

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

LXIV *. Methyl(trioxo)rhenium: Basenaddukte und Basenreaktionen. Kristallstruktur von [Natrium(benzo-15-krone-5)]-perrhenat

Wolfgang A. Herrmann *, Josef G. Kuchler, Georg Weichselbaumer,
 Eberhardt Herdtweck und Paul Kiprof

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

(Eingegangen den 1. März 1989)

Abstract

In contrast to trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII), (η^5 -C₅Me₅)-ReO₃, the organometallic oxide methyl(trioxo)rhenium(VII), CH₃ReO₃ (**1**), reacts with bases, e.g., sodium hydroxide and organic amines, with expansion of the coordination sphere. Possible secondary reactions are dependent on the nature of the base. Reaction of **1** with sodium hydroxide in the presence of the crown ether benzo-15-crown-5 (B15C5) gives the perrhenate of the formula [Na(B15C5)]⁺[ReO₄]⁻ (**3**) in a fast and quantitative reaction, with concomitant liberation of methane; an intermediate of formula [Na(B15C5)]⁺[CH₃ReO₃OH]⁻ (**2**) seems plausible for this reaction. **3** exhibits a helical chain structure in the crystalline state, characterized by sodium cations in a nearly planar crown ether environment and tetrahedral perrhenate anions. These subunits are joined with each other, resulting in helical perrhenate sodium chains of pentagonal bipyramidal configuration around sodium cations. The occurrence of the short-lived intermediate **2** is supported by the observed rapid oxygen exchange between **1** and ¹⁷O-labelled water.

Methyl(trioxo)rhenium (**1**) forms adducts with base ligands, thus expanding the coordination sphere of rhenium from 4 to 5 or 6. For example, quinuclidine (1-azabicyclo[2.2.2]-octane) forms the 1/1 adduct **4a** of trigonal bipyramidal structure, while 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octan ("dabco") preferably gives the 2/1 adduct **4b**. Primary amines are also able to complex with the "metal acid", as can be seen for the aniline complex **4c**. The amine coordination entails reduced reactivity of **1**,

* LXIII. Mitteilung vgl. Ref. 1.

so base adducts of this type are excellent starting materials for the synthesis of derivatives of the title compound **1**. Upon subsequent treatment with trimethylchlorosilane/triphenylphosphane and Grignard reagents, the complex **4d** (formed from **1** and 2,2'-bipyridine) yields the novel class of compounds **6** of general formula $(C_{10}H_8N_2)ReR_2(CH_3)O$ ($R = \text{alkyl}$). The "base-stabilized" dichloro(methyl)(oxo)rhenium(V) is detected as an isolable reaction intermediate. A single crystal X-ray analysis of the derivative **6c** ($R = CH_2Si(CH_3)_3$) revealed an octahedral metal environment for this type of compounds. Ammonia forms the water-soluble complex $CH_3ReO_3(NH_3)_2$ (**4e**) upon reaction with **1**.

Zusammenfassung

Das Organometalloxid Methyl(trioxo)rhenium(VII), CH_3ReO_3 (**1**), reagiert im Gegensatz zu Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII), $(\eta^5-C_5Me_5)ReO_3$, mit basischen Reagenzien wie Natriumhydroxid oder organischen Aminen unter Aufweitung der Koordinationssphäre. In Abhängigkeit von der Natur der eingesetzten Base können sich dabei auch Folgereaktionen einstellen. So resultiert aus der Umsetzung von **1** mit Natriumhydroxid in Gegenwart des Kronenethers Benzo-15-krone-5 (B15C5) unter Methan-Eliminierung rasch und quantitativ das Perrhenat der Formel $[Na(B15C5)]^+[ReO_4]^-$ (**3**), wobei ein Intermediat der Formel $[Na(B15C5)]^+[CH_3ReO_3OH]^-$ (**2**) plausibel ist. **3** wird im Kristall charakterisiert durch nahezu planar pentakoordinierte Natrium-Kationen (Kronenether) und jeweils zwei Perrhenat-Tetraeder, welche die Koordinationssphäre um das Natrium-Ion zur pentagonalen Bipyramide ergänzen. Das von der Stöchiometrie geforderte 1:1 Verhältnis von Kation zu Anion wird im Kristall durch die helikale Kettenbildung abwechselnd aufeinanderfolgender Tetraeder und pentagonaler Bipyramiden realisiert. Für das Auftreten des kurzlebigen Intermediats **2** spricht auch der rasch erfolgende Sauerstoffaustausch zwischen **1** und ^{17}O -markiertem Wasser (THF-Lösung).

Mit Aminen bildet Methyl(trioxo)rhenium (**1**) unter Aufweitung der Koordinationszahl Basenaddukte. So erhält man mit Chinuclidin (1-Azabicyclo[2.2.2]-octan) den 1/1-Komplex **4a** (trigonal-bipyramidale Molekülstruktur), während mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan ("dabco") das 2/1-Addukt **4b** entsteht. Wie das Beispiel des sehr beständigen Anilin-Komplexes **4c** zeigt, sind auch primäre Amine zur Komplexierung der "Metall-Säure" **1** befähigt. Basenaddukte dieses Typs eignen sich in besonderer Weise zur übersichtlichen Funktionalisierung der Titelverbindung **1**, weil die Amin-Komplexierung eine gemäßigte Reaktivität nach sich zieht. Beispielhaft für diesen Sachverhalt ist der Komplex **4d**, der sich aus **1** und 2,2'-Bipyridin quantitativ bildet und bei schrittweiser Behandlung mit Trimethylchlorsilan/Triphenylphosphan sowie Grignard-Reagenzien die bisher unbekannte Substanzklasse **6** der allgemeinen Formel $(C_{10}H_8N_2)ReR_2(CH_3)O$ ($R = \text{Alkyl}$) bildet. Als isolierbare Zwischenverbindung dieser verallgemeinerungsfähigen Reaktionsfolge fungiert das basenstabilisierte Dichloro(methyl)(oxo)rhenium(V). Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Derivats **6b** weist für diese Verbindungsklasse eine oktaedrische Ligandenkoordination nach ($R = CH_2Si(CH_3)_3$). Ammoniak bildet den wasserlöslichen Komplex $CH_3ReO_3(NH_3)_2$ (**4e**), wenn es mit der Titelverbindung **1** umgesetzt wird.

Einleitung

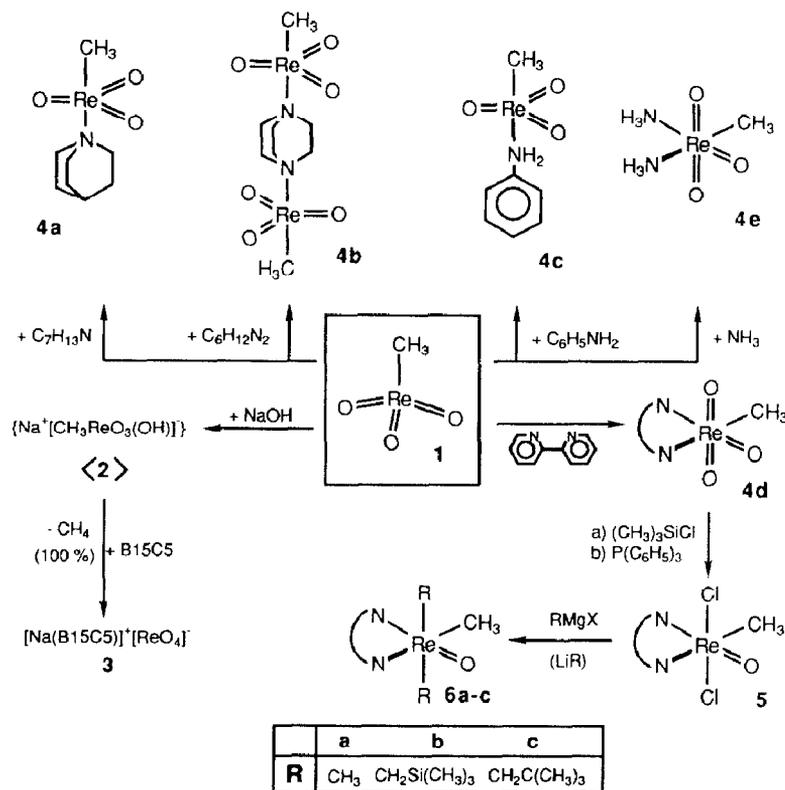
Die Titelverbindung Methyl(trioxo)rhenium(VII) (**1**) unterscheidet sich vom ausführlich untersuchten *18e*-Organometalloxid Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) (**1'**) trotz formaler Strukturanalogie dadurch, daß es wegen der geringen Raumbeanspruchung der Methylgruppe und wegen seiner Elektronenarmut (*14e*-System) eine gesteigerte Metall-Reaktivität aufweist [2]. Erste Hinweise für diesen Sachverhalt hatten wir im rasch verlaufenden Sauerstoffaustausch bei Behandlung von **1** mit ^{17}O -markiertem Wasser gesehen, der bei der strukturanalogen C_5Me_5 -Verbindung **1'** ausbleibt [3]. Da diese Austauschreaktion kaum anders als über Hydrat-Komplexe des Typs $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 2$) formulierbar ist, stellte sich die Frage, ob stärker nukleophile Basen einerseits (z.B. Hydroxid) und koordinationsfähige Stickstoffbasen andererseits mit der Titelverbindung **1** in Substanz faßbare Komplexe bilden. In der vorliegenden Veröffentlichung beschreiben wir stabile Basenkomplexe. Ferner zeigen wir, daß sich solche Verbindungen in Desoxygenierungsprozessen übersichtlich funktionalisieren lassen.

A. Präparative Ergebnisse

1. Reaktion von Methyl(trioxo)rhenium(VII) mit Hydroxid

Methyl(trioxo)rhenium(VII) (**1**) ist in polaren organischen Solventien ausgezeichnet löslich und besitzt sogar in Wasser eine gute Löslichkeit. Versetzt man eine farblose, den Kronenether Benzo-15-krone-5 (B15C5; $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$) enthaltende Lösung von **1** in Tetrahydrofuran mit 40%iger wäßriger Natronlauge, so tritt bei Raumtemperatur ein rascher Farbumschlag nach gelb ein. Als Reaktionsprodukt isoliert man durch Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/Diethylether bei -35°C überraschend das Perrhenat der Formel $[\text{Na}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5)]^+[\text{ReO}_4]^-$ (**3**) als farblose Kristalle; die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Eine gaschromatographische Untersuchung zeigt, daß mit der Bildung von **3** eine *quantitative* Methan-Abspaltung einhergeht. Unter Berücksichtigung des raschen Sauerstoffaustausches zwischen **1** und ^{17}O -markiertem Wasser [2,3] muß somit aus Plausibilitätsgründen ein Intermediat **2** nach Schema 1 postuliert werden.

Es ist bisher nicht gelungen, Anionen der allgemeinen Formel $[\text{CH}_3\text{Re}(\text{OR}')\text{O}_3]^-$ in stabilen, salzartigen Komplexen zu fassen, selbst dann nicht, wenn statt des Natriumhydroxids die Natriumsalze sperriger Alkohole eingesetzt wurden [3]. So erhält man überraschenderweise auch bei Verwendung von Natriumphenolat oder Kalium-*t*-butylat letztlich immer das Perrhenat **3**. Rasch und zuverlässig lassen sich solche Umsetzungen ^{17}O -NMR-spektroskopisch verfolgen. Das Signal der Titelverbindung **1** erscheint in unpolaren, wenig koordinierenden Lösungsmitteln (z.B. Chloroform) bei $\delta = 829$ ppm (H_2O als ext. Standard, $\delta(\text{O}) = 0.00$ ppm). Im Vergleich zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ (**1'**) ($\delta = 643$ ppm) zeigt sich eine Tieffeldverschiebung von 186 ppm – Ausdruck der sehr viel stärker ausgeprägten Donor-Fähigkeit der C_5Me_5 - im Vergleich zur CH_3 -Gruppe. Weiterhin führt die geringe Raumerfüllung der Methylgruppe zu einer Exponiertheit der Sauerstofffunktionen gegenüber Solvensmolekülen, woraus sich eine starke Lösungsmittelabhängigkeit der ^{17}O -Verschiebung ableitet (Tab. 1). In den Wechselwirkungen zum Solvens (z.B. schwache Wasserstoff-Brückenbindungen) fungieren die terminalen Sauerstoffli-



Schema 1.

ganden als Elektronendonatoren; konsequenterweise wandert die ^{17}O -Resonanzlinie über 833 (Aceton) bis 870 ppm (Tetrahydrofuran) zu *tieferem Feld*.

Bei Zugabe äquimolarer Mengen des natriumselektiven Kronenethers Benzo-15-krone-5 sowie Natriumhydroxid zu einer Lösung von CH_3ReO_3 (**1**) in Tetrahydrofuran verschwindet das ursprüngliche Signal bei $\delta(\text{O}) = 870$ ppm und taucht bei $\delta(\text{O}) = 562$ ppm wieder auf [3]. Das Singulett muß dem Perrhenat **3** zugeordnet werden und belegt die (im Kristall nicht gegebene) Äquivalenz (s. u.) der vier Sauerstoffliganden in Lösung. Die über vier Sauerstoffatome gleichmäßig verteilte zusätzliche Ladung äussert sich in der starken Hochfeldverschiebung des ^{17}O -NMR-Signals ($\Delta\delta = 308$ ppm).

2. Basenaddukte von Methyl(trioxo)rhenium(VII)

In Substanz isolierbare Addukte bildet die Titelverbindung **1** mit Stickstoffbasen. Wiederum kann die Amin-Komplexierung bereits in Lösung anhand der ^{17}O -NMR-Spektren nachgewiesen werden. Im Lösungsmittel Toluol erfährt das Signal bei Zugabe von Chinuclidin eine Verschiebung von ursprünglich $\delta(\text{O}) = 823$ ppm (**1**) nach $\delta(\text{O}) = 566$ ppm (**4a**). Die Signallage koinzidiert mit jener von **3** und belegt damit, daß die über die Stickstoff-Rhenium-Donorbindung eingebrachte zusätzliche Elektronendichte größtenteils auf den drei Sauerstoffatomen lokalisiert ist. Die Aufrichtung der drei Sauerstoffatome in die äquatorialen Positionen der entstehenden trigonalen Bipyramide (vgl. Abschnitt C.2) vermindert die Überlappungswahrscheinlichkeit zwischen sauerstoffständigen (*p*-) und metallzentrierten (*d*-)

Tabelle 1

Lösungsmittelabhängigkeit der ^{17}O -NMR-Resonanzen der Titelverbindung CH_3ReO_3 (**1**)^a

Lösungsmittel	chem. Verschiebung (δ ; ppm) ^b
Acetonitril	823
Chloroform	829
Aceton	833
Methanol	861
Tetrahydrofuran	870

^a Zum Vergleich: $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$: $\delta(\text{O}) = 646$ ppm (CDCl_3); selbst in stark polaren Lösungsmitteln steigt dieser Wert um nur maximal 8 ppm an. ^b Standard: ext. H_2O ($\delta(\text{O}) = 0.00$ ppm).

Orbitalen. Die Sauerstoff–Metall–Rückbindung sinkt und führt zu einer stärkeren Ladungskonzentration am Sauerstoffatom. Die daraus resultierende Abschwächung der ReO-Bindungsordnung ist im IR-Spektrum nachvollziehbar, indem sich die ReO-Valenzschwingungsbande in KBr-Matrix von 965 cm^{-1} (**1**) nach 925 cm^{-1} (**4a**) niederfrequent verschiebt.

Von den in Tab. 2 aufgeführten Amin-Komplexen wurden exemplarisch die Systeme **4a** (Chinuclidin), **4b** ("dabco") und **4c** (Anilin) in Substanz isoliert und charakterisiert (Schema 1; vgl. Exp. Teil). Es handelt sich dabei allgemein um blaßgelbe, kristalline, bei Raumtemperatur haltbare luftstabile Substanzen, die, wie eine am Beispiel **4a** durchgeführte Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt, trigonal-bipyramidale Molekülstrukturen besitzen, meist mit drei äquatorialen Oxo-Liganden (Abschn. C.2).

Die Beständigkeit der Addukte vom Typ **4** ist in erster Näherung eine Funktion der Donorfähigkeit (Basizität) und der sterischen Ansprüche des jeweiligenamins. Während Verbindung **4c** bei 40°C (1 Pa) unzersetzt sublimiert, zerfällt der Chinuclidin-Komplex **4a** beim Versuch einer Sublimation im Hochvakuum ab ca. 90°C in seine Komponenten (**1** und Chinuclidin). In Lösung tauscht **4a** allerdings mit anderen Aminen nicht aus, so daß an eine Verankerung von Methyl(trioxo)rhenium(VII) (**1**) an Polyamiden zum Zwecke seiner Immobilisierung für katalytische Anwendungen gedacht werden kann. Wenngleich die Amin-Komplexierung bei höhervalenten molekularen Metalloxiden bekannt ist (z.B. $\text{OsO}_4 \cdot \text{Chinuclidin}$ [4]), so repräsentieren die Verbindungen **4a–c** nach unserer Kenntnis die ersten Amin-Komplexe von Organometalloxiden.

Die Verwendung neutraler *N,N*-Chelatliganden ließ eine nochmalige Erhöhung der Stabilität der Baseaddukte vom Typ **4** erwarten. Läßt man auf eine Toluol-Lösung der Titelverbindung **1** 2,2'-Bipyridin einwirken, so bildet sich *schlagartig* ein gelber, luftstabiler Niederschlag **4d**. Die Bruttozusammensetzung dieser in den meisten gebräuchlichen organischen Solventien unlöslichen Substanz entspricht unter Berücksichtigung der IR- und NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 2) einem oktaedrisch koordinierten Chelatkomplex der Formel $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{ReO}_3(\text{CH}_3)$. Die Verbindung bildet offensichtlich zwei Stereoisomere: Bei der erwähnten Synthese entsteht das *gelbe Isomer*, das sich beim Digerieren mit Methylenechlorid auflöst, indem es ein in diesem Lösungsmittel *rotviolett*es Isomer bildet; eine Konfigurationszuordnung ist insbesondere wegen der Schwerlöslichkeit des gelben Isomers nicht möglich.

Aus Reaktionsansätzen von **4d** mit Natriumhydroxid in Methanol lassen sich auch nach mehrtägigem Rühren nur die Ausgangskomponenten unverändert zurückgewinnen. Der Angriff des Nucleophils OH^- am Rheniumatom sollte in diesem Falle als Folge sterischer Überladung (abgeschlossene oktaedrische Koordinationssphäre am Zentralatom; *18e*-System) nicht stattfinden. Diese Beob-

Tabelle 2

Spektroskopische Daten der neuen Rhenium-Komplexe **3–7** (δ -Werte in ppm)

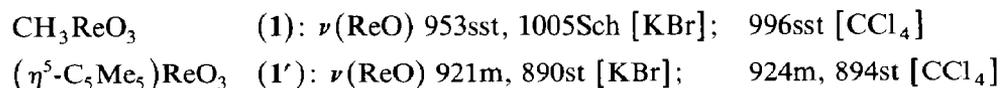
Verb.	IR $\nu(\text{Re}=\text{O})$ (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ δ (ppm, 23° C)	$^{17}\text{O-NMR}$ δ (ppm, 23° C, CH_2Cl_2)
3	908sst, 939st	3.74 (m, 8H); 3.90 (m, 4H); 4.19 (m, 4H); 6.97 (m, 2H); 7.05 (dd, $^3J = 6.01$ Hz, $^4J =$ 3.66 Hz, 2H); [THF- <i>d</i> ⁸]	562
4a	925sst	1.40 (s, 3H); 1.51 (dt, $^3J_1 =$ 8.06 Hz, $^3J_2 = 3.18$ Hz, 6H); 1.81 (sept, $^3J_2 = 3.18$ Hz, 1H); 2.48 (t, $^3J_1 = 8.06$ Hz, 6H); [CDCl ₃]	566
4b	909sst	1.47 (s, 6H); 2.55 (s, 12H); [CDCl ₃]	
4c	927sst	2.54 (s, 3H); 3.62 (br, 2H); 6.69 (dd, $^3J = 7.32$ Hz, $^4J =$ 1.22 Hz, 2H); 6.76 (t, $^3J =$ 7.32 Hz, 1H); 7.04 (m; 2H); [CD ₂ Cl ₂]	566
4d	940, 910, 848sst	1.35 (s, 3H); 7.55 (m, 2H); 8.08 (m, 2H); 8.35 (m, 2H); 8.93 (m, 2H); [CD ₂ Cl ₂]	
4e	960, 935, 910sst	2.14 (s, 3H); 1.62 (s); 1.65 (s); [D ₂ O]	
5	988sst	5.41 (s, 3H); 7.09 (m, 1H); 7.46 (m, 1H); 7.63 (m, 1H); 7.90 (m, 1H); 8.00 (m, 2H); 8.36 (m, 1H); 8.47 (m, 1H); [CD ₂ Cl ₂]	
6a	976sst	2.40 (s, 6H); 3.47 (s, 3H); 6.84, 7.19, 7.57, 7.86, 7.91, 8.28, 8.79 (m, 8H); [Toluol- <i>d</i> ₈]	
6b	975sst	0.34 (s, 18H); 2.22 (d, $J = 10.98$ Hz, 2H); 3.15 (d, $J = 10.98$ Hz, 2H); 3.67 (s, 3H); 5.89, 6.26, 6.35, 6.58, 6.69, 7.19, 7.71, 8.72 (m, 8H); [Toluol- <i>d</i> ₈]	
6c	968sst	0.88 (s, 18H); 2.11 (d, $J = 12.2$ Hz, 2H); 3.17 (s, 3H); 3.69 (d, $J = 12.2$ Hz, 2H); 6.79, 7.08, 7.54, 7.80, 7.93, 8.28, 8.86 (m, 8H); [Toluol- <i>d</i> ₈]	

achtung muß als weiterer Hinweis auf das Intermediat $[\text{CH}_3\text{ReO}_3(\text{OH})]^-$ (**2**) bei der Reaktion von **1** mit Natriumhydroxid gewertet werden (vgl. Abschn. A. 1).

Während die Titelverbindung **1** in Toluol-Lösung nicht in definierter Weise mit Trimethylchlorsilan reagiert, so gestaltet sich die Reaktion seiner "basenstabilisierten" Form **4d** mit demselben Reagens übersichtlicher und führt zum präparativ nützlichen Produkt **5**. Letzteres erhält man am ausbeutestärksten und einfachsten, wenn **1** mit Trimethylchlorsilan und Triphenylphosphan umgesetzt wird (Exp. Teil). Das Produkt hat die Zusammensetzung $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{ReO}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, repräsentiert also ein stabiles Basenaddukt der in Abwesenheit solcher Liganden nicht existenzfähigen Verbindung Dichloro(methyl)oxorhenium(V) (**5'**). Es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß die zu **5'** formal analoge Komplexverbindung Dichloro(oxo)(η^5 -penta-methylcyclopentadienyl)rhenium(V), $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$, eine thermisch überaus beständige, chemisch reaktive Substanz darstellt [2]. Der Stabilitätsvergleich dieser Systeme zeigt also, daß *Alkyl* metalloxide im Gegensatz zu den Metalloxiden der π -Aromatenreihe eine deutlich höhere Metall-Reaktivität aufweisen und zur Reaktivitätslenkung zusätzlicher Liganden (hier: Amine) bedürfen.

Dieser Sachverhalt eröffnet interessante präparative Perspektiven. So läßt sich das basenstabilisierte Dichloro(oxo)methylrhenium(V) (**5**) auf ähnliche Weise funktionalisieren wie das gut untersuchte Analogon $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$. Beispielsweise reagiert **5** mit Grignard-Reagenzien nach Schema 1 unter Substitution der ursprünglichen Chloro-Liganden zu den neuen Trialkylrhenium(V)-oxiden **6a-c**, wenn man Methyl-, Trimethylsilylmethyl- bzw. Neopentylmagnesiumchlorid auf Toluol-Lösungen von **5** bei Raumtemperatur im Molverhältnis 2/1 einwirken läßt. Die neuen, ausweislich einer am Derivat **6b** exemplarisch durchgeführten Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abschn. C.3) oktaedrisch konfigurierten Komplexe **6** können durch Säulenchromatographie an silanisierendem Kieselgel mit anschließender Umkristallisation aus *n*-Pentan/Toluol als dunkelgrüne, luft- und hydrolysestabile Kristalle isoliert werden, die elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert sind (Tab. 2, Exp. Teil).

Bezugnehmend auf die ^{17}O -NMR-Daten der Tab. 1 sei ergänzend angemerkt, daß sich die im Vergleich zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ (**1'**) bei CH_3ReO_3 (**1**) stärkere π -Donorwirkung der Sauerstoffliganden auch in den $\nu(\text{ReO})$ -Banden der IR-Spektren niederschlägt:



Die ReO-Bindungsordnung (Dreifachbindungsanteil) ist also in Methyl(trioxo)-rhenium(VII) größer; das mit **1** isoelektronische Osmiumtetroxid, OsO_4 , hat $\nu(\text{OsO})$ -Banden bei 951st [KBr] und 958st [CCl₄]. Die gute Übereinstimmung dieser Daten ist angesichts der isoelektronischen Beziehung, die zwischen beiden besteht, nicht überraschend.

B. Thermolyse der Verbindungen **6a** und **6b**

Die Alkylrhenium-Verbindungen **6a** und **6b** sind thermisch stark belastbar. So setzen Abbaureaktionen erst bei 160°C ein. Bei der thermisch stabileren Silyl-Verbindung **6b** werden nur Spuren an Tetramethylsilan und höherer, im einzelnen nicht genauer untersuchter Silane nachgewiesen.

Die Thermolyse von **6a** verläuft wesentlich übersichtlicher. Hier werden pro Mol eingesetztem Komplex in einer einstufigen Reaktion neben wenig Ethan (3%) 1.5 Mol Methan freigesetzt. Höhere Alkylverbindungen wurden nicht gefunden. Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß Carben- bzw. Carbin-Zwischenstufen bei der thermischen Zersetzung dieser Alkylrhenium-Verbindung von Bedeutung sind. Die hieraus sich ergebenden präparativen Fragestellungen werden wir in einem eigenen Forschungsvorhaben aufgreifen.

C. Strukturchemische Ergebnisse

1. [Natrium(benzo-15-krone-5)]-perrhenat (**3**)

Die Verbindung kristallisiert aus Tetrahydrofuran/Diethylether-Lösungen (2 + 1 Vol.-Teile) bei -25°C in farblosen dichroiden Quadern (orthorhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$; Int. Tab. Nr. 19). Die Atomparameter und Strukturdaten sind in den Tabellen 3 und 4 aufgelistet*. Die Struktur im Kristall ist gekennzeichnet durch alternierende $[\text{ReO}_4]$ -Tetraeder sowie durch Gegenionen, die das Natrium-Kation in der Mitte eines Pentagons zeigen; letzteres wird durch die fünf Sauerstoffatome des Kronenethers aufgespannt. Diese Bausteine sind über 252.8(2) bzw. 246.2(3) pm lange Bindungen zwischen dem Natrium- und jeweils einem Sauerstoffatom benachbarter Perrhenat-Gruppen derart verknüpft, daß entlang der kristallographischen *b*-Achse pro Einheitszelle zwei helikale Ketten resultieren, von denen im vermessenen Kristall ausschließlich die *linksgängige* Form realisiert ist (Fig. 1 und 2). Derartig orientierte Makromoleküle stellen in der "anorganischen" Chemie der Kronenether eine Rarität dar. Ähnliche Kettenstrukturen konnten bisher nur in wenigen Einzelfällen strukturchemisch nachgewiesen werden [5], beispielsweise in den Kristallstrukturen der Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{NCS})_2 \cdot (\text{OH}_2)_2 \cdot 18\text{C}_6$ [5a], $\text{Sn}(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_4 \cdot 18\text{C}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CHCl}_3$ [5b] und $[\text{Mo}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 18\text{C}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5c].

Die pentagonale Anordnung der fünf Sauerstoffatome des Kronenethers B15C5 in einer Ebene um das Natrium-Ion ist durch den ankondensierten aromatischen Ring kaum gestört; sie ist bisher nur in Verbindungen mit anderen Metallen annähernd realisiert [6]. Die Natrium-Sauerstoff-Abstände in dieser Struktureinheit liegen zwischen 229.1(2) und 234.6(2) pm. Mit $363.85(3)^{\circ}$ weicht die Summe der Bindungswinkel O-Na-O kaum vom Idealwert ab (Tab. 4). Eine mit 3.9 pm vernachlässigbar geringe Heraushebung des Natrium-Ions aus der Kronenether-Ebene (C1...C19) führt zu einer signifikanten Verkürzung (ca. 10 pm) der Natrium-Sauerstoff-Bindungsabstände im Vergleich zu anderen kristallographisch gesicherten Verbindungen: $[\text{Na}(\text{B15C5})]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7], $[\text{Na}(\text{B15C5})][\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$ ($\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7 = \text{Pikrat}$ [8]) und $[\text{Na}(\text{B15C5})][\text{ClO}_4]$ [9].

Die Vervollständigung zur pentagonal-bipyramidalen Anordnung ergibt ein annähernd lineares O-Na-O-Fragment (Bindungswinkel $172.37(8)^{\circ}$), über das der Kontakt zu den beiden benachbarten Perrhenateinheiten hergestellt wird. Die Peripherie des Rheniumatoms zeigt Tetraedersymmetrie mit Winkeln, die dem Idealwert von 109.27° sehr nahe kommen; der Mittelwert der Re-O-Abstände

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53689, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

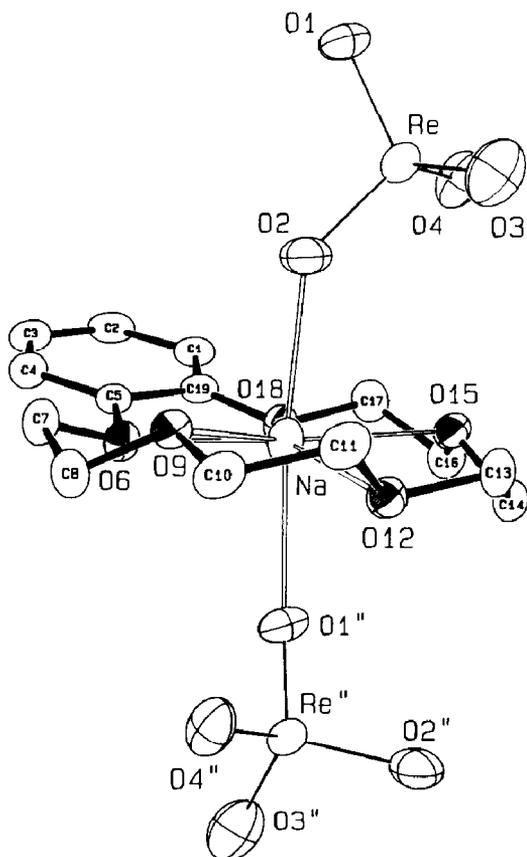


Fig. 1. ORTEP-Darstellung [22] der tetraedrischen (ReO_4) und pentagonal-bipyramidalen (Na[B15C5]) Strukturelemente des Perrhenats **3**. Die Symmetrieoperation für kristallographisch äquivalente Atome lautet: $1-x, 0.5+y, 1.5-z$.

(172.3(2) pm, Tab. 4) ist mit jenen im strukturell ebenfalls untersuchten Salz $\text{K[ReO}_4]$ identisch (172.3(4) pm) [10]. Eine Kristallstrukturanalyse des entsprechenden Natriumsalzes wurde bisher nicht durchgeführt.

Hingewiesen sei noch auf die strukturchemische Verwandtschaft zwischen $[\text{Na(B15C5)}]^+[\text{ReO}_4]^-$ (**3**) und der kürzlich publizierten Verbindung $\text{K}^+[\text{TiOPO}_4]^-$ [11]; die offenkundigen Strukturanalogien lassen auch für **3** und analoge Kronenether-Komplexe Anwendungsmöglichkeiten in der Nichtlinearen Optik erhoffen.

2. (Anilin)methyl(trioxo)rhenium(VII) (**4c**) und (1-Azabicyclo[2.2.2]-octan)methyl(trioxo)rhenium(VII) (**4a**)

Sublimation des Anilin-Komplexes **4c** im Ölpumpenvakuum (1 Pa) bei 40 °C führt zu einer hochgeordneten Kristallstruktur. Sie zeigt das Rhenium in trigonal-bipyramidaler Umgebung, die in zwei unterschiedlichen Molekülen verwirklicht ist, wobei entweder drei Sauerstoffatome oder aber zwei Sauerstoffatome und eine Methylgruppe in der trigonalen Ebene angeordnet sind. Durch Wasserstoffbrückenbindungen wechselnder Länge wird aus diesen Bausteinen eine Doppelhelix-Struktur aufgebaut, die ihrerseits durch weitere schwächere Wechselwirkungen zweidi-

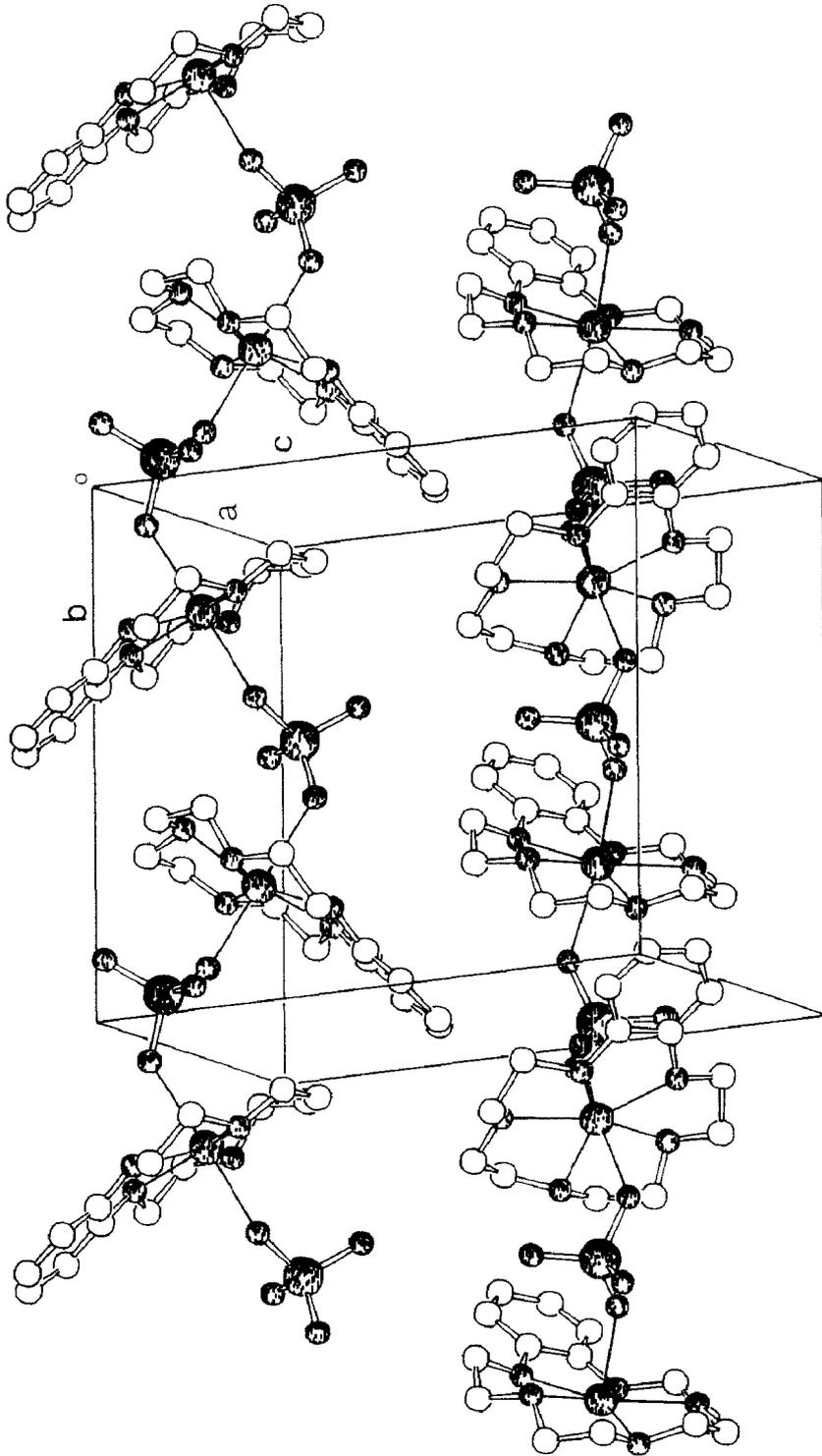


Fig. 2. SCHAKAL-Darstellung [23] der Elementarzelle der Kronenether-Verbindung 3. Der Ausschnitt zeigt die alternierende Verknüpfung der beiden Untereinheiten zu einer helikalen Kettenstruktur.

Tabelle 3

Atomparameter der metallorganischen Kronenetherverbindung **3**^a

Atom	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Re	0.31875(1)	0.50798(1)	0.81373(1)	2.174(2)
Na	0.5775(1)	0.7291(1)	0.7258(1)	2.23(3)
O1	0.3607(3)	0.3903(2)	0.8530(2)	3.10(6)
O2	0.4872(3)	0.5707(2)	0.7896(2)	3.77(6)
O3	0.2158(3)	0.5735(2)	0.8914(2)	4.63(7)
O4	0.2083(2)	0.4975(2)	0.7202(2)	3.72(5)
O6	0.8137(3)	0.6747(1)	0.6740(1)	2.04(4)
O9	0.7479(2)	0.7312(2)	0.8435(2)	1.91(4)
O12	0.4756(2)	0.8368(2)	0.8294(2)	2.22(5)
O15	0.3174(3)	0.7456(1)	0.6855(2)	2.13(4)
O18	0.5558(2)	0.6661(2)	0.5865(2)	2.18(5)
C1	0.6512(4)	0.5316(2)	0.4935(2)	2.32(7)
C2	0.7766(4)	0.4719(2)	0.4691(2)	2.55(7)
C3	0.9149(4)	0.4791(2)	0.5140(2)	2.50(7)
C4	0.9300(4)	0.5447(2)	0.5833(2)	2.24(7)
C5	0.8077(4)	0.6053(2)	0.6075(2)	1.75(6)
C7	0.9264(4)	0.6603(3)	0.7424(2)	2.32(7)
C8	0.9011(3)	0.7398(2)	0.8108(3)	2.36(6)
C10	0.7053(4)	0.8037(2)	0.9085(2)	2.40(7)
C11	0.5312(4)	0.8053(3)	0.9132(2)	2.65(7)
C13	0.3107(4)	0.8352(2)	0.8206(3)	2.71(6)
C14	0.2728(4)	0.8394(3)	0.7242(3)	2.50(7)
C16	0.3109(4)	0.7438(3)	0.5918(2)	2.43(7)
C17	0.3984(4)	0.6540(3)	0.5584(2)	2.48(7)
C19	0.6662(4)	0.5992(2)	0.5619(2)	1.85(6)

^a Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert nach $B_{\text{eq}} = (4/3) \times [a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3)]$.

mensional verknüpft sind. Eine eingehende Strukturdiskussion bleibt einer späteren Veröffentlichung vorbehalten [12].

Der Chinuclidin-Komplex **4a** kristallisiert aus Tetrahydrofuran/ n-Pentan (Volumenverhältnis 3/1) bei -30°C in gelben Nadeln. Die Bestimmung der

Tabelle 4

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) des Perrhenats $[\text{Na}(\text{B15C5})]^+ [\text{ReO}_4]^-$ (**3**)

Re–O1	172.6(2)	O1–Re–O2	110.0(1)
Re–O2	172.4(2)	O1–Re–O3	109.8(2)
Re–O3	172.1(2)	O1–Re–O4	109.2(2)
Re–O4	172.1(2)	O2–Re–O3	109.6(1)
		O2–Re–O4	109.5(1)
		O3–Re–O4	108.7(1)
Na–O1	252.8(2)		
Na–O2	246.2(3)	O1–Na–O2	172.37(8)
Na–O6	231.2(2)	O6–Na–O9	72.78(6)
Na–O9	232.2(2)	O9–Na–O12	73.09(7)
Na–O12	231.3(2)	O12–Na–O15	75.71(7)
Na–O15	234.6(2)	O15–Na–O18	73.36(7)
Na–O18	229.1(2)	O18–Na–O6	68.91(6)
		Re–O1–Na	131.4(2)
		Re–O2–Na	140.7(2)

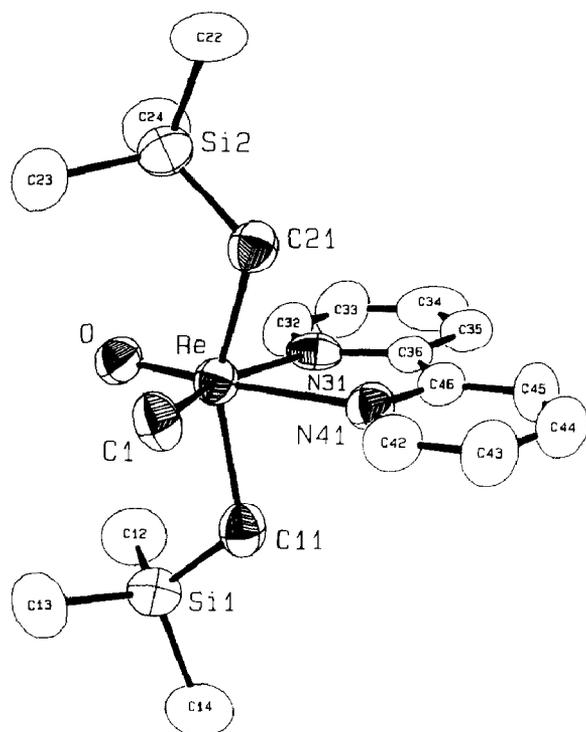


Fig. 3. ORTEP-Darstellung [22] eines Einzelmoleküls aus dem Kristallgitter des rheniumorganischen Amin-Addukts **6b**.

exakten Kristallstruktur war nicht möglich, weil die Kristalle stark zur Zwillingsbildung neigen [13]. Trotzdem erkennt man, daß die einzelnen Moleküle im Prinzip von trigonal-bipyramidaler Gestalt sind, wobei jedoch nur die Konfiguration mit den drei Sauerstoffatomen in der Ebene gefunden wird. Die Abstände Re–O (166–173 pm) und Re–N (240 pm) sind zwar stark fehlerbehaftet, liegen aber dennoch im Rahmen der entsprechenden Distanzen in Verbindung **4c**. Im übrigen weist **4a** strukturchemisch eine sehr gute Übereinstimmung mit der isoelektronischen Verbindung $\text{OsO}_4 \cdot \text{Chinuclidin}$ auf: $d(\text{Os}-\text{N}) = 237 \text{ pm}$; $d(\text{Os}-\text{O}) = 169.7\text{--}172.2 \text{ pm}$ [14].

3. (2,2'-Bipyridin)methyl(oxo)bis(trimethylsilylmethyl)rhenium(V) (**6b**)

Diese Komplexverbindung kann aus n-Pentan-Lösungen oder aus Mischungen von Toluol und n-Pentan im Verhältnis 1 + 1 Vol.-Teile bei -30°C leicht in Form von blaugrünen, rautenförmigen Platten kristallisiert werden. Die so erhaltenen Einkristalle besitzen eine monokline Symmetrie. Das Rheniumatom weist in dieser Verbindung eine oktaedrische Koordinationssphäre auf, wobei die beiden Trimethylsilylmethyl-Gruppen *axiale* Positionen einnehmen (Fig. 3). Der zugehörige C,Re,C-Winkel weicht mit $149.8(2)^\circ$ stark vom Idealwert von 180° ab, was durch die große Raumbeanspruchung der Trimethylsilylmethyl-Gruppen bewirkt wird (Tab. 5 und 6) *. Interessant sollte in diesem Zusammenhang die strukturchemische

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53689, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 5

Atomparameter für die Komplexverbindung

Atom	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Re	0.21226(3)	0.26389(2)	0.13934(1)	3.515(5)
Si1	-0.1150(2)	0.1406(2)	0.0780(1)	4.49(5)
Si2	0.5045(2)	0.3084(2)	0.2648(1)	4.52(5)
O	0.1620(5)	0.2125(3)	0.2078(2)	4.9(1)
N31	0.1241(6)	0.4195(4)	0.1438(2)	3.7(1)
N41	0.2642(6)	0.3612(4)	0.0476(3)	4.0(1)
C1	0.3239(7)	0.1337(5)	0.1057(3)	4.7(2)
C11	0.0350(7)	0.2245(5)	0.0574(3)	4.3(2)
C12	-0.1966(8)	0.1985(6)	0.1471(4)	6.0(2)
C13	-0.0530(8)	0.0026(6)	0.1015(4)	6.0(2)
C14	-0.2703(9)	0.1342(6)	0.0029(4)	6.7(2)
C21	0.4279(7)	0.3317(5)	0.1749(3)	4.3(2)
C22	0.6934(8)	0.3702(7)	0.2841(4)	6.3(2)
C23	0.5212(9)	0.1625(6)	0.2858(4)	6.2(2)
C24	0.3900(8)	0.3723(6)	0.3211(4)	6.2(2)
C32	0.0508(8)	0.4465(5)	0.1906(3)	4.6(2)
C33	-0.0043(8)	0.5430(6)	0.1975(4)	5.4(2)
C34	0.0153(8)	0.6234(6)	0.1549(3)	5.8(2)
C35	0.0888(8)	0.6004(5)	0.1056(4)	4.9(2)
C36	0.1470(7)	0.4974(5)	0.0973(3)	4.1(2)
C42	0.3296(8)	0.3211(6)	-0.0012(3)	5.0(2)
C43	0.3582(8)	0.3847(7)	-0.0518(4)	5.9(2)
C44	0.3207(8)	0.4893(7)	-0.0540(4)	6.2(2)
C45	0.2508(8)	0.5309(6)	-0.0052(4)	5.4(2)
C46	0.2221(7)	0.4645(5)	0.0453(3)	3.8(2)

^a Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert nach $B_{\text{eq}} = (4/3) \times [a^2 B(1,1) + \dots + ab(\cos \beta) B(1,3)]$.

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) des Oxotrialkyl-Komplexes **6b**

Re–O	168.1(4)	O–Re–N31	98.5(2)
Re–N31	212.7(5)	O–Re–N41	170.8(2)
Re–N41	235.9(5)	O–Re–C1	101.6(2)
Re–C1	211.8(6)	O–Re–C11	105.2(2)
Re–C11	216.3(5)	O–Re–C21	104.9(2)
Re–C21	216.4(6)	N31–Re–N41	72.3(2)
		N31–Re–C1	159.8(2)
Si1–C11	185.5(6)	N31–Re–C11	90.1(2)
Si1–C12	186.7(6)	N31–Re–C21	87.8(2)
Si1–C13	186.1(6)	N41–Re–C1	87.6(2)
Si1–C14	189.1(7)	N41–Re–C11	75.3(2)
		N41–Re–C21	75.3(2)
Si2–C21	185.7(6)	C1–Re–C11	85.3(2)
Si2–C22	188.5(7)	C1–Re–C21	86.4(2)
Si2–C23	188.3(6)	C11–Re–C22	149.8(2)
Si2–C24	188.3(6)	C11–Si1–C14	109.1(3)
		C21–Si2–C23	112.2(3)

Untersuchung der Verbindung **5** sein, da hier die beiden sperrigen Trimethylsilylmethyl-Gruppen gegen kompakte Chloratome ersetzt sind. Hier sollte man erwarten, daß die Chloratome keine *trans*-Positionen zueinander einnehmen. Die Bildung von **6b** würde also mit einem Konfigurationswechsel verbunden sein. Die ReC-Bindungslängen für die beiden axialen Gruppen sind mit 216.3(5) und 216.4(6) pm nahezu gleich und gegenüber der äquatorialen Rhenium-Methyl-Bindung (211.8(6) pm) nur geringfügig verlängert. Der terminale Oxoligand ist in *trans*-Stellung zu einem der beiden Stickstoffatome angeordnet; der O,Re,N-Winkel ist auch hier erheblich kleiner als erwartet (170.8(2)°), da die sperrigen Trimethylsilylmethyl-Gruppen die Symmetrie stören. Der Re-O-Bindungsabstand ist mit 168.1(4) pm im Bereich gewöhnlicher Doppelbindungen und stimmt sehr gut mit dem statistisch auf 168.5 pm liegenden Mittelwert für *d*²-Oxorhenium-Komplexe überein [14].

Schlußbemerkung

Das elektronisch ungesättigte, sterisch ungeschützte Methyltrioxorhenium(VII) (**1**) ist eine "Lewis-Metallsäure" und bildet bereitwillig mit "harten" Lewis-Basen beständige, in Substanz isolierbare 1/1- oder 2/1-Addukte mit trigonal bipyramidalen bzw. oktaedrischen Strukturen. Diese Addukte mindern naturgemäß die Reaktivität der Titelverbindung **1**, die dann nicht mehr mit Hydroxidionen/Kronenether zum Perrhenat-Komplex [Na(B15C5)]⁺[ReO₄]⁻ (**2**) abgebaut wird. Die Basenaddukte ermöglichen häufig übersichtliche Reaktionen der Rheniumoxid-Partialstruktur: So liefert der 2,2'-Bipyridin-Komplex (bipy)ReO₃(CH₃) (**4d**) in Zweistufenreaktionen *Trialkyl*-Derivate der Formel (bipy)ReO(CH₃)R₂ (**6a-c**), darunter auch den Trimethyl-Komplex (bipy)ReO(CH₃)₃ (**6a**). In Abwesenheit der Amin-Liganden sind solche Re^V-Komplexe nicht beständig.

D. Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechnik und Spektrenaufnahme vgl. Ref. 15, 16. Die Aufnahme der ¹⁷O-NMR-Spektren erfolgte bei 54.210 MHz unter Zusatz der jeweils entsprechenden deuterierten Lösungsmittel für "Lock"-Zwecke. Die Verschiebungen beziehen sich auf reines H₂O (ext. Standard, δ(O) = 0.00 ppm).

1. Methyl(trioxo)rhenium(VII) (**1**)

Hinweis: Die Synthese von CH₃ReO₃ aus Re₂O₇ und Sn(CH₃)₄ verläuft nur dann erfolgreich, wenn unter strengem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet wird. Es sind deshalb gut getrocknete Lösungsmittel erforderlich. Ferner muß das Reaktionsgefäß (z.B. Schlenkrohr) vor Verwendung bei 400–600 °C im Hochvakuum ausgeheizt werden; erst dann wird das Re₂O₇ eingewogen.

10.00 g (20.64 mmol) Dirheniumheptoxid, Re₂O₇ (76.8 Gew.-% Re), werden in 90 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Dabei ist *wichtig*, daß das Lösungsmittel *unter kräftigem Rühren* (Magnetrührwerk) rasch zugegeben wird, damit ein Zusammenbacken von Re₂O₇ vermieden wird. Zu der so erhaltenen Lösung, die leicht bräunlich gefärbt sein kann, gibt man 3.15 ml (22.71 mmol; 1.1-facher Überschuß) handelsübliches Tetramethylstannan, Sn(CH₃)₄. Man beachte, daß dieses Reagens

toxisch ist; *alle Arbeiten sind daher in einem gut ziehenden Abzug auszuführen!* – Nun wird das Reaktionsgemisch 4 h unter Rückfluß gekocht. Längere Reaktionszeiten beeinflussen die Reaktion nicht negativ. Nach Abkühlen der Lösung wird das Lösungsmittel langsam im Vakuum einer Ölpumpe entfernt. Dies ist solange unproblematisch, bis der Rückstand eine breiige Konsistenz annimmt, denn dann können merkliche Mengen der Produkts CH_3ReO_3 absublimieren. Das weitere Entfernen des Lösungsmittels sollte deshalb erst erfolgen, wenn man die Apparatur mit einem Kühlfinger versehen hat, der auf Temperaturen zwischen -10 und 0°C gekühlt ist (Umwälzkryostat). Wenn das Lösungsmittel restlos entfernt ist, wird das Produkt bei etwa 80°C durch Sublimation auf den gekühlten Sublimationsfinger in farblosen Nadeln gewonnen. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz beträgt 4.85 g (94% der Theorie). Elementaranalyse: Gef.: C, 4.99; H, 1.36; O, 19.21; Re, 74.76. $\text{CH}_3\text{O}_3\text{Re}$ (249.24) ber.: C, 4.99; H, 1.20; O, 19.26; Re, 74.72%.

Der graue Rückstand wird in 40 ml THF aufgenommen. Die Lösung wird über eine ca. 2 cm hohe Al_2O_3 -Schicht filtriert. Aus dem farblosen Filtrat kann durch Entfernen des Lösungsmittels die Verbindung $[(\text{CH}_3)_3\text{SnO}]\text{ReO}_3$ als farbloses Pulver analysenrein gewonnen werden; seine Ausbeute beträgt 8.12 g (95% der Theorie). Elementaranalyse. Gef.: C, 8.85; H, 2.12; O, 15.39. $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{SnRe}$ (413.93) ber.: C, 8.70; H, 2.17; O, 15.46%.

Hinweis: Die hier beschriebene Umsetzung kann nicht ohne weiteres in konzentrierterer Lösung durchgeführt werden, weil dann unter Umständen eine Polymerisation des Lösungsmittels Tetrahydrofuran erfolgen kann!

2. [Natrium(benzo-15-krone-5)]-perrhenat (3)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.40 mmol) **1** in 10 ml Tetrahydrofuran werden 110 mg (0.41 mmol) B15C5 (Fa. Merck, Art.-Nr. 813718) und 20 mg (0.5 mmol) Natriumhydroxid gegeben. Im Ultraschallbad (320 Watt) färbt sich die Lösung braun, und im Verlauf von 15 min entsteht ein brauner Niederschlag. Dieser wird nach Abdekantieren der überstehenden Lösung mit Diethylether gewaschen und dann in 20 ml Tetrahydrofuran aufgenommen. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether kristallisieren über Nacht bei -25°C 200 mg (93%) **3**. Elementaranalyse: Gef.: C, 3.11; H, 3.80. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NaO}_9\text{Re}$ (541.50) ber.: C, 31.05; H, 3.72%.

3. (1-Azabicyclo[2.2.2]-octan)methyl(trioxo)rhenium(VII) (4a)

Zu einer Lösung von 70 mg (0.63 mmol) Chinucidin in 10 ml Tetrahydrofuran werden bei 20°C unter ständigem Rühren 160 mg (0.64 mmol) **1** gegeben. Die zunächst farblose Lösung färbt sich bei der Zugabe von **1** schlagartig zitronengelb. Nach 1 h wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Auf diese Weise können 210 mg (91%) des Produkts in kleinen Kristallnadeln erhalten werden. Durch Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran/n-Pentan (Volumenverhältnis 3/1) können größere Kristalle gezüchtet werden. Fp. 112°C . (Zers.). Elementaranalyse: Gef. C, 27.08; H, 4.37; N, 3.79. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{Re}$ (360.43) ber.: C, 26.66; H, 4.47; N, 3.89%.

4. (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan)bis[methyl(trioxo)rhenium(VII)] (4b)

Zu einer Lösung von 130 mg (0.52 mmol) **1** in 10 ml Tetrahydrofuran werden 58 mg (0.52 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan ("dabco") gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich dabei sofort intensiv gelb. Nach 1 h wird das Lösungs-

mittel am Vakuum entfernt und das gelbe feinkristalline Produkt bei -30°C aus Tetrahydrofuran kristallisiert. Die Ausbeute an analysenreinem Produkt beträgt 160 mg (85%). Elementaranalyse: Gef.: C, 15.78; H, 2.95; N, 4.47; O, 15.74. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6\text{Re}_2$ (610.65) ber.: C, 15.74; H, 2.97; N, 4.59; O, 15.72%.

5. *(Anilin)methyl(trioxo)rhenium(VII) (4c)*

Eine Lösung von 100 mg (0.40 mmol) **1** in 10 ml Toluol wird mit $36\ \mu\text{l}$ (37 mg, 0.40 mmol) frisch destilliertem Anilin versetzt. Dabei schlägt die Farbe augenblicklich nach gelb um. Nach 15 min wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand bei 40°C (1 Pa) sublimiert. Auf diese Weise gewinnt man 120 mg (88%) **3c** als hellgelbe Kristalle. Elementaranalyse: Gef.: C, 24.49; H, 2.99; N, 4.09; O, 13.81; Re, 54.62. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Re}$ (342.37) ber.: C, 24.56; H, 2.94; N, 4.09; O, 14.02; Re, 54.39%.

6. *(2,2'-Bipyridin)methyl(trioxo)rhenium(VII) (4d)*

Eine Lösung von 1.00 g (4.02 mmol) **1** in 10 ml Toluol wird bei Raumtemperatur unter ständigem kräftigem Rühren mit einem 1.1-fachen Überschuß (686 mg, 4.40 mmol) an 2,2'-Bipyridin versetzt. Sofort fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach 10 min läßt man den Niederschlag absetzen und dekantiert das Lösungsmittel ab. Um überschüssiges 2,2'-Bipyridin zu entfernen, wäscht man nochmals mit 10 ml Toluol nach. Dieser Vorgang wird noch zweimal mit n-Pentan wiederholt. Das Lösungsmittel wird schließlich im Ölpumpenvakuum entfernt. Ausb. 1.64 g (97%); Fp. 138°C (Zers.). Elementaranalyse: Gef. C, 32.68; H, 2.74; N, 6.80; O, 12.02. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{Re}$ (405.43) ber.: C, 32.59; H, 2.73; N, 6.91; O, 11.84%.

7. *(Diammino)methyl(trioxo)rhenium(VII) (4e)*

Durch eine Lösung von 120 mg (0.48 mmol) **1** in 15 ml Diethylether leitet man bei Raumtemperatur einen Strom von trockenem Ammoniakgas. Sofort beginnt sich die klare Lösung zu trüben, und es fällt ein gelber Niederschlag aus. Bereits nach wenigen Minuten ist die Reaktion beendet. Nachdem sich die Suspension geklärt hat, dekantiert man vom gelben Niederschlag ab. Der pulvrige, gelbe Rückstand wird anschließend nochmals mit Diethylether gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet. So wird **4e** in quantitativer Ausbeute erhalten. Das Produkt ist ohne Zersetzung gut in Wasser löslich, zersetzt sich aber in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Acetonitril und Alkoholen, so daß eine Kristallisation aus diesen Lösungsmitteln nicht möglich ist. Elementaranalyse: Gef.: C, 4.35; H, 3.14; N, 10.08; O, 17.30. $\text{CH}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{Re}$ (283.24) ber.: C, 4.24; H, 3.17; N, 9.89; O, 16.95%.

8. *(2,2'-Bipyridin)methyl(oxo)dichlororhenium(V) (5)*

Zu einer Suspension von 0.50 g (1.23 mmol) **4d** in 30 ml Methylenchlorid tropft man bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren $314\ \mu\text{l}$ (2.44 mmol) frisch destilliertes Trimethylchlorsilan. Nun gibt man die äquimolare Menge (323 mg; 1.24 mmol) Triphenylphosphan zu. Sofort färbt sich die Lösung tiefviolett. Nun wird das Reaktionsgemisch solange unter Rückfluß gekocht, bis die violette Farbe vollständig verschwunden ist und die Reaktionslösung eine gelblich-braune Farbe besitzt (Reaktionszeit etwa 1 h). Nun wird das Produkt durch Zugabe von 60 ml n-Pentan quantitativ ausgefällt und das Lösungsmittel, das nur noch schwach rot gefärbt ist, abdekantiert. Durch mehrmaliges Waschen mit jeweils 20 ml Toluol wird das

Produkt gereinigt. Durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid (-30°C) können kleine, quaderförmige Kristalle gezüchtet werden. Dieser Syntheseweg ist geeignet, um die Verbindung **5** in 97% Ausbeute (0.53 g) zu erhalten. Elementaranalyse: Gef.: C, 29.64; H, 2.51; N, 6.20; O, 3.63; Cl, 16.0. $\text{C}_{11}\text{Cl}_2\text{H}_{11}\text{N}_2\text{ORe}$ (444.33) ber.: C, 29.73; H, 2.50; N, 6.30; O, 3.60; Cl, 15.96%.

9. *(2,2'-Bipyridin)oxo(trimethyl)rhenium(V)* (**6a**)

Zu einer Suspension von 890 mg (2.02 mmol) **5** in 60 ml Toluol tropft man bei -78°C unter ständigem Rühren 2.65 ml Methyllithium (1.6 M Lösung in Diethylether; 4.10 mmol). Die Reaktionslösung wird etwa 15 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur gebracht. Ab einer Temperatur von etwa -65°C kommt es zur Reaktion (Grünfärbung des Reaktionsgemisches). Nach 3 h hat die intensiv grün gefärbte Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht, und das Ausfallen eines feinen Niederschlages von Lithiumchlorid ist zu beobachten. Nun wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Den dunklen, fast schwarzen Rückstand nimmt man erneut in Toluol auf und extrahiert ihn dabei. Die tiefgrüne Lösung wird über Celite z. Anal. (Aldrich, Art.-Nr. 16.743-6) filtriert, um das ausgefallene Lithiumchlorid gänzlich zu entfernen. Dann wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Man erhält 730 mg (91%) **6a** als fast schwarzes, luftstabiles Pulver, das sich in n-Pentan und Toluol mit tiefgrüner Farbe, in Diethylether, Tetrahydrofuran und Aceton tiefblau und in Methylenchlorid und Chloroform türkisfarben löst. Elementaranalyse: Gef. C, 38.39; H, 4.44; N, 6.40; O, 4.23. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{ORE}$ (403.40) ber.: C, 38.67; H, 4.17; N, 6.94; O, 3.97%.

10. *(2,2'-Bipyridin)methyl(oxo)bis(trimethylsilylmethyl)rhenium(V)* (**6b**)

Eine Mischung aus 1 ml Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid (1 M Lösung in Diethylether) und 10 ml Toluol wird auf -78°C abgekühlt und mit einer ebenfalls auf -78°C gekühlten Suspension von 175 mg (0.39 mmol) **5** in 20 ml Toluol versetzt. Nun läßt man das Reaktionsgemisch innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmen. Ab einer Temperatur von etwa -30°C ist eine leichte Grünfärbung zu beobachten, bis schließlich eine blaugrüne Lösung entstanden ist. Nachdem sich die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt hat, läßt man noch 1 h rühren und entfernt schließlich das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird auf eine Chromatographiesäule aufgebracht ($l = 30\text{ cm}$, $\varnothing = 1.0\text{ cm}$) und bei 10°C an Kieselgel chromatographiert (Fa. Merck, Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200). Das Produkt kann mit n-Pentan/Toluol (Volumenverhältnis 1/1) als tiefgrüne Zone eluiert werden. [Dieses Lösungsmittelgemisch bietet sich auch an, um Einkristalle zu züchten]. Ausb. 60 mg (28%); luft- und wasserbeständige Kristalle. Elementaranalyse: Gef.: C, 41.72; H, 6.36; N, 4.42. $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{ORESi}_2$ (547.86) ber.: C, 41.65, H, 6.07, N, 5.11%.

11. *(2,2-Bipyridin)methyl(oxo)bis(neopentyl)rhenium(V)* (**6c**)

Zu einer Lösung von 150 mg (0.34 mmol) **5** in 15 ml Toluol gibt man bei -78°C 0.85 ml einer 0.8 molaren Lösung von Neopentyllithium in n-Hexan. Die Reaktionslösung färbt sich alsbald braungrün. Nun läßt man langsam (innerhalb von 3 h) auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich die Lösung intensiv grün färbt. Die so erhaltene Lösung wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird

das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand erneut in Toluol aufgenommen und über Celite z. Anal. (Aldrich, Art.-Nr. 16.743-6) filtriert. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum können 70 mg (40% d. Theorie) der Verbindung **6c** erhalten werden. Die Verbindung ist gut löslich in n-Pentan, Toluol und Benzol, wobei die Farbe der Lösung intensiv grün ist. In polaren Solventien wie CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Diethylether, Tetrahydrofuran und Aceton löst sie sich mit tiefblauer Farbe. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte anhand von NMR- und IR-Daten (Tab. 2).

12. Röntgenographische Untersuchungen

(a) [Natrium(benzo-15-krone-5)]-perrhenat $[\text{Na}(\text{B15C5})]^+[\text{ReO}_4]^-$ (**3**). Kristallisation aus Tetrahydrofuran/Diethylether (2/1) bei -25°C ergibt farblose, dichroide Quader der Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NaO}_9\text{Re}$; rel. Molmasse: 541.5 a.m.u.; F_{000} : 1048. Die beobachteten systematischen Auslöschungen ($h00$: $h = 2n + 1$, $0k0$: $k = 2n + 1$; $00l$: $l = 2n + 1$) sind konsistent mit der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Int. Tab. Nr. 19). Die Gitterkonstanten wurden einer "least squares"-Verfeinerung [17] von 47 Reflexlagen im Bereich $39.9^\circ < 2\theta < 47.2^\circ$ (Mo-K_α) entnommen: $a = 866.6(1)$, $b = 1340.5(2)$, $c = 1521.9(4)$ pm; $V = 1768 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $\rho(\text{ber.}) = 2.034$ g cm⁻³. Die Datensammlung erfolgte unter Kühlung ($-65 \pm 3^\circ\text{C}$) auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Graphit-Monochromator (Mo-K_α , λ 71.07 pm) im Meßbereich $2.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$ (h : 0/10; k : -15/15; l : 0/18). Pro Reflex betrug die max. Meßzeit 60 s im ω -scan-Modus mit variabler Scanbreite von $(0.80 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe wurden angefahren, alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 100 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach LP-Korrektur, empirischer Absorptionskorrektur ($\mu = 70.3$ cm⁻¹, Transmissionsfaktoren von 0.7636 bis 1.000) und Mittelung verblieben von 3433 gemessenen Reflexen 3037 (NO) unabhängige Reflexe mit $I > 0.0 \cdot \sigma(I)$, die alle zur Verfeinerung benutzt wurden. Unberücksichtigt blieben 27 ausgelöschte Reflexe und 65 mit negativer Intensität gemessene Reflexe. Die Lösung gelang mit Patterson-Methode und Differenz-Fourier-Technik. 25 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren, 226 Parameter (NV)) wurden "full matrix least squares" verfeinert mit Atomformfaktoren für Neutralatome [18] und anomaler Dispersion [19]. Die Wasserstofflagen sind in idealer Geometrie berechnet (C-H 95 pm) und in die Berechnung der Strukturformfaktoren einbezogen, aber nicht verfeinert. $R = \Sigma(|F_0| - |F_c|) / \Sigma|F_0| = 0.016$; $R_w = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_0|^2]^{1/2} = 0.015$; $GOF = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 1.838$. Verfeinert wurde der Ausdruck $\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2$ mit dem Gewichtungsfaktor $w = 1/\sigma^2(F_0)$. Im letzten Verfeinerungszyklus konvergierte die Rechnung bei einem shift/error < 0.001 . Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine Auffälligkeiten. Die maximalen und minimalen Restelektronendichten 86 pm neben dem Rheniumatom liegen bei $+0.64$ e/Å³ bzw. -0.86 e/Å³. Die Verfeinerung in der enantiomeren Aufstellung liefert deutlich schlechtere Ergebnisse ($R = 0.043$ und $R_w = 0.054$). Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem "STRUX-II" [20,21] mit einer VAX 11/730 und VAX 8200.

(b) (2,2'-Bipyridin)methyl(oxo)bis(trimethylsilylmethyl)rhenium(V) (**6b**). Kristallisation aus n-Pentan bei -30°C ergibt blaugrüne rautenförmige Platten. Das Format des vermessenen Einkristalles betrug $0.03 \cdot 0.18 \cdot 0.30$ mm³. Summenformel

$C_{19}H_{33}N_2OReSi_2$; rel. Molmasse: 547.9 a.m.u.; F_{000} : 1088. Die beobachteten systematischen Auslöschungen ($h0l$: $l = 2n + 1$, $0k0$: $k = 2n + 1$) sind konsistent mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Int. Tab. Nr. 14). Die Gitterkonstanten wurden einer "least squares"-Verfeinerung [17] von 28 Reflexlagen im Bereich $29.8^\circ < 2\theta < 33.5^\circ$ (Mo- K_α) entnommen: $a = 925.8(2)$, $b = 1256.6(4)$, $c = 2038.0(4)$ pm, $\beta = 101.03(2)^\circ$; $V = 2327 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $\rho(\text{ber.}) = 1.564$ g cm⁻³. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur ($24 \pm 1^\circ\text{C}$) auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Graphit-Monochromator (Mo- K_α , $\lambda = 71.07$ pm) im Meßbereich $2.0^\circ < \theta < 22.5^\circ$ (h : 0/9; k : 0/13; l : -21/21). Pro Reflex betrug die max. Meßzeit 90 s im ω -scan-Modus mit variabler Scanbreite von $(1.00 + 0.25 \cdot \tan \theta)^\circ \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe wurden angefahren, alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 100 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach LP-Korrektur, numerischer Absorptionskorrektur ($\mu = 54.0$ cm⁻¹, 6 Flächen, Transmissionsfaktoren von 0.5007 bis 0.8544) und Mittelung verblieben von 3399 gemessenen Reflexen 2588 (NO) unabhängige Reflexe mit $I > 0.0 \cdot \sigma(I)$, die alle zur Verfeinerung benutzt wurden. Unberücksichtigt blieben 183 ausgelöschte Reflexe und 446 mit negativer Intensität gemessene Reflexe; Lösung mit Patterson-Methode und Differenz-Fourier-Technik. 25 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren, 226 Parameter (NV)) wurden "full matrix least squares" verfeinert mit Atomformfaktoren für Neutralatome [18] und anomaler Dispersion [19]. Die Wasserstofflagen sind in idealer Geometrie berechnet (C-H 95 pm) und in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen aber nicht verfeinert. $R = \sum(|F_0| - |F_c|) / \sum |F_0| = 0.045$; $R_w = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w |F_0|^2]^{1/2} = 0.022$; $GOF = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 1.535$. Verfeinert wurde der Ausdruck $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$ mit dem Gewichtungsfaktor $w = 1/\sigma^2(F_0)$. Im letzten Verfeinerungszyklus konvergierte die Rechnung bei einem shift/error < 0.001 . Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine Auffälligkeiten. Die maximalen und minimalen Restelektronendichten in Nachbarschaft zum Rheniumatom liegen bei $+0.61$ e/Å³ bzw. -0.66 e/Å³. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem "STRUX-II" [20,21] mit einer VAX 11/730 und einer VAX 8200.

Dank

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie und die HOECHST AG großzügig unterstützt, wofür wir herzlich danken. Herrn Dipl.-Chem. W. Wagner danken wir für die gaschromatographischen Untersuchungen.

Literatur

- 1 J.K. Felixberger, P. Kiprof, E. Herdtweck, W.A. Herrmann, R. Jacobi und P. Gütlich, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 346; *Angew. Chem.*, 28 (1989), im Druck.
- 2 Aktuelle Zusammenfassungen: (a) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1297; (b) W.A. Herrmann, *Comm. Inorg. Chem.*, 7 (1988) 73.
- 3 W.A. Herrmann und G. Weichselbaumer, unveröffentlichte Ergebnisse 1988.
- 4 W.P. Griffith, A.C. Skapski, K.A. Woode und M.J. Wright, *Inorg. Chim. Acta*, 31 (1978) L 413.
- 5 (a) G. Valle, G. Ruisi und U. Russo, *Inorg. Chim. Acta*, 99 (1985) L21; (b) P.A. Cusack, B.N. Patel, P.J. Smith, D.W. Allen und I.W. Nowell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1239; (c) C.B.

- Shoemaker, D.P. Shoemaker, L.V. McAfee und C.W. de Kock, *Acta Crystallogr.* [Kopenhagen], C41 (1985) 347.
- 6 Zusammenfassungen: (a) R. Hilgenfeld und W. Saenger, *Top. Curr. Chem.*, 101 (1982) 1; (b) E. Weber und F. Vögtle, *ibid.*, 98 (1981) 1; (c) M.R. Truter, *Struct. Bonding* [Berlin], 16 (1973) 71. Originalarbeiten: (d) A.M. Holt, N.W. Alcock, R.R. Hendrixson, G.D. Malpass Jr., R.G. Ghirardelli und R.A. Palmer, *Acta Crystallogr.* [Kopenhagen], B37 (1981) 1080; (e) S.G. Bott, H. Elgamel und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 1796; (f) J.D. Owen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1418; (g) T. Sakurai, K. Kobayashi, S. Tsuboyama, J. Kohno, N. Azuma und K. Ishizu, *Acta Crystallogr.* [Kopenhagen], C39 (1983) 206.
 - 7 M.A. Bush und M.R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1972) 341.
 - 8 D.L. Ward, A.I. Popov und N.S. Poonia, *Acta Crystallogr.* [Kopenhagen], C40 (1984) 238.
 - 9 D. Owen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1066.
 - 10 C.J.L. Lock und G. Turner, *Acta Crystallogr.* [Kopenhagen], B31 (1975) 1764.
 - 11 M.M. Eddy, T.E. Gier, N.L. Keder, G.D. Stucky, D.E. Cox, J.D. Bierlein und G. Jones, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1856.
 - 12 W.A. Herrmann, G. Weichselbaumer und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 371.
 - 13 P. Kiprof, Diplomarbeit, Technische Universität München 1988.
 - 14 J.M. Mayer, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3899.
 - 15 R.A. Fischer, H.-J. Kneuper und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 365.
 - 16 W.P. Fehlhammer, K. Öfele und W.A. Herrmann: *Metallorganische Komplexverbindungen*, in G. Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Auflage, Band III, Enke-Verlag, Stuttgart 1981, S. 1799 ff.
 - 17 "XRAY76-SYSTEM", Programm "PARAM", Rechneranpassung von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Technische Universität München (1986).
 - 18 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England (1974), Tab. 2.2B.
 - 19 D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England (1974), Tab. 2.3.1.
 - 20 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).
 - 21 B.A. Frenz: *The Enraf-Nonius CAD4 SDP SYSTEM*, Computing in Crystallography, S. 64–71, Delft University Press, Delft (Holland) 1978.
 - 22 C.K. Johnson: *ORTEP*, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA) 1965.
 - 23 E. Keller: *SCHAKAL*, Ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg 1986.