

Journal of Organometallic Chemistry, 371 (1989) C13–C17
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM20044PC

Preliminary communication

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

LXX *. Erste Arylrheniumoxide (σ -Aryl)ReO₃

Wolfgang A. Herrmann *, Monika Ladwig, Paul Kiprof und Jürgen Riede

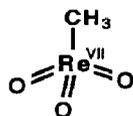
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching bei München (Deutschland)

(Eingegangen den 3. Mai 1989)

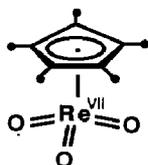
Abstract

The first examples of arylmetal oxides of general formula (σ -aryl)MO_x have been synthesized, for M = Re. The compounds (σ -aryl)ReO₃ (3) are obtained in a simple, ostensibly general route by treatment of dirhenium heptoxide with the corresponding arylzinc compound Zn(σ -aryl)₂. As side product, the zinc perrhenate Zn(thf)₂(ReO₄)₂ formed and precipitated as insoluble material from the solution. (Mesityltrioxo)rhenium(VII) was characterized by an X-ray diffraction study (pyramidal geometry).

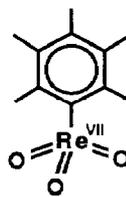
Das Methyltrioxorhenium(VII) (1) ist als Grundkörper der Organorheniumoxide durch Umsetzung von Dirheniumheptoxid mit Tetramethylzinn leicht zugänglich [1]. Auch wegen der einfachen Handhabbarkeit und der beträchtlichen Temperaturbeständigkeit dieser Substanz sind ihre unlängst entdeckten Katalysequalitäten hoch zu bewerten: Nicht nur daß sie als einzige Verbindung des Rheniums die Oxidation von Olefinen zu Epoxiden und Glykolen hochselektiv unter bequem handhabbaren Bedingungen katalysiert [2], sie gehört in trägerfixierter Form auch



1



2



3

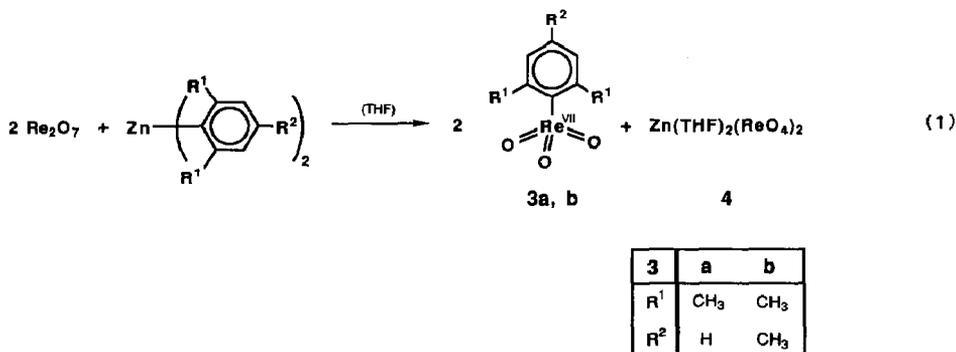
* LXIX. Mitteil.: J. Takacs, P. Kiprof, J.G. Kuchler und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

zu den wenigen ohne Aktivatorsubstanzen auskommenden Katalysatoren zur Metathese funktionalisierter Olefine [3]. Ist die Katalyseignung des strukturanalogen π -Aromaten-Komplexes **2** für die genannten Prozesse unbedeutend [4*], so liegt der Wert dieser 18e-Verbindung in ihrem Modellcharakter für die Aufklärung katalytischer Reaktionsmechanismen des viel reaktiveren 14e-Systems **1**.

Aus diesen Gründen ist die Erschließung neuer, einfach zusammengesetzter Organorheniumoxide von Bedeutung. Bisher unbekannt, wären die Arylrhenium(VII)-oxide **3** besonders interessant, weil über metallständige Arylgruppen sterische und elektronische Abstimmungen der ReO_3 -Fragmente nicht schwerfallen sollten. Arylrhenium(VI)-oxide sind mitunter bekannt geworden (z.B. Mes_4ReO , Mes_2ReO_2), jedoch sind die angewandten Herstellungsverfahren und erzielten Ausbeuten durchwegs mangelhaft [5]. Auch gibt es Aryl-Komplexe des siebenwertigen Rheniums ebensowenig wie die ganze Stoffklasse (σ -Aryl) MO_n ($M = \text{Übergangsmetall}$).

Frühere Versuche zur Synthese der Aryl-Komplexe vom Typ **3** (Re^{VII}) mithilfe von Lithium-, Zinn-, Magnesium- und Quecksilber-Reagenzien waren fehlgeschlagen. Es überraschte daher, daß die beabsichtigten Arylierungsreaktionen sehr übersichtlich verlaufen, wenn Aryl-Verbindungen der Zink-Reihe eingesetzt werden. Nach Gleichung 1 erhält man in der angegebenen Stöchiometrie beispielsweise die Re^{VII} -Komplexe **3a, 3b** als zitronengelbe, lichtbrechende Kristalle [6*] und den THF-Komplex des Zinkperrhenats (**4**) als farbloses, mikrokristallines, wasserlösliches Pulver [7*]; die Gesamtausbeute ist quantitativ.

Nach Ausweis der ^1H -, ^{13}C - und ^{17}O -NMR-Spektren sind die Aryl-Liganden von **3a, 3b** in σ -Bindung metallfixiert. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [8*] bestätigt am Beispiel von **3b** nicht nur diesen Koordinationstypus; sie weist auch auf die auffallend kurzen Rhenium-Aryl-Abstände hin. In der Elementarzelle liegt **3b** in zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen vor: Molekül 1 liegt auf der Spiegelebene bei $y/b = 1/4$, während Molekül 2 auf einer allgemeinen Lage gefunden wird. Der Rhenium-Aryl-Abstand ist bei Molekül 1 mit 200(1) pm (!) noch deutlich kürzer als bei Molekül 2 (205.8(1) pm).



* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

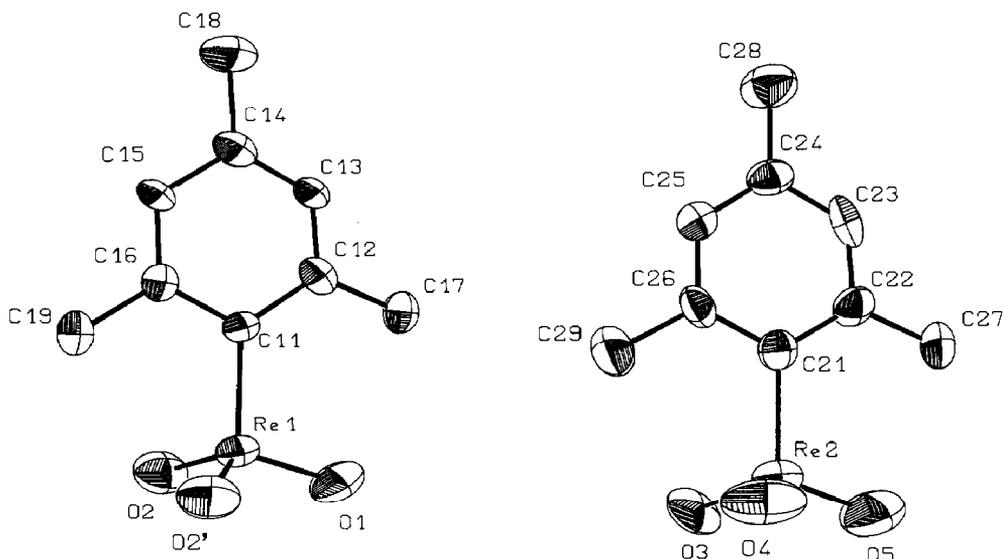


Fig. 1. Molekülstruktur (ORTEP) der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von (η^1 -Mesityl)trioxorhenium(VII) (**3b**) (thermische Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (grad): Molekül 1 (links): Re1–O1 168.3(8), Re1–O2 169.6(5), Re1–C11 200(1); O1–Re1–O2 111.6(2), C11–Re1–O1 108.2(3), C11–Re1–O2 107.5(3). Molekül 2 (rechts): Re2–O3 168.3(5), Re2–O4 168.5(3), Re2–O5 169.9(6), Re2–C21 206(1); O3–Re2–O4 109.8(3), O3–Re2–O5 111.8(3), O4–Re2–O5 112.0(3), C21–Re2–O3 107.9(3), C21–Re2–O4 107.9(3), C21–Re2–O5 108.3(5).

Die diamagnetischen Komplexe sind in allen gebräuchlichen organischen Solventien einschließlich *n*-Pentan ausgezeichnet löslich, sind luftbeständig und lassen sich im Hochvakuum unter Lichtausschluß bei 60–80 °C unzersetzt sublimieren.

Im Vergleich zur Methylgruppe von **1** üben die Aryl-Substituenten der Substanzklasse **3**, vornehmlich der Mesityl-Rest von **3b**, einen elektronenschiebenden Effekt auf die ReO_3 -Fragmente aus, was in der niederfrequenten Verschiebung der ReO -Valenzschwingungen zum Ausdruck kommt (**1**: 1000st, 968sst; **3b**: 986sst, 953sst (cm^{-1} ; CS_2)). Dieser Effekt äußert sich auch in der ^{17}O -NMR-Verschiebung (**3b**: $\delta(\text{O})$ 811 ppm; **1**: $\delta(\text{O})$ 829 ppm; CDCl_3) und erklärt unter zusätzlicher Berücksichtigung der sterischen Ansprüche von orthoständigen Methylgruppen, warum der ^{17}O -Austausch mit H_2^{17}O bei **3b** erheblich langsamer ist als bei **1**; beim π -Komplex **2** bleibt dieser ^{17}O -Austausch überhaupt aus. Trotzdem sind **3a,3b** noch lewissauer genug, um mit Aminen stabile Addukte zu bilden (z.B. Chinuclidin, dabco). Die Stoffklasse **3** ist in Lösung säurestabil, zerfällt aber im Alkalischen gemäß Gl. 2 rasch zu Perrhenat (^{17}O -NMR- und GC/MS/IR-Nachweis).



Mit der Synthese von **3a,3b** ist gezeigt, daß σ -Aryl-Komplexe des siebenwertigen Rheniums, die ersten ihrer Art, stabile Substanzen sind und daß die Organylzink-Route der für die Synthese von **1** idealen Organylzinn-Methode [1] überlegen ist. Die Vollständigkeit des Umsatzes nach Gleichung 1 läßt darauf schließen, daß der Abführung des $[\text{ReO}_4]$ -Anteils des Dirheniumheptoxids als schwerlösliches Zinkper-

rhenat eine reaktionsfördernde Rolle zukommt. Es spricht nichts mehr gegen die Übertragung unseres Syntheseverfahrens auf die noch unbekanntenen Allyl- und Cyclopentadienyl-Analoga der Re^{VII}-Serie 3. Die Herstellung von stabilen, isovalenzelektronischen σ -Allyl-Komplexen (η^1 -C₃H₅)Re(=NR)₃ der Imid-Reihe ist bereits gelungen [9].

Typische Arbeitsvorschrift

(σ -Mesityl)trioxorhenium(VII) (**3b**). Eine Lösung von 1.00 g (2.06 mmol) Re₂O₇ in 30 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) wird bei -25 °C unter Rühren mit 10 ml einer Lösung von 626 mg (2.06 mmol) reinem Bis(2,4,6-trimethylphenyl)zink in THF versetzt. Sofort fällt ein reinweißer Niederschlag von 660 mg (0.93 mmol) Zn(THF)₂(ReO₄)₂ aus (IR, ¹H-NMR, Totalanalyse) [7]. Die gelbe Lösung nimmt beim Erwärmen oberhalb -18 °C einen roten Farbton an. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, das rote Filtrat im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 60 ml n-Pentan extrahiert. Der filtrierte Extrakt wird auf ca. 30 ml Volumen eingengt und dann bei -30 °C der Kristallisation überlassen. Ausb. 679 mg **3b** (93%) nach Sublimation im Hochvakuum bei 60–80 °C als zitronengelbe, manchmal oberflächlich grün erscheinende Kristalle; Fp. 109–110 °C (ohne Zersetzung). Die Verbindung **3a** wird analog hergestellt. (**3b**: Gef.: C, 30.50; H, 3.18; O, 13.82; Re, 52.42. C₉H₁₁O₃Re ber.: C, 30.58; H, 3.15; O, 13.60; Re, 52.67%. Molmasse 353.4).

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, W. Wagner, J.K. Felixberger, E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 394.
- 2 (a) P 3902357.5 v. 27.1.1989 (HOECHST Aktiengesellschaft; Erf. W.A. Herrmann et al.); (b) W.A. Herrmann, D. Marz, G. Weichselbaumer, J.G. Kuchler, G.W. Wagner und R. Fischer, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- 3 P 3841733.2 v. 10.12.1988 und P 3902787.2 v. 31.01.1989 (HOECHST Aktiengesellschaft; Erf. W.A. Herrmann et al.).
- 4 Die Metathese offenkettiger und cyclischer Olefine ohne funktionelle Gruppen ist mit einer Vielzahl von Re-, Mo- und W-haltigen Katalysatoren möglich, auch mit den Verbindungen **1** und **2** (vgl. [1], zit. Lit.).
- 5 P. Stavropoulos, P.G. Edwards, T. Behling, G. Wilkinson, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1987) 169.
- 6 Spektroskopische Charakterisierung von **3b**: IR (ν (ReO), cm⁻¹, CS₂): 986sst, 953sst (br). IR (ν (ReO), cm⁻¹, KBr): 985sst, 954sst (br). ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 28 °C): δ (CH₃) 1.83 [s, 3H], 2.23 [s, 6H]; δ (CH) 6.57 [s, 2H]. ¹⁷O-NMR (54.21 MHz, 28 °C; ext.Ref. δ (H₂O) 0.00 ppm): δ (ReO₃) 836 (THF-*d*₈), 809 ppm (C₆D₆). ¹³C-NMR (68.8 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ (CH₃-*o*) 27.87, δ (CH₃-*p*) 21.19, δ (C₆H₂(CH₃)₃) 129.10 (*m*), 145.98 (*p*), 147.91 (*o*), 161.6 (breit) (ReC). EI-MS (70 eV, T_Q 30 °C; ¹⁸⁷Re): *m/e* 354 (*M*⁺, rel. Int. 100%), 336 ([*M*-H₂O]⁺, 29%), 324 ([*M*-2CH₃]⁺, 21%), 306 ([*M*-3O]⁺, 26%), 119 ([C₆H₂(CH₃)₃]⁺, 67%). Korrekte Totalanalyse.
- 7 Verbindung **4**: IR (ν (ReO), cm⁻¹, KBr): \approx 920sst (br). ¹H-NMR (270 MHz, D₂O, 28 °C): δ (C₄H₈O) 1.69 [s, br], 3.55 [s, br]. ¹⁷O-NMR (54.21 MHz, D₂O, 28 °C; ext.Ref. δ (H₂O) 0.00 ppm): δ (ReO₄) 561 ppm.
- 8 Ein geeigneter Kristall wurde durch Kristallisation von **3b** aus n-Pentan bei -30 °C gewonnen. Zitronengelbe Pyramiden; Größe des vermessenen Kristalls: 0.16 × 0.25 × 0.25 mm; systemat. Auslöschungen: 0*k*0 (*k* = 2*n* + 1); Raumgruppe: monoklin, P2₁/*m* (Int. Tab. Nr. 11); Gitterkonstanten "least squares" verfeinert aus 15 Reflexlagen bei hohen Beugungswinkeln: *a* 821.0(1) pm, *b* 2292.4(3) pm, *c* 814.4(1) pm, β 102.21(1) °; *V* 1498 × 10⁶ pm³; Summenformel: C₉H₁₁O₃Re (354.4 a.m.u.); *Z* = 6; *F*(000) = 984; ρ (ber.) 2.282 g cm⁻³; Gerät: Syntex P2₁, Mo-K α -Strahlung (λ 71.073

pm; Graphit-Monochromator); $T 23 \pm 1^\circ \text{C}$; Meßbereich: $1.5^\circ \leq \theta \leq 24^\circ$ ω -scan; scan-Breite: 0.9° ; 0.7° vor und nach jedem Reflex zur stationären Untergrundbestimmung; Scangeschwindigkeit $0.8\text{--}29.3^\circ/\text{min}$; 5083 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), 2426 unabhängige Reflexe, 3 Reflexe unterdrückt; 245 Parameter "full matrix least squares" verfeinert; $R = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum |F_o| = 0.042$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2} = 0.027$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$). Strukturlösung: Patterson-Methode, Differenzfourier-Technik; Absorptionskorrektur: empirisch mit 10 Reflexen, $\mu 116.3 \text{ cm}^{-1}$. Während der Messung wurde keine Zersetzung des Kristalls beobachtet. 17 Wasserstoffatomlagen wurden sukzessive aus Differenzfourier-Synthesen entnommen und mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, 2 Wasserstoffatome sind auf idealen Positionen berechnet und in die Strukturfaktorberechnung einbezogen. Anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Shift/Error: < 0.01 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: $+0.85 \text{ e}_0^-/\text{\AA}^3$, $-0.98 \text{ e}_0^-/\text{\AA}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53905, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

9 W.A. Herrmann, R.A. Paciello, unveröffentlichte Ergebnisse, 1989.