diphenyl)rhenium(V) (3f). Gef.: C, 54.02; H, 5.26. $C_{22}H_{25}ORe$ (492.43) ber.: C, 53.66; H, 5.12%. Molmasse 492 (EI-MS; bez. ^{187}Re).

(Fortsetzung s. S. 336)

Tabelle 6

Spektroskopische Daten der Verbindungen **3a–j** und **4f, g**

Komplex	IR (cm^{-1})	1H -NMR (ppm) ^a (270 MHz, 28 °C; <i>J</i> in Hz)	^{13}C -NMR (ppm) ^a (67.8 MHz, 28 °C)	^{17}O -NMR (ppm) ^b (36.63 MHz, 28 °C)
3a	965sst ^c 948sst	1.93(s, 6H), 1.43(s, 15H)	96.72, 10.06, -15.88	755
3b	965sst ^c	1.42(s)	96.69, 14.50	–
3c	965sst ^c 956sst 924st	3.08(dq, 2H; $^2J(H, H)$ 12.2; $^2J(H, H)$ 7.3), 2.41 (dq, 2H; $^2J(H, H)$ 12.2, $^3J(H, H)$ 7.8), 2.01(dd, 6H; $^3J(H, H)$ 7.3, 7.8), 1.44(s, 15H)	97.10, 25.06, 10.11, 5.02	–
3d	966sst ^c 919m	2.95(ddd, 2H; $^3J(H, H)$ 5.3, $^2J(H, H)$ 11.6), 2.44 (ddd, 2H; $^3J(H, H)$ 5.3, 2J (H, H) 11.6), 2.24(m, 4H), 1.68(m, 4H), 1.48(s, 15H), 1, 12(t, 6H; $^3J(H, H)$ 7.3)	97.22, 42.15, 28.32, 14.34, 13.74, 10.34	–
3e	951sst ^c 911s	7.28(m, 10H), 4.45(d, 2H; $^2J(H, H)$ 11.7), 3.27(d, 2H; $^2J(H, H)$ 11.7), 1.58 (s, 15H)	152.79, 130.14 128.42, 123.96, 99.62, 13.66, 10.25	755
3f	948sst ^c	7.17(m, 10H), 1.84(s, 15H)	144.59, 133.79 126.99, 125.89, 103.84, 11.74	836
3g	955sst ^c	2.24(d, 2H; $^2J(H, H)$ 12.2), 1.49(s, 15H), 1.35(d, 2H; $^2J(H, H)$ 12.2), 0.45(s, 18H)	98.60, 30.03, 11.17 2.21	756
3i	–	3.42(d, 2H; $^2J(H, H)$ 11.2), 1.57(s, 15H), 1.08(d, 2H; $^2J(H, H)$ 11.2), 0.96(s, 6H)	97.3, 32.6, 11.7, 11.4, -6.1	–
3j	–	7.55(m, 1H), 7.16(m, 2H), 6.77(m, 1H), 3.61(d, 1H; 2J (H, H) 13.9), 1.88(d, 1H; $^2J(H, H)$ 13.8), 1.51(s, 15H)	–	–
4f	–	7.16(m, 5H), 1.98(s, 15H)	–	–
4g	976sst ^c 962s	3.58(s, 1H), 2.95(s, 1H), 1.59(s, 15H), 0.53(s, 9H)	–	–

^a Alle Substanzen außer **3e**, **3f** und **4f** (1H -NMR in CD_2Cl_2 , ^{13}C -NMR von **3f** in CD_2Cl_2) wurden in C_6D_6 vermessen. ^b Alle Substanzen außer **3a** und **3e** (C_6D_6) wurden in CD_2Cl_2 vermessen. ^c KBr, $\nu(R=O)$.

Tabelle 7
 Kristallographische Daten der Verbindungen 3f, 4g, 5 und 5'

Verbindung	3f	4g	5 (25 °C / -100 °C)	5'
<i>Kristall-Parameter</i>				
Empirische Formel	C ₂₂ H ₂₅ ORe	C ₁₄ H ₂₆ ClOReSi	C ₁₃ H ₂₀ Br ₂ Re	C ₁₃ H ₂₀ Br ₂ Re
Formelgewicht a.m.u.	491.6	460.1	522.3	522.3
Kristall-Farbe	braune Säulen	d'rotbraune Platten	schwarzbraun	d'violett
Kristalldimensionen	0.11 · 0.16 · 0.42 mm	0.44 · 0.64 · 0.84 mm	nicht vermessen	nicht vermessen
Temp., °C	23 ± 1	22 ± 1	25 ± 1 / -100 ± 3	-100 ± 3
Raumgruppe	P ₂ ₁ /c; Int. Tab. Nr.: 14	P ₂ ₁ /n; Int. Tab. Nr.: 14	P ₂ ₁ 2 ₁ 2 ₁ ; Int. Tab. Nr.: 19	P $\bar{1}$; Int. Tab. Nr.: 2
a, pm	1727.0(4)	944.3(1)	945.6(1)/951.3(2)	783.6(6)
b, pm	902.9(1)	1206.7(1)	1179.9(1)/1165.8(2)	852.1(12)
c, pm	1370.6(2)	1587.9(2)	1334.1(1)/1315.0(5)	1234.3(22)
α , °				90.7(1)
β , °	117.01(1)	98.15(1)		99.0(1)
γ , °				116.2(1)
V, pm ³	1904 · 10 ⁶	1791 · 10 ⁶	1488 · 10 ⁶ / 1458 · 10 ⁶	727 · 10 ⁶
Z	4	4	4	2
ρ (calc), g cm ⁻³	1.715	1.706	2.331 / 2.379	
μ (Mo-K α), cm ⁻¹	64.7	70.8	135.7 / 138.5	

Meßparameter	ω -scan	ω -scan	ω -scan
Scan Typus	maximal 60	maximal 60	maximal 90/45
Scan Zeit, s	$0.90 + 0.35 \cdot \text{tg } \theta$	$1.00 + 0.30 \cdot \text{tg } \theta$	$0.8 + 0.30 \cdot \text{tg } \theta / 1.0 + 0.30 \cdot \text{tg } \theta$
Scan Breite, °	50	50	50
max 2θ , °	7077;	6487;	3038 (h: 11; k: ± 15 ; l: 15)/
Gemessene Reflexe	(h: ± 20 ; k: 10; l: ± 16)	(h: ± 11 ; k: ± 14 ; l: 18)	1496 (h: 11; k: 13; l: 15)
unabhängige Reflexe, zur Verfeinerung benutzt	2908 mit $I > 1.0 \cdot \sigma(I)$	3119	2586/1477
Verfeinerung		2842 mit $I > 1.0 \cdot \sigma(I)$	2421/1418 mit $I > 1.0 \cdot \sigma(I)$
Wasserstoffatome	11 von 25 gefunden	26 gefunden; verfeinert	keine gefunden
verfeinerte Parameter	217	251	145/146
R^a	0.027	0.021	0.028/0.024
R_w^b	0.028	0.023	0.030/0.024
Goodness of fit ^c	1.939	3.305	4.667/3.351
Restelektronendichte	+1.03 e/Å ³ ; -0.79 e/Å ³ neben Schweratom Re	+0.94 e/Å ³ neben Schweratom Re	+1.21 e/Å ³ + 1.38 e/Å ³ neben Schweratom Re

$$^a R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|, \quad ^b R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}, \quad ^c GOF = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2}.$$

7. Darstellung der Mono- und Bis(trimethylsilylmethyl)-Komplexe **4g** und **3g**

Die Reaktionsdurchführung erfolgt in Anlehnung an Arbeitsvorschrift 1. Ansatzgröße: 300 mg (0.74 mmol) **1**, 1.48 ml 1 M Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid-Lösung (1.48 mmol). Nach Abtrennung des Niederschlags und Entfernung des Lösungsmittels (Ölpumpenvakuum) wird der Rückstand chromatographisch gereinigt (silanisierter Kieselgel; n-Hexan; Säulendimension: $l = 40$ cm, $d = 0.8$ cm; Wasserkühlung). Dabei eluiert man zwei Zonen:

(a) gelbbraune Zone von **4g** mit n-Hexan (Ausb.: 20%)

(b) rotbraune Zone von **3g** mit n-Hexan/Toluol, 10 + 1 Vol.-Teile (Ausb.: 40%)
Die Ausbeuten beziehen sich auf die umkristallisierten Produkte (n-Hexan, -35°C).

Chloro(oxo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(trimethylsilylmethyl)rhenium(V) (**4g**).
Gef.: C, 36.24; H, 5.58; Cl, 7.01. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{ClOSiRe}$ (460.9) ber.: C, 36.48; H, 5.68; Cl, 7.69%. Molmasse 460 (EI-MS; bez. ^{187}Re , ^{35}Cl).

Oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylsilylmethyl)rhenium(V) (**3g**).
Gef.: C, 42.66; H, 7.33. $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OSi}_2\text{Re}$ (512.7) ber.: C, 42.17; H, 7.27%. Molmasse 512 (EI-MS; bez. ^{187}Re).

8. (η^3 -Allyl)dibromo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**5**)

Zu einer Lösung von 1.0 ml 1.5 M Grignardverbindung (1.50 mmol) in 10 ml Diethylether tropft man langsam bei -78°C eine Lösung von 300 mg (0.24 mmol) **1** in 20 ml Tetrahydrofuran. Die ursprünglich grüne Lösung färbt sich augenblicklich violett. Man läßt die Reaktionslösung langsam auf -30°C erwärmen und zieht das Lösungsmittel bei dieser Temperatur im Ölpumpenvakuum ab. Der Rückstand wird bei -30°C mit Toluol extrahiert, das Solvens erneut im Vakuum entfernt und das verbleibende Rohprodukt einer Tieftemperaturchromatographie unterworfen. (silanisierter Kieselgel; n-Hexan; -30°C ; Säulendimension: $l = 120$ cm, $d = 0.8$ cm). Dabei ergeben sich zwei Zonen:

(a) violette Zone von **5'** (vgl. Text) mit n-Hexan/Toluol (3 + 1 Vol.-Teile)

(b) grüne Zone von **5** mit Toluol/ Et_2O (5 + 1 Vol.-Teile)

Die Zonen werden im Ölpumpenvakuum eingedampft. Durch Umkristallisation der festen Rückstände aus Toluol/n-Pentan (1 + 2 Vol.-Teile) bei -35°C gewinnt man analysenreine Produkte.

Verbindung 5. Gef.: C, 29.71; H, 3.72; Br, 29.91. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{Re}$ (522.3) ber.: C, 29.89; H, 3.86; Br, 30.59%. Molmasse 521 (EI-MS; bez. ^{187}Re , ^{79}Br).

9. [2,2-Dimethylpropandiyl(1,3)]oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**3i**)

In einem geschlossenen Hochvakuumsystem wird bei Raumtemperatur zu 101.8 mg (0.25 mmol) **1** die Lösung von 0.25 mmol der Di-Grignardverbindung **2i** in 35 ml Diethylether zugefügt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird Dioxan zugegeben, der Niederschlag von Magnesiumsalzen abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der dunkelrote Rückstand wird in C_6D_6 gelöst und die Produktausbeute durch quantitative ^1H -NMR-Spektroskopie (Hexamethylbenzol als int. Standard) zu 50% bestimmt, vgl. Ref. 4b.

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{ORe}$ (408.15). Molmasse 408 (EI-MS; bez. ^{187}Re).

10. 2,3-Benzo-1-oxo-1-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-1-rhena(V)-cyclobutan (**3j**)

In einem geschlossenen Hochvakuumsystem wird bei -78°C zur Suspension von 113.1 mg (0.278 mmol) **1** in 50 ml THF die Suspension von 0.278 mmol der

Organomagnesiumverbindung **2j** in 60 ml THF zugefügt. Anschließend wird 1/2 h bei -78°C , 2 h bei -20°C sowie 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden ca. 90 ml THF abdestilliert und 20 ml Dioxan zugegeben. Der Niederschlag von Magnesiumsalzen wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Es resultiert ein brauner Rückstand, der in C_6D_6 gelöst und durch quantitative $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (s. 9.) analysiert wird. Reinausb.: 60%.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ORe}$ (428.12) Molmasse 428 (EI-MS; bez. ^{187}Re).

11. Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **3f**, **4g**, **5** und **5'**

Zur Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **3f**, **4g**, **5** und **5'** wurde ein CAD4 (Enraf-Nonius) mit Graphit-Monochromator (λ 71.07 pm; Mo- K_{α}) verwendet; Meßmodus: ω -scan; vor und nach jedem Reflex zusätzlich 25% der Scan Breite zur Untergrundbestimmung; Gitterkonstanten: verfeinert aus Reflexlagen bei hohen Beugungswinkeln mit dem Programm 'PARAM' [29]; Strukturlösung: Patterson-Methode [30] und Differenz-Fourier-Technik. Wasserstoffatome: in **3f** mit pro Kohlenstoffatom kollektiv isotropem Temperaturfaktor verfeinert, sonst in idealer Geometrie berechnet (C-H 95 pm) und in die Rechnung der Strukturparameter einbezogen, aber nicht verfeinert. Atomformfaktoren für Neutralatome [31]; anomale Dispersion berücksichtigt [32]; Absorptionskorrektur und falls notwendig Zersetzungskorrektur; Extinktionskorrektur für **5** (-100°C); Gewichtung: $w = 1/\sigma^2(F_0)$; Enantiomere Aufstellung für **5**: deutlich schlechtere Ergebnisse; Rechnung: Programmsystem 'STRUX-II' [33] mit den Programmen 'SDP' [34], und 'ORTEP' [35]; Rechner VAX 11/730. Weitere Meßparameter und die wichtigsten kristallographischen Daten der Verbindungen sind in Tab. 7 zusammengefaßt. Die Rechnungen an **5'** führten zu unsicheren Ergebnissen. Auf deren Wiedergabe, außer den Zellparametern, ist daher verzichtet worden.

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der DEGUSSA AG, der HOECHST AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Bundesministerium für Forschung und Technologie.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, R.A. Fischer und E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 1263.
- 2 Beispiele: (a) W.A. Herrmann, K.A. Jung, A. Schäfer und H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 464; (b) W.A. Herrmann, D. Marz, E. Herdtweck, A. Schäfer, W. Wagner und H.-J. Kneuper, *ibid.*, 99 (1987) 462 und 26 (1987) 462; (c) W.A. Herrmann, U. Küsthardt, M. Flöel, J. Kulpe, E. Herdtweck und E. Voss, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 151.
- 3 Übersichtsartikel und andere Zusammenfassungen: (a) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 111; (b) W.A. Herrmann und J. Okuda, *J. Mol. Catal.*, 41 (1987) 109; (c) W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, *Polyhedron*, 6 (1987) 1165; (d) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, im Druck (Oktober 1988); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- 4 (a) W.A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J.K. Felixberger und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 297; (b) H.J.R. de Boer, B.J.J. van de Heisteeg, M. Flöel, W.A. Herrmann, O.S. Akkerman und F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 88; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 73.
- 5 M. Flöel, E. Herdtweck, W. Wagner, J. Kulpe, P. Härter und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 787.

- 6 Die wichtigsten Arbeiten: (a) G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walther und H. Zimmermann, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 151; (b) J.A. Kaduk, A.T. Poulos und J.A. Ibers, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) 245; (c) T.H. Tulip und J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4201; (d) A. Ruffínska und R. Benn, *Organometallics*, 4 (1985) 209; (e) R. Goddard, C. Krüger, F. Mark, R. Stansfield und X. Zhang, *Organometallics*, 4 (1985) 285; (f) P.W. Jolly, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 283.
- 7 G.K. Yang und R.G. Bergman, *Organometallics*, 4 (1985) 129.
- 8 G.K. Yang und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6500.
- 9 Übersichtsartikel zur Olefin-Metathese: (a) T.J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.*, 16 (1977) 283; (b) N. Calderon, J.P. Lawrence und E.A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.*, 17 (1979) 449; (c) N. Calderon, E.A. Ofstead und W.A. Judy, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 433; (d) R.H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.*, 24 (1978) 1; (e) R.R. Streck, *Chem.-Ztg.*, 99 (1975) 397; (f) K.J. Ivin, *Olefin-Metathesis*, Academic Press, London 1983.
- 10 (a) R.H.A. Bosma, G.C.N. van den Aardweg und J.C. Mol, *J. Organomet. Chem.*, 225 (1983) 159; (b) X. Xiaoding und J.C. Mol, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 632; (c) G.C.N. van den Aardweg, R.H.A. Bosma und J.C. Mol, *ibid.*, (1983) 262; (d) E. Verkuijlen, E. Kapteijn, J.C. Mol und C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 198.
- 11 J.L. Hérisson und Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, 14 (1971) 161.
- 12 J.W.L.F. Seetz, B.J.J. van de Heisteeg, G. Schat, O.S. Akkerman und F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 173.
- 13 H.J.R. de Boer, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J.M. Wallis und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 639.
- 14 P. Legzdins, S.J. Rettig und L. Sanchez, *Organometallics*, 4 (1985) 1479.
- 15 W.A. Herrmann, G. Weichselbaumer und H.-J. Kneuper, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) C21.
- 16 F.A. Cotton und M.W. Extine, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3788.
- 17 J.W. Faller, D.F. Chodosh und D. Katahira, *J. Organomet. Chem.*, 187 (1980) 227.
- 18 P.W. Jolly, C. Krüger, C.C. Romão und M.J. Romão, *Organometallics*, 3 (1984) 936.
- 19 P.W. Jolly, C. Krüger, C.C. Romão, K. Angermund und A. Döhring, *Organometallics*, 5 (1986) 1268.
- 20 C.F. Putnik, J.J. Welter, G.D. Stucky, M.J. D'Aniello, Jr., B.A. Sosinsky, J.F. Kirner und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4107.
- 21 G. Erker, K. Berg, C. Krüger, G. Müller, K. Angermund, R. Benn und G. Schroth, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 455.
- 22 U. Küsthardt, *Dissertationsarbeit*, Technische Universität München, 1986.
- 23 S. Hünig, G. Märkl und J. Sauer: *Integriertes Organisches Praktikum*, Verlag Chemie, Weinheim, 1979, S. 306 ff.
- 24 Houben-Weyl, Band XIII/2a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Auflage, S. 54 ff.
- 25 R.A. Fischer, H.-J. Kneuper und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 365.
- 26 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, in G. Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., 3. Band, Enke-Verlag, Stuttgart, 1981, S. 1486 ff.
- 27 T.J. Katz, S.J. Lee und N. Acton, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 4247.
- 28 F.N. Tebbe, G.W. Parshall und D.W. Ovenall, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5074.
- 29 'XRAY76-SYSTEM', Programm 'PARAM', angepaßt an die VAX 11/730 von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Technische Universität München (1986).
- 30 G.M. Sheldrick, 'SHELX-86', Universität Göttingen (1986).
- 31 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England (1974), Tab. 2.2B.
- 32 D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England (1974), Tab. 2.3.1..
- 33 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof und E. Herdtweck, *STRUX-II*, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985/87).
- 34 B.A. Frenz: *The Enraf-Nonius CAD4 SDP SYSTEM*, Computing in Crystallography, Delft University Press, Delft (Holland) 1978, S. 64–71.
- 35 C.K. Johnson: *ORTEP*, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA) 1965.