

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

XLIII *. Organorheniumoxide und -halogenide der π -Aromaten-Reihe: Synthesen und Strukturen wichtiger Schlüsselverbindungen **

Wolfgang A. Herrmann *, Martina Flöel, Jürgen Kulpe, Josef K. Felixberger und Eberhardt Herdtweck

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

(Eingegangen den 26. April 1988)

Abstract

The syntheses are described of the key compounds within the series of the known organorhenium oxides and halides; viz.: trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) (1), bis[(μ -oxo)oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)] (2), dichloro(oxo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (3), diiodo(oxo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (3'), tetrachloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (4), and bis[(μ -oxo)dichloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium](*Re-Re*) (5). The dinuclear rhenium(V) complex 2 forms a hydrate in the crystalline state having a polymeric structure that consists of water-bridged zig-zag chains, parallel to [0,1,1], of individual (η^5 -C₅Me₅)₂Re₂O₄ molecules. No direct metal-metal interaction is seen in this structure (mean value 314.2 pm), whereas the derivatives (η^5 -C₅Me₅)₂Re₂(μ -O)₂Cl₄ (5) and (η^5 -C₅Me₅)₂Re₂(μ -O)₂OCl₂ (6) have rather short metal-metal bonds (272 and 269.1 (< 1) pm).

Zusammenfassung

Für wichtige Schlüsselverbindungen aus der Reihe bisher bekannter Organorheniumoxide und -halogenide werden die Darstellungsmethoden beschrieben: Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) (1), Bis[(μ -oxo)oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)] (2), Dichloro(oxo)(η^5 -pentamethylcyclopenta-

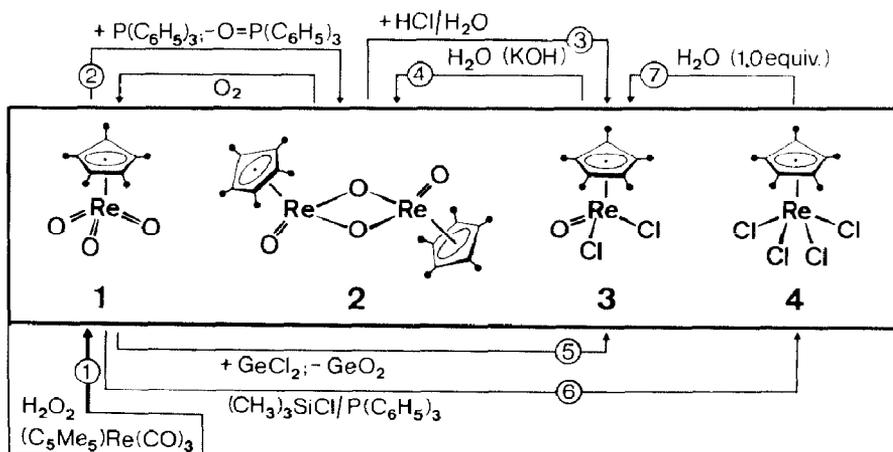
* XLII. Mitteilung vgl. Ref. 1.

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

diényl)rhenium(V) (3), Diiodo(oxo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (3'), Tetrachloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (4) und Bis[(μ -oxo)dichloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium](*Re-Re*) (5). Der zweikernige Rhenium(V)-Komplex 2 bildet ein Kristallhydrat mit einer polymeren Stapelstruktur, die aus wasser-verbrückten Zickzack-Ketten entlang [0,1,1] der Moleküle (η^5 -C₅Me₅)₂Re₂O₄ bestehen. Eine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung liegt in dieser Verbindung nicht vor (Mittelwert 314.2 pm), wohl aber in den davon abgeleiteten Komplexen der Formeln (η^5 -C₅Me₅)₂Re₂(μ -O)₂Cl₄ (5; 272 pm) und (η^5 -C₅Me₅)₂Re₂(μ -O)₂OCl₂ (6; 269.1(0) pm).

Einleitung

Das Organorheniumoxid 1 repräsentierte den ersten Vertreter der Halbsandwich-Komplexe des Typs (Aromat)MO_x und begründete damit eine neue Verbindungs-kategorie [2–4]. Anfangs kaum zu erwarten, eröffnete sich damit ein interessantes und für etliche Bereiche der Organometallchemie wertvolles Forschungsgebiet. Den drei Verbindungen Bis[(μ -oxo)oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)] (2), Dichloro(oxo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (3) und Tetrachloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (4) kommt dabei aus präparativer Sicht eine Schlüsselstellung zu. Der Titelkomplex 1 ist mittlerweile durch Oxidation der Re^I-Vorstufe (η^5 -C₅Me₅)Re(CO)₃ mit Wasserstoffperoxid in Wasser/Benzol oder mit *t*-Butylhydroperoxid in Benzol bequem und in guten Ausbeuten zugänglich. In der vorliegenden Publikation beschreiben wir ferner die Synthesemethoden für die Komplexe 2, 3 und 4 und berichten über die Molekülstruktur der präparativ besonders wichtigen zweikernigen Verbindung 2. Der besseren Übersichtlichkeit halber sind die im Text referierten Darstellungsrouten in Schema 1 zusammengefasst und numeriert. Spektroskopische Daten der Verbindungen finden sich in Tab. 1. Wir beschreiben ferner die Strukturchemie der zweikernigen Komplexe der Formeln (η^5 -C₅Me₅)₂Re₂(μ -O)₂Cl₄ (5) und (η^5 -C₅Me₅)₂Re₂(μ -O)₂OCl₂ (6).



Schema 1

Präparative und kristallographische Ergebnisse

1) Bis[(μ -oxo)oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)]

Das Organorhenium(VII)-oxid **1** läßt sich nach Synthesetyp **2** (Schema 1) in Tetrahydrofuran-Lösung unter strengem Sauerstoffausschluß mit Triphenylphosphan selektiv zum zweikernigen Re^{V} -Derivat der Formel $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4$ (**2**) umsetzen [5,6]. Die Phosphan-Base wirkt hier als mildes Desoxidationsmittel, indem es selbst in Triphenylphosphanoxid übergeht. Letzteres bereitet bei der Abtrennung oft Schwierigkeiten, weshalb eine Verbesserung dieser Synthese wünschenswert erschien. Durch Verwendung von *polymergebundenem* Triphenylphosphan werden die Trennprobleme ebenso vermieden wie beim Einsatz des *wasserlöslichen*, sulfonierten Phosphans $\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+)_3$ [7]; in beiden Fällen sind Reinausbeuten $> 85\%$ erreichbar (vgl. Exp. Teil).

Wegen seiner hohen Reaktivität stellt die Re^{V} -Verbindung **2**, deren Chrom-, Molybdän- sowie Wolfram-Analoga $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\mu\text{-O})(=\text{O})]_2$ bekannt sind ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ [8]), ein wertvolles Zwischenprodukt in der Chemie der Stammverbindung **1** dar [3,4].

Während die Substanz nach dem Phosphan-Verfahren (Nr. 2 in Schema 1) nicht in einkristalliner Form erhältlich war, führte die basenkatalysierte Hydrolyse des Oxochlorids **3** zu geeigneten Kristallen der zweikernigen Re^{V} -Verbindung **2** (Synthesetyp **4** in Schema 1). Im Kristall liegt **2** als Solvat der Formel $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]_\infty$ vor (Fig. 1–3 und Tab. 2, 3) *. In den Kristallverband eingelagertes Wasser verknüpft über Wasserstoff-Brücken (Abstände $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}(2)$

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Komplexverbindungen 1–6 ^a

Verb.	IR $\nu(\text{ReO})$ (cm^{-1})	¹ H-NMR (CDCl_3 , 27 ° C, ppm)	¹³ C-NMR (CDCl_3 , 30 ° C, ppm)	¹⁷ O-NMR (CH_2Cl_2 / CD_2Cl_2 , 24 ° C)	
1	908sst, 878sst	2.15	10.24	120.35	646
2	935sst, 640st, 621m	2.07 2.03 ^b 1.98 ^e			747 (ReO), 101(ReORe)
3	966sst, 949sst	2.23	12.41	111.82	854
3'	963sst, 949sst	2.36			867
4	($\nu(\text{ReCl})$ 340m)	2.22 ^c	(paramagnetisch)		
5	729st, 694st, 626m ($\nu(\text{ReCl})$ 330m, 295m)	2.00 ^b	11.01 ^b	120.36 ^b	629
6	908sst, 732st, 690st ($\nu(\text{ReCl})$ 390m, 320m, 290s)	1.85, 2.03	10.52 10.56	107.09 118.06	469 ^d

^a FT-Infrarotspektrometer Nicolet 5-DX; JEOL-Kernresonanzspektrometer JNM-GX. ^b CD_2Cl_2 .

^c CD_2Cl_2 , 0 ° C. ^d Vermutliche Moleküldynamik. ^e C_6D_6 .

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen der Komplexverbindungen **2** und **6** können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53202, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

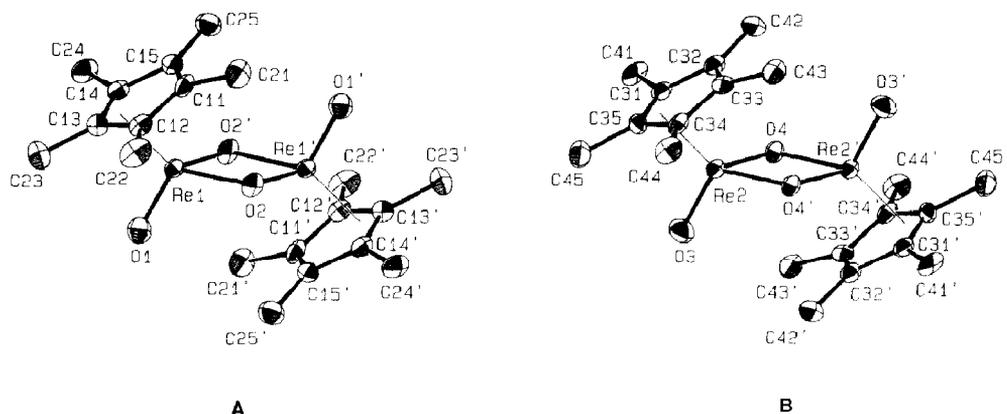


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von **2** (ohne Wasserstoffatome). Die Moleküle **A** und **B** sind zur Verdeutlichung ihrer Kongruenz als Stereopaar angeordnet. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

294.2 und O–H···O(4) 295.9 pm) zwei kristallographisch voneinander unabhängige Komplexmoleküle **A** und **B** zu Zickzack-Ketten parallel [0,1,1], wodurch eine polymere Stapelstruktur entsteht. Äquivalente Ligandensätze (C_5Me_5/C_5Me_5 bzw. O/O) nehmen aufgrund eines Inversionszentrums in beiden Molekülen jeweils *trans*-Stellung zueinander ein; die π -koordinierten Ringliganden befinden sich also auf entgegengesetzten Seiten der *planaren* Re_2O_4 -Strukturfragmente. Entgegen früherer Annahme [2a, 6] sind die beiden Rheniumatome soweit voneinander entfernt (Mittelwert 314.2 pm), daß trotz der d^2 -Metallkonfiguration (Re^V) keine Doppelbindung mehr diskutierbar ist. Sinnvollerweise formuliert man keine Bindung zwischen den Rheniumatomen, denn auch für eine Einfachbindung ist der Abstand deutlich zu lang (vgl. die in Lit. [6b] geführte Diskussion).

Die Re(1)–O(1)- bzw. Re(2)–O(3)-Bindungsabstände sind bei einer mittleren Länge von 169.5 pm vergleichbar mit anderen *ReO*-Doppelbindungen [3,4]. Die Rhenium–Sauerstoff-Bindungen in der Re_2O_4 -Gerüststruktur hingegen besitzen annähernd Einfachbindungscharakter (gemittelter Abstand 195.9 pm). Signifikant sind die Unterschiede in den Bindungslängen zwischen Rhenium und den Kohlenstoffatomen der C_5 -Ringsysteme. Daraus resultiert eine dezentrale Koordination des π -Liganden, die allerdings in der Chemie der Organorheniumoxide keinesfalls ein Einzelfall ist und bei anderen Halbsandwich-Verbindungen eher noch deutlicher als hier in Erscheinung tritt [3,4].

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

Das Oxohalogenid **3** besitzt als Folgestufe der Titelverbindung **1** hohen präparativen Wert. Die leichte Funktionalisierbarkeit mit verschiedensten Nucleophilen hat ein reiches Forschungsgebiet eröffnet, wofür Schema 2 typische Beispiele bietet [3,4].

Voraussetzung für die Entwicklung dieser Chemie waren günstige Syntheseverfahren. So verläuft die Behandlung des zweikernigen Re^V -Komplexes **2** mit wässrigen Mineralsäuren HX (X = F, Cl, Br) nahezu quantitativ zu den gewünschten Verbindungen der Formel $(\eta^5-C_5Me_5)ReOX_2$ (X = Cl: **3**, vgl. Reaktionstyp 3 in Schema 1).

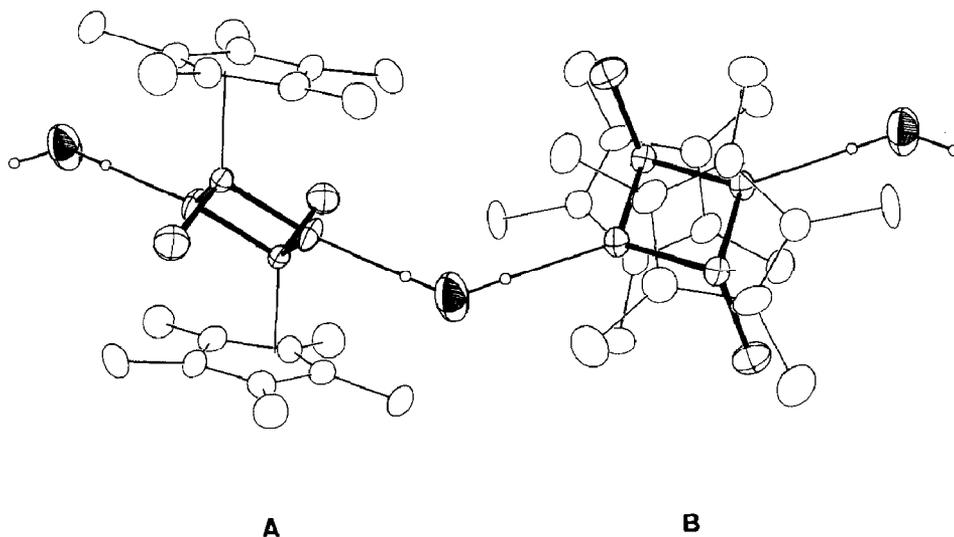
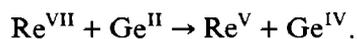


Fig. 2. Wasser-Verbrückung der Einzelmoleküle $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4$ (A; B). Die berechneten Hydratwasserstoffatome sind angedeutet.

Der sicherste und kürzeste Zugang zum Oxodichlorid **3** besteht in der Behandlung der Stammverbindung **1** mit Germanium(II)-chlorid (als Dioxan-Addukt). Hier macht man von der hohen thermodynamischen Stabilität des entstehenden Germaniumdioxids Gebrauch. Wird eine Tetrahydrofuran-Lösung von **1** mit einer äquimolaren Menge $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ versetzt, so färbt sich die gelbe Lösung augenblicklich cognacfarben und nach weiteren 20 min infolge der Bildung von **3** grün; gleichzeitig tritt ein weißer Niederschlag von GeO_2 auf (Reaktionstyp 5 in Schema 1). Der Ge^{II} -Komplex fungiert somit nicht nur als Halogenquelle, sondern auch als Desoxidationsmittel gemäß dem formalisierten Redoxprozeß



Als Nebenprodukt dieser Umsetzung (< 5%) tritt die zweikernige Re^{V} -Verbindung **5** auf, die gemäß ihrer Zusammensetzung formal einer Dimerisierung des 16-Elektronen-Komplexes **3** entspricht. Die Verbindung besitzt zwei die Metallzentren verbrückende Oxo-Liganden (Re_2O_2 -Gerüststruktur), zwei terminale Chloro-Liganden an jedem Rheniumatom und zwei bezüglich der gefalteten Re_2O_2 -Einheit *cis*-ständige Pentamethylcyclopentadienyl-Ringe [9]. Der Metall-Metall-Abstand liegt mit 272 pm im Mittelbereich zwischen Einfach- und Doppelbindung; *formal* handelt es sich unter Zugrundelegung der Edelgasregel um eine *ReRe*-Doppelbindung [6b]. Der gravierende Strukturunterschied zwischen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-O})_2\text{O}_2$ (**2**; als Hydrat planar, Fig. 1–3) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}(\mu\text{-O})_2\text{Cl}_2$ (**5**; gefaltet) bedarf noch einer theoretischen Begründung. Interessanterweise hatte man aufgrund einer MO-Studie auch für **2** ein *butterfly*-Strukturgerüst mit einem Diederwinkel von 95° vorausgesagt [10], was zumindest für die Hydratform nicht zutrifft.

Das bisher nur schlecht zugänglich gewesene isostrukturelle Iod-Derivat **3'** der Formel $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOI}_2$ [3,13] kann jetzt in 70% Ausbeute durch Behandlung von **2** mit Pyridiniumhydroiodid dargestellt werden (vgl. Exp. Teil).

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

Den Re^{V} -Komplex **4**, ein Derivat von Rheniumpentachlorid, stellt man vorteil-

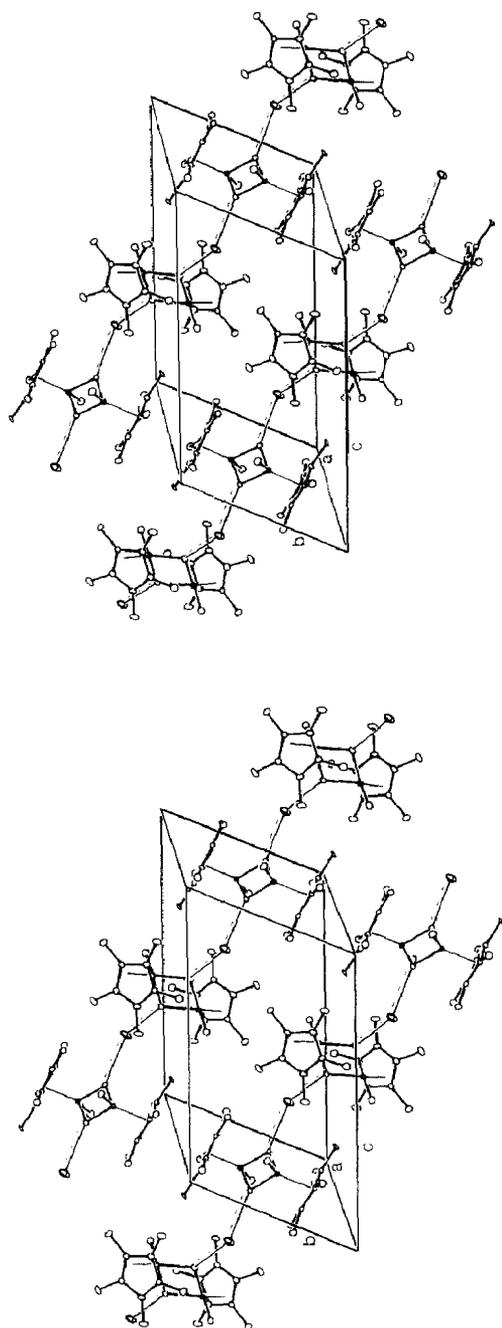


Fig. 3. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle der Komplexverbindung **2** (als Kristallhydrat der Formel $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]_\infty$).

haft durch Umsetzung der Titelverbindung **1** mit Triphenylphosphan/Chlorotrimethylsilan dar (Reaktionstyp 6 in Schema 1); die Ausbeute beträgt ca. 85%. Als Zwischenstufe wird dabei offensichtlich der zweikernige Re^V -Komplex **2** durchlaufen, da letzterer sowohl mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ als auch mit Chlorwasserstoffgas zu **4** reagiert.

Die genaue Konstitution der Verbindung **4** ist noch ungeklärt, denn nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen scheint in Lösung neben einer *monomeren* Spezies auch eine *dimere* vorzuliegen. Die Lewis-Acidität von **4** ($d^2\text{-Re}^V$) ist wie bei den formelanalogen $d^0\text{-Ta}$ -, $d^1\text{-Mo}$ - und $d^1\text{-W}$ -Komplexen ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) MCl_4 ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$ [11]) durch die Bildung eines monomeren Trimethylphosphan-Addukts der Zusammensetzung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4 \cdot \text{PMe}_3$ belegt; diese Verbindung hat eine verzerrt-oktaedrische Molekülstruktur [3,12].

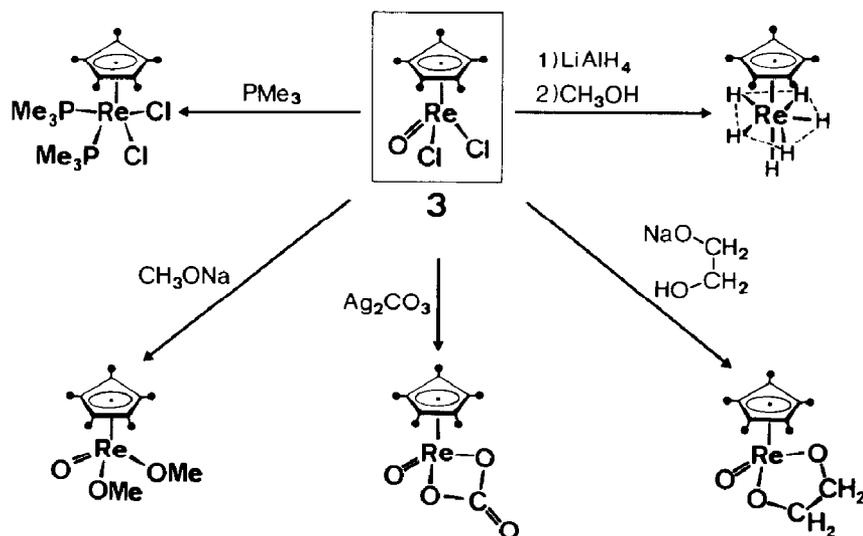
Auch die Hydrolysereaktion dürfte über ein primär gebildetes H_2O -Addukt verlaufen. Die Partialhydrolyse, zweckmäßig mit *stöchiometrischen* Mengen Wasser in pyridinhaltiger THF-Lösung ausgeführt, ergibt in 70% Ausbeute abermals die chemisch interessante Verbindung **3** (Reaktionstyp 7 in Schema 1, vgl. Exp. Teil).

4) Halogen-Derivate des Re^V -Komplexes **2**

Bei ersten Versuchen zur säulenchromatographischen Reinigung des Oxodichlorids **3** waren zweikernige Produkte beobachtet worden [13], über die im folgenden insbesondere deshalb zu berichten ist, weil sie häufig auch bei anderen Reaktionen auftreten.

Die in Abschnitt 2) erwähnte Verbindung **5** stellt man am besten nach Schema 3 durch Behandlung der nachfolgend beschriebenen Verbindung **6** mit wässriger Salzsäure in Tetrahydrofuran-Lösung her (85–95% Ausbeute, vgl. Exp. Teil). Bemerkenswerterweise erfolgt hierbei also kein Abbau der Re_2O_2 -Brückenstruktur, dem solche Molekülgerüste üblicherweise unterliegen (vgl. Reaktionstyp 3 in Schema 1).

Komplex **5** entsteht auch beim Auflösen von **3** in wasserhaltigem Aceton. Trägt man auf eine Florisil-Säule frisch hergestelltes, mit Wasser verunreinigtes **3** in



Schema 2

Tabelle 2

Ortsparameter für die zweikernige Verbindung **2**^a

Atom	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Re(1)	0.43092(4)	0.15045(4)	0.54322(2)	1.599(8)
Re(2)	0.36527(4)	0.40897(4)	0.05310(2)	1.674(8)
O	0.6855(8)	0.2799(10)	0.2366(5)	4.9(2)
O(1)	0.5773(7)	0.1720(7)	0.5740(4)	2.8(2)
O(2)	0.5392(7)	0.0828(7)	0.4230(4)	2.2(2)
O(3)	0.1864(7)	0.5049(7)	0.1288(5)	2.9(2)
O(4)	0.5618(6)	0.4290(6)	0.0635(4)	1.8(1)
C(11)	0.1837(10)	0.2848(11)	0.4793(6)	2.2(2)
C(12)	0.2478(10)	0.3933(11)	0.4880(6)	2.3(2)
C(13)	0.2251(10)	0.3635(10)	0.5886(6)	2.0(2)
C(14)	0.1662(10)	0.2262(10)	0.6388(6)	2.1(2)
C(15)	0.1360(9)	0.1819(10)	0.5699(6)	2.2(2)
C(21)	0.1872(11)	0.2747(13)	0.3859(7)	3.4(3)
C(22)	0.2943(12)	0.5325(12)	0.4081(7)	3.3(3)
C(23)	0.2530(11)	0.4625(11)	0.6344(7)	3.1(3)
C(24)	0.1022(11)	0.1669(13)	0.7453(6)	3.1(3)
C(25)	0.0738(11)	0.0445(12)	0.5922(7)	3.0(3)
C(31)	0.4435(10)	0.1362(10)	0.1048(6)	1.9(2)
C(32)	0.5760(10)	0.1569(10)	0.0147(6)	2.0(2)
C(33)	0.5003(10)	0.2386(10)	-0.0607(6)	2.1(2)
C(34)	0.3202(10)	0.2778(9)	-0.0227(6)	2.1(2)
C(35)	0.2876(9)	0.2014(9)	0.0810(6)	2.0(2)
C(41)	0.4793(11)	0.0335(11)	0.2004(6)	2.7(3)
C(42)	0.7615(10)	0.1049(11)	0.0088(7)	2.6(3)
C(43)	0.5910(11)	0.2947(11)	-0.1649(6)	2.6(2)
C(44)	0.1963(11)	0.3504(11)	-0.0805(7)	2.9(2)
C(45)	0.119(1)	0.191(1)	0.1501(7)	2.9(3)
Cp(1)	0.2130	0.3276	0.5718	
Cp(3)	0.3504	0.2051	0.0543	

^a $B_{\text{eq}} = 4/3[a^2B(1,1) + \dots + ac(\cos \beta) \cdot B(1,3) + \dots]$, definiert als äquivalenter isotroper Temperaturfaktor. Cp bezeichnet den Schwerpunkt aus C(12), C(13) und C(14) bzw. C(31), C(34) und C(35).

Methylenchlorid-Lösung auf, dann verschwindet die grüne Farbe in Sekundenfrist, indem sich die Lösung am Trägermaterial unter Rotbraunfärbung zersetzt. Das "Zersetzungsprodukt" **5** ist erst mit Aceton von der Säule eluierbar.

Die Komplexverbindung **6** synthetisiert man nach Schema 3 gezielt durch Behandeln von **3** mit Magnesiumoxid/Wasser in THF-Suspension; die Reinausbeute beträgt nach dieser Methode 73%. Durch Einwirkung von Alkalien (z.B. KOH/Wasser) auf **6** entsteht durch erschöpfende Hydrolyse der Komplex **2**.

Das Infrarot-Spektrum (KBr) von **6** enthält u.a. eine intensive Bande bei 908 cm^{-1} sowie Banden mittlerer Intensität bei 732, 690, 320 und 290 cm^{-1} . Die beiden letzteren entsprechen typischen *ReCl*-Valenzschwingungen. Besonders interessant sind die Schwingungen bei 732 und 690 cm^{-1} , die auch in Verbindung **5** zu finden sind (Tab. 1). Diese legen nämlich die Vermutung nahe, daß auch in dieser Verbindung eine Sauerstoffverbrückung (ReORe) vorliegt; die Schwingung bei 908 cm^{-1} entspricht einem *terminalen* Oxo-Liganden. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man zwei intensitätsgleiche Signale bei δ 2.03 und δ 1.85 ppm (CDCl₃). Diese Daten, ein Massenspektrum sowie eine Elementaranalyse erzwingen einen Struk-

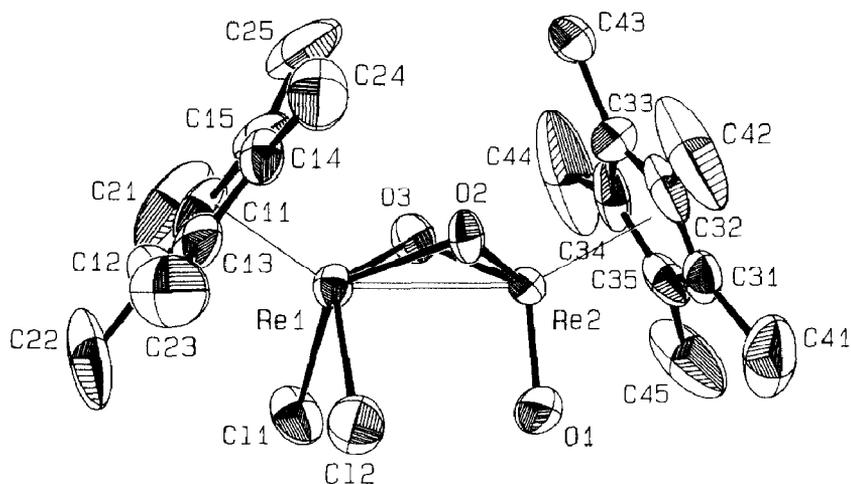


Fig. 4. ORTEP-Darstellung der zweikernigen Rhenium(V)-Verbindung **6** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 4

Ortsparameter für die zweikernige Verbindung **6**^a

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq} (Å ²)
Re(1)	0.28422(2)	0.31688(4)	0.10984(2)	2.611(6)
Re(2)	0.15135(2)	0.46560(3)	0.17361(2)	2.545(6)
Cl(1)	0.2898(2)	0.1496(3)	0.2201(1)	5.00(6)
Cl(2)	0.1768(2)	0.1536(3)	0.0429(2)	5.11(6)
O(1)	0.0900(4)	0.3247(6)	0.1980(4)	4.8(2)
O(2)	0.1888(3)	0.4597(6)	0.0678(3)	3.0(1)
O(3)	0.2773(4)	0.4536(6)	0.2040(3)	3.3(1)
C(11)	0.4331(6)	0.319(1)	0.1235(5)	5.2(2)
C(12)	0.4152(7)	0.2009(9)	0.0718(5)	4.2(2)
C(13)	0.3679(6)	0.254(1)	−0.0009(5)	4.4(2)
C(14)	0.3610(6)	0.4010(9)	0.0025(5)	3.5(2)
C(15)	0.4031(6)	0.4441(9)	0.0803(5)	4.3(2)
C(21)	0.4902(8)	0.321(2)	0.2072(7)	10.1(5)
C(22)	0.4352(8)	0.056(1)	0.0926(7)	10.4(3)
C(23)	0.3356(8)	0.167(1)	−0.0763(6)	7.2(3)
C(24)	0.3204(7)	0.496(1)	−0.0639(6)	6.4(3)
C(25)	0.4233(7)	0.590(1)	0.1068(7)	8.1(3)
C(31)	0.0193(6)	0.6030(9)	0.1856(5)	4.0(2)
C(32)	0.0752(7)	0.6726(9)	0.1346(5)	5.3(2)
C(33)	0.1531(6)	0.7116(9)	0.1756(6)	4.3(2)
C(34)	0.1531(6)	0.6637(9)	0.2572(6)	5.6(2)
C(35)	0.0686(6)	0.5957(9)	0.2635(5)	4.2(2)
C(41)	−0.0758(8)	0.544(1)	0.1658(8)	9.0(4)
C(42)	0.046(1)	0.704(1)	0.0451(7)	11.6(4)
C(43)	0.2262(8)	0.800(1)	0.146(1)	11.7(5)
C(44)	0.223(1)	0.683(1)	0.3274(9)	14.8(4)
C(45)	0.033(1)	0.529(1)	0.3387(7)	10.5(4)
Cp(1)	0.3960	0.3238	0.0554	
Cp(2)	0.0938	0.6493	0.2033	

^a $B_{eq} = 4/3[a^2B(1,1) + \dots + ac(\cos\beta) \cdot B(1,3) + \dots]$, definiert als äquivalenter isotroper Temperaturfaktor. Cp bezeichnet den Schwerpunkt im jeweiligen C₅Me₅-Liganden.

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Komplexes **6**

Bindungsabstände (pm)			
Re(1)–Re(2)	269.1(<1)	Re(2)–O(1)	168.1(3)
Re(1)–Cl(2)	239.5(1)	Re(2)–O(2)	185.9(3)
Re(1)–Cl(2)	239.7(1)	Re(2)–O(3)	186.5(3)
Re(1)–O(2)	202.1(3)	Re(2)–C(31)	235.6(5)
Re(1)–O(3)	202.0(3)	Re(2)–C(32)	232.1(5)
Re(1)–C(11)	216.8(5)	Re(2)–C(33)	234.0(5)
Re(1)–C(12)	234.5(6)	Re(2)–C(34)	232.3(5)
Re(1)–C(13)	235.1(5)	Re(2)–C(35)	234.1(5)
Re(1)–C(14)	230.9(5)	Re(2)–Cp(2)	201.8
Re(1)–C(15)	220.9(5)		
Re(1)–Cp(1)	193.4		
Winkel (°)			
Cl(1)–Re(1)–Cl(2)	83.43(6)	O(1)–Re(2)–O(2)	114.0(2)
Cl(1)–Re(1)–O(3)	81.88(9)	O(1)–Re(2)–O(3)	115.1(2)
Cl(2)–Re(1)–O(2)	83.02(9)	O(2)–Re(2)–O(3)	82.8(1)
O(2)–Re(1)–O(3)	75.1(1)		
Re(1)–O(2)–Re(2)	87.7(1)		
Re(1)–O(3)–Re(2)	87.6(1)		

^a Cp bezeichnet den Schwerpunkt im jeweiligen C₅Me₅-Liganden.

vorliegt, d.h. die Ringliganden befinden sich auf derselben Seite der dachartigen (“butterfly”) Geometrie der Re₂O₂-Zentralstruktur. Nach der Edelgasregel sollte der Komplex **6** eine Doppelbindung zwischen den Metallatomen aufweisen. Der Metall–Metall-Abstand liegt mit 269.1 pm zwischen den typischen Werten für Doppel- bzw. Einfachbindung. Die Metallzentren haben eine schwach verzerrte trigonal-pyramidale [Re(2)] bzw. tetragonal-pyramidale [Re(1)] Koordinationsgeometrie. An Re(2) ist der Ringligand zentral gebunden. Die Re–C-Abstände von Re(1) weichen dagegen um immerhin 18 pm voneinander ab.

Weiter auffällig sind die unterschiedlich langen ReO-Abstände in den Oxobrücken, welche zu Re(2) um 16 pm kürzer als zu Re(1) sind. Dies legt eine Betrachtungsweise nahe, wonach der Komplex aus einem (η⁵-C₅Me₅)ReO₃-Fragment (18e⁻) und einem (η⁵-C₅Me₅)ReCl₂-Fragment (14e⁻) besteht.

Experimenteller Teil

Abgesehen von der Darstellung von **1** werden alle Arbeiten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Verwendung absolut wasserfreier, N₂-gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Zur allgemeinen Arbeitstechnik wird auf die Ausführungen in Lit. [14,15] verwiesen. Soweit die referierten Verbindungen bereits an anderer Stelle charakterisiert sind, wird auf die Wiedergabe von Elementaranalysen verzichtet. Wegen der spektroskopischen Daten sei auf Tab. 1 verwiesen.

1) Trioxo(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) (**1**)

In einem 500 ml-Schliffkolben mit Rückflußkühler werden 5.00 g (12.33 mmol) (η⁵-C₅Me₅)Re(CO)₃ [16] in 250 ml Benzol vorgelegt und mit 0.5 ml konzentrierter Schwefelsäure in 25 ml Perhydrol (30%-iges H₂O₂ in Wasser) versetzt. Unter

kräftigem Turbulieren erhitzt man das Zweiphasensystem zum Sieden. Nach etwa 2 h färbt sich die Benzol-Phase rot und die wässrige Phase grün. Es wird solange erhitzt, bis die organische Phase einen sattgelben Farbton angenommen hat. Dann läßt man auf Raumtemperatur abkühlen, dekantiert die Benzol-Phase ab und extrahiert die wässrige Phase zweimal mit je 30 ml Benzol. Die vereinigten Benzol-Extrakte werden mit 30 ml destilliertem Wasser sowie 30 ml 5%-iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Beim anschließenden Abziehen des Lösungsmittels (Wasserstrahlvakuum) fällt das Produkt als gelber, mikrokristalliner Feststoff an. Falls erforderlich wird an Kieselgel 60 chromatographiert (Toluol/Diethylether 2 + 1 Vol.-Teile) und/oder aus Methylenchlorid/n-Pentan (2 + 1 Vol.-Teile) umkristallisiert. Ausb. 3.00–3.20 g (65–70%). Die Synthese von *Trioxo*(η^5 -ethyltetramethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) (**I'**) erfolgt analog.

2) *Bis*[(μ -oxo)oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)] (**2**)

Variante I. In einem Schlenkrohr werden 1.00 g (2.7 mmol) **1** und 900 mg (0.34 mmol) Triphenylphosphan in 40 ml Tetrahydrofuran 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei erfolgt eine Farbänderung von gelb nach braun. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum abgedampft. Den braunen Rückstand suspendiert man in n-Hexan, überführt die Suspension auf eine G3-Fritte und wäscht mit reichlich n-Hexan sowie anschließend mit 3 ml Aceton. Der braune Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 670 mg (70%).

Variante II. In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0.49 mmol) **3** in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst. Hierzu gibt man eine Lösung von 500 mg (9 mmol) Kaliumhydroxid in 2 ml Wasser. Binnen 30 min färbt sich die ursprünglich grüne Lösung braun. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit Toluol extrahiert. Das beim Einengen des Extraktes anfallende Rohprodukt wird aus Toluol/n-Pentan (2 + 1 Vol.-Teile) umkristallisiert. Ausb. 140 mg (81%).

Variante III. Zu einer Lösung von 250 mg (0.68 mmol) **1** in 20 ml Toluol werden 400 mg (1.22 mmol) polymergebundenes Triphenylphosphan (divinylbenzolvernetzt; Aldrich Nr. 24,814-2) gegeben. Nach zweitägigem Rühren wird die braune Lösung über eine Fritte filtriert und im Vakuum eingengt. Ausb. 100 mg analytisch und spektroskopisch reines **2** (80%).

Variante IV. In einem Schlenkrohr werden 250 mg (0.68 mmol) **1** sowie 462 mg (0.81 mmol) $P(m-C_6H_4SO_3^-Na^+)_3$ in 20 ml eines Methanol/Wasser-Gemisches (1 + 1 Vol.-Teile) 48 h gerührt. Die entstandene braune Suspension wird über eine G3-Fritte filtriert. Der so erhaltene Kristallbrei wird zunächst je zweimal mit 5 ml Methanol/Wasser (1 + 1 Vol.-Teile) und mit 10 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man 220 mg (92%) **2** als schwarze Kristallplättchen.

3) *Tetrachloro*(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**4**)

3.00 g (8.12 mmol) **1** werden in einem Schlenkrohr oder -kolben in 150 ml Toluol gelöst. Die intensiv gelbe Lösung wird mit 2.13 g (8.12 mmol) Triphenylphosphan und mit 15 ml (118 mmol) Chlorotrimethylsilan versetzt. Dabei erfolgt bereits eine Farbänderung nach grün. Nach etwa 2 h hat die Suspension die tiefviolette Farbe des Produkts angenommen. Nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels wird das Produkt dreimal mit jeweils 20 ml Toluol und 20 ml Diethylether gewaschen. Ausb.

3.00 g (80%). *Tetrachloro*(η^5 -ethyltetramethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**4'**) wird analog dargestellt.

4) *Dichloro(oxo)*(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**3**)

Als Reagens für Variante II wird das Dioxan-Addukt von Germanium(II)-chlorid, $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, benötigt, welches nach Jutzi et al. in etwas abgeänderter Form folgendermaßen darzustellen ist [17]: In einem horizontal angeordneten Quarzrohr werden 5.00 g Germaniumpulver (Merck Nr. 12175), verteilt auf Quarzwolle (!), im Wasserstoffstrom bei 400°C zunächst von oxidischen Verunreinigungen befreit. Dann leitet man bei 600°C bis zum völligen Verschwinden des Germaniumpulvers einen getrockneten HCl-Gasstrom durch das Rohr (ca. 10 h). Das in einem mit Aceton/Trockeneis gekühlten Vorlagekolben aufgefangene Germaniochloroform, GeHCl_3 , wird vorsichtig in einen mit Rückflußkühler versehenen und mit Dioxan gefüllten Kolben überführt. Man erhitzt nun 1 h unter Rückfluß. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert das Produkt in langen, farblosen Nadeln aus. Die Kristalle werden abgenutscht. Mehrfache Nachkristallisation der Mutterlauge erwies sich als lohnend. Ausb. 11.2–12.8 g (70–80%).

Variante I. Eine Lösung von 300 mg (0.24 mmol) analysenreinem **2** in 30 ml Tetrahydrofuran wird mit 5 ml halbkonzentrierter wäßriger Salzsäure (N_2 -gesättigt!) versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt dabei von braun nach grün um. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende dunkelgrüne Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung unterworfen (silanisiertes Kieselgel 60, Merck Nr. 7719; Wasserkühlung). Das Produkt wird mit Toluol als dunkelgrüne Zone eluiert und nach Abdampfen des Lösungsmittels (Vakuum) aus Toluol/n-Pentan (2 + 1 Vol.-Teile) umkristallisiert. Ausb. 176–186 mg (90–95%).

Der in < 5% entstehende zweikernige Komplex der Formel $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-O})_2\text{Cl}_4$ (**5**) wird mit *Methylenchlorid* in einer ebenfalls dunkelgrünen Zone entwickelt. Zers. $> 180^\circ\text{C}$ (kein Schmelzpunkt).

Gef.: C, 29.39; H, 3.71; Cl, 8.99. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{Re}_2$ (816.68) her.: C, 29.41; H, 3.70; Cl, 9.00%. Molmasse 408 ($[1/2 M^+]$; FD-MS bzgl. ^{31}Cl , ^{187}Re , aus CH_2Cl_2 -Lösung).

Variante II. Eine Lösung von 1.04 g (2.8 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird mit einer Lösung von 660 mg (2.8 mmol) $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ in 20 ml Tetrahydrofuran unter magnetischem Rühren bei Raumtemperatur vereinigt. Die gelbe Lösung färbt sich augenblicklich cognacfarben und nach ca. 20 min grün. Das Lösungsmittel wird sodann im Vakuum abgezogen. Den resultierenden Rückstand reinigt man säulenchromatographisch unter den bei Variante I spezifizierten Bedingungen. Ausb. 920 mg (80%).

Variante III. Zu einer Suspension von 1.00 g (2.15 mmol) **4** in 50 ml Toluol tropft man unter kräftigem magnetischem Rühren eine Lösung von $40.5 \mu\text{l}$ (2.15 mmol) H_2O sowie 0.36 ml Pyridin in 10 ml Tetrahydrofuran. Aus der violetten Suspension entsteht rasch eine grüne Lösung. Ferner beginnt ein hellgrüner Niederschlag auszufallen, der aus Pyridiniumhydrochlorid und Spuren von **5** besteht. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt und das Produkt durch Säulenchromatographie gereinigt (vgl. Variante I). Ausb. 610 mg (70%).

5) *Diiodo(oxo)*(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**3'**)

Zu einer Lösung von 320 mg (0.46 mmol) **2** in 35 ml Tetrahydrofuran und 3.0 ml

Wasser werden unter magnetischem Rühren 800 mg (1.90 mmol) Pyridiniumhydroiodid gegeben. Man läßt 1 h bei Raumtemp. rühren, zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an silanisierem Kieselgel (Merck Nr. 7719). Mit Toluol entwickelt man **3'** in einer lindgrünen Zone, deren Aufarbeitung 370 mg (70%) reines **3'** ergibt. Fp. 217 °C (Zers.).

6) *Bis[(μ-oxo)dichloro(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)](Re–Re) (5)*

Variante I. Eine Lösung von 400 mg (1.0 mmol) **3** in 60 ml Aceton wird unter magnetischem Rühren mit 20 ml Wasser versetzt. Die Lösung färbt sich bei der Wasserzugabe sofort braun. Zieht man nach 10 min das Lösungsmittel im Vakuum ab, wobei die Farbe nach grün umschlägt, so erhält man einen Rückstand, der durch Spektrenvergleich (IR, ¹H-NMR) als **5** identifiziert ist (vgl. Variante II). Die Ausbeute ist quantitativ.

Variante II. 200 mg (0.26 mmol) **6** löst man in 140 ml Tetrahydrofuran. Zur tiefbraunen Lösung gibt man unter Rühren 0.2 ml halbkonzentrierte, N₂-gesättigte Salzsäure. In Sekundenfrist nimmt die Lösung den grünen Farbton des Produkts **5** an. Das Lösungsmittel wird nach 5 min abgezogen. Den Rückstand chromatographiert man an silanisierem Kieselgel. Das Produkt wird mit Methylenchlorid eluiert und aus Tetrahydrofuran/n-Hexan (oder Aceton/Tetrahydrofuran) bei –30 °C umkristallisiert. Ausb. 180–195 mg (85–95%) eines mikrokristallinen Niederschlags. Zers. > 180 °C (kein Schmelzpunkt). Bei der Umkristallisation aus Methylenchlorid/n-Pentan erhält man Kristalle, die in Abhängigkeit der Trocknungsdauer unterschiedliche Mengen von CH₂Cl₂ eingeschlossen enthalten.

5 ist in Methylenchlorid gut, in Tetrahydrofuran und Chloroform mäßig löslich, in Diethylether, n-Hexan wie auch n-Pentan jedoch unlöslich.

Gef.: C, 29.03; H, 3.72. C₂₀H₃₀Cl₄O₂Re₂ (816.68) ber.: C, 29.41; H, 3.70%. Molmasse 408 ([1/2 M⁺] bzgl. ³⁵Cl, ¹⁸⁷Re; FD-MS, aus CH₂Cl₂-Lösung).

7) *[Di-μ-oxo(oxo)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhenio(V)]dichloro(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)(Re–Re) (6)*

Variante I. In einer Lösung von 150 mg (0.36 mmol) **3** in 20 ml THF werden 40 mg (1 mmol) MgO suspendiert. Nach der Zugabe von 0.2 ml stickstoffgesättigtem Wasser färbt sich die Lösung binnen 60 min rotbraun. Zur Abtrennung des überschüssigen Magnesiumoxids wird die Lösung über einen Ausgießer (Filterwatte/Filterflocken) filtriert. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand an Kieselgel 60 chromatographiert. Das Produkt läßt sich mit THF als rotbraune Zone eluieren. Nach Umkristallisation aus Aceton/n-Pentan erhält man 100 mg (73%) mikrokristallines, luftstabiles **6**. Der Komplex ist in Aceton und Methylenchlorid gut, in Tetrahydrofuran mäßig und in n-Alkanen unlöslich.

Gef.: C, 31.51; H, 4.06; Cl, 9.28. C₂₀H₃₀Cl₂O₃Re₂ (761.8) ber.: C, 31.53; H, 3.97; Cl, 9.31%. Molmasse 763 (FD-MS; CH₂Cl₂-Lösung bzgl. ¹⁸⁷Re, ³⁵Cl).

Variante II. *Auf extremen Luftausschluß ist zu achten!* Eine Lösung von 60 mg (0.15 mmol) **3** in 20 ml Toluol wird mit einer Lösung von 50 mg (0.07 mmol) **2** vereinigt. Die Mischung wird unter magnetischem Rühren zum Sieden erhitzt, wobei die ursprünglich grünbraune Farbe der Lösung bei Erreichen des Siedepunkts nach braunrot umschlägt. Man läßt abkühlen, worauf **6** als feinkristalliner Niederschlag ausfällt. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand an silanisierem Kieselgel (Merck Nr. 7719) chromatographiert. Hierbei wird

zunächst mit Toluol/n-Hexan (1 + 1 Vol.-Teile) wenig **5**, dann mit Tetrahydrofuran das Produkt **6** eluiert. Ausb. 90 mg (85%). Die Charakterisierung erfolgt durch Vergleich der IR- und Massenspektren mit jenen authentischer Proben.

8) Röntgenstrukturanalyse von *Bis[(μ-oxo)oxo(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)-rhenium]-Hydrat (2)*

Formel: C₂₀H₃₂O₅Re₂; Kristallformat: schwarzbraune Prismen; rel. Molmasse: 724.9 a.m.u.; *F*(000): 684; Raumgruppe: triklin, *P* $\bar{1}$ (Int. Tab. Nr. 2); Gitterkonstanten: "least squares"-Verfeinerung von 36 Reflexlagen im Winkelbereich 32.9° < 2θ < 49.7° mit dem Programm "PARAM" [18]; *a* 907.1(3), *b* 936.9(2), *c* 1568.3(3) pm, α 67.64(2), β 66.74(2), γ 64.52(2)°; *V* 1069 × 10⁶ pm³; *Z* = 2; ρ(calc) 2.251 g cm⁻³; Gerät: CAD4 (Enraf-Nonius); Graphit-Monochromator, λ 71.07 pm (Mo-K_α); Temp. -35 ± 1°C; Meßbereich: 2.0° < θ < 25.0°; *h*(-10/10), *k*(-11/11), *l*(-18/0); Meßmodus: ω-scan; Scanbreite: ω = (1.20 + 0.35tgθ)° ± 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; 4044 gemessene Reflexe, 3733 unabhängige Reflexe, 347 unbeobachtete Reflexe mit *I* < 1.0σ(*I*), 3383 unabhängige Reflexe mit *I* > 1.0σ(*I*) zur Verfeinerung benutzt; 3 Reflexe wurden eliminiert (0,1, - 5; 0,1, - 2; 1, - 3,3). Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Methode [26]. In der asymmetrischen Einheiten befinden sich 27 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren). 244 Parameter wurden "full-matrix" verfeinert, eine Differenzfouriersynthese ließ 18 von den 32 Wasserstoffpositionen erkennen. Die H-Atome sind danach in idealer Geometrie berechnet (C-H 95 pm) und in die Berechnung der Strukturformfaktoren mit kollektivem isotropem Temperaturfaktor einbezogen, aber nicht verfeinert; Atomformfaktoren für Neutralatome [20]; anomale Dispersion berücksichtigt [20]. Korrektur auf Zersetzung. Numerische Absorptionskorrektur auf der Basis von 6 indizierten Flächen (μ 114.9 cm⁻¹); Shift/Err: < 0.02 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: +1.649 e₀/Å³. $R = \sum(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum|F_0|^2 = 0.033$; $R_w = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2]^{1/2} = 0.037$; "goodness of fit": $[\sum w(\sum|F_0| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 5.655$; verfeinert wird $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$; $w = 1/\sigma^2(F_0)$. - Rechnung im Programmsystem "STRUX-II" [21] mit den Programmen "SDP" [22], "PARAM" [18] und "ORTEP" [23]; Rechner VAX 11/730.

9) Röntgenstrukturanalyse von *Bis[(μ-oxo)dichloro(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)-rhenium(V)](Re-Re) (5)*

Formel: C₂₀H₃₂Cl₄O₂Re₂; Kristallformat: laubfroschgrüne Platten; triklin, *P* $\bar{1}$ (Int. Tab. Nr. 2); *a* 815.4(1), *b* 1013.3(4), *c* 1958.7(3) pm, α 96.80(3), β 90.82(1), λ 106.51(2)°; *V* 1539 × 10⁶ pm³; CAD4 (Enraf-Nonius); Graphit-Monochromator, λ 71.07 pm (Mo-K_α); *T* 23 ± 1°C und -60 ± 1°C; Die Verbindung kristallisiert nur aus Methylenchlorid mit unterschiedlichen Anteilen des Lösungsmittels, das selbst noch bei -60°C den Kristallverband verläßt und damit zur Zerstörung des Einkristalls führt. Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse von **5** sind auf Wunsch bei den Autoren erhältlich.

10) Röntgenstrukturanalyse von *[μ-Dioxo(oxo)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)-rhenio(V)]dichloro(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)(Re-Re) (6)*

Formel: C₂₀H₃₀Cl₂O₃Re₂; Kristallformat: rotbraune, trigonal-pyramidale Kristalle; Molmasse: 761.8 a.m.u.; *F*(000): 1432; Raumgruppe: monoklin *P*2₁/*c* (Int.

Tab. Nr. 14); Gitterkonstanten: verfeinert aus 46 Reflexlagen mit dem Programm "PARAM" [18]; Winkelbereich $39.9^\circ < 2\theta < 47.5^\circ$; a 1462.9(3), b 951.0(2), c 1629.4(3) pm, β 95.42(2)°; V 2257×10^6 pm³; $Z = 4$; $\rho(\text{calc})$ 2.242 g cm⁻³; Gerät: CAD4 (Enraf-Nonius); Graphit-Monochromator, λ 71.07 pm (Mo- K_α); Temp. $22 \pm 1^\circ$ C; Meßbereich: $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$; $h(-17/17)$, $k(0/11)$, $l(0/19)$; Meßmodus: ω -scan; scan-Breite: $\omega = (1.50 + 0.35t\theta)^\circ \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung); 4360 gemessene Reflexe, davon 267 ausgelöscht, 3938 unabhängige Reflexe; 3300 Reflexe mit $I > 1.0\sigma(I)$ zur Strukturverfeinerung benutzt; Strukturlösung: Patterson-Methode; 27 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren); 244 Parameter "full matrix" verfeinert. Die Wasserstofflagen sind in idealer Geometrie berechnet (C-H 95 pm) und mit kollektivem isotropen Temperaturfaktor in die Rechnung der Strukturfaktoren einbezogen, aber nicht verfeinert. Atomformfaktoren für Neutralatome [20]; anomale Dispersion berücksichtigt [20]. Empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von Ψ -scan Daten, 9 Reflexe bei $\chi > 80^\circ$ zu je 37 Meßpunkten; μ 111.2 cm⁻¹; Shift/Err: < 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: $+1.71$ e₀/Å³; R-Faktoren: $R = \Sigma(|F_0| - |F_c|) / \Sigma|F_0| = 0.033$; $R_w = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_0|^2]^{1/2} = 0.027$; "goodness of fit": $[\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 3.060$; verfeinert wird $\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2$; Gewichtung: $w = 1/\sigma(F_0)$. Rechnung im Programmsystem "STRUX-II" [21] mit den Programmen "SDP" [22], "PARAM" [18] und "ORTEP" [23]; Rechner VAX 11/730.

Dank

Der Merck'schen Stiftung für Kunst und Wissenschaft e.V. danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit (Promotionsstipendium J. K. F.), der RUHRCHEMIE AG für die Überlassung von Tris(*m*-sulfonatophenyl)phosphan-Trinatriumsalz.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, J.K. Felixberger, E. Herdtweck, A. Schäfer und J. Okuda, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 466.
- 2 (a) W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 383, vgl. A.H. Klahn-Oliva und D. Sutton, *Organometallics*, 3 (1984) 1313; (b) W.A. Herrmann, E. Voss und M. Flöel, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) C5; (c) Struktur: E. Herdtweck, J. Okuda und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 3 W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, *Polyhedron*, 6 (1987) 1165.
- 4 Aktuelle Zusammenfassung: W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) im Druck.
- 5 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.
- 6 (a) W.A. Herrmann, U. Küsthardt, M. Flöel, J. Kulpe, E. Herdtweck und E. Voss, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 151; (b) W.A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 55.
- 7 Vgl. E.G. Kunz, *ChemTech* (Washington), 17 (1987) 570.
- 8 (a) M. Cousins und M.L.H. Green, *J. Chem. Soc. [London]*, A (1964) 1567; (b) H. Arzoumanian, A. Baldy, M. Pierrot und J.F. Pertignani, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 327; (c) M. Herberhold, W. Kremnitz, A. Razavi, W. Schöllhorn und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 601.

- 9 W.A. Herrmann und E. Herdtweck, unveröffentlichte Ergebnisse 1986/87.
- 10 B.E. Bursten und R.H. Cayton, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 11 (a) R.D. Sanner, S.T. Carter und W.J. Burton Jr., *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 157; (b) R.C. Murray, L. Blum, A.H. Llu und R.R. Schrock, *Organometallics*, 4 (1985) 953.
- 12 (a) E. Voss, Dissertation, Technische Universität München 1987; (b) W.A. Herrmann, E. Voss, U. Küsthardt und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) C37.
- 13 J. Kulpe, Diplomarbeit, Universität Frankfurt am Main 1986.
- 14 R.A. Fischer, H.-J. Kneuper und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 365.
- 15 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., 3. Band, Enke-Verlag, Stuttgart, 1981, S. 1486 ff.
- 16 J.A. Gladysz, C.B. Knobler, C.E. Strouse und A.T. Patton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5804.
- 17 P. Jutzi, persönliche Mitteilung.
- 18 "XRAY76-SYSTEM", Programm "PARAM", angepaßt an die VAX 11/730 von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Technische Universität München (1986).
- 19 P. Main: Multan 11/82, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, University of York, York (England) 1982.
- 20 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (England) 1974.
- 21 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa und E. Herdtweck, STRUX-II, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985).
- 22 B.A. Frenz: The ENRAF Nonius CAD4 SDP SYSTEM, *Computing in Crystallography*, S. 64–71, Delft University Press, Delft (Holland) 1978.
- 23 C.K. Johnson: ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA) 1965.
- 25 E. Keller: SCHAKAL, Ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg 1986.
- 26 G.M. Sheldrick: "SHELXS-86", Prerelease, Universität Göttingen 1986.