

## Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

### LXVIII \*. Zur Kenntnis der “Metallsäure” Methyl(trioxo)rhenium(VII): Adduktbildung mit Amin-Basen und Aromaten. Die Struktur des Anilin-Komplexes $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$

Wolfgang A. Herrmann \*, Georg Weichselbaumer und Eberhardt Herdtweck

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

(Eingegangen den 23. März 1989)

#### Abstract

The organometallic oxide methyl(trioxo)rhenium(VII),  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  (**1**), a Lewis acidic *14e* system, forms adducts of composition  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3] \cdot \text{L}$  (**2**) with a large number of nitrogen bases. The aniline derivative  $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$  (**2b**) shows an uncommon structure in the crystalline state (single crystal X-ray diffraction study,  $-60^\circ\text{C}$ ), in that the two-dimensional infinite architecture is defined by hydrogen bridges of varying lengths between the isomeric units **A** and **B**. The compound **1** combines with bidentate nitrogen ligands ( $\text{L} \cdots \text{L}$ ) to give compounds of composition  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3] \cdot (\text{L} \cdots \text{L})$  (**3**) or  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3]_2 \cdot (\text{L} \cdots \text{L})$  (**4**), where the stoichiometry of the product is primarily influenced by the pattern and degree of substitution at the nitrogen atoms. As a rule two primary amine functions entail *N,N'*-chelate complexes of type **3**, while tertiary amines exclusively form 2:1-adducts of type **4**. Most of these adducts show dynamic behaviour in solution, detectable by means of  $^1\text{H}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR spectroscopy. If isolation of the adducts is possible, practically quantitative yields are achieved.

#### Zusammenfassung

Das Organometalloxid Methyl(trioxo)rhenium(VII),  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  (**1**), ist als *14e*-System eine Lewis-Säure und bildet deshalb mit einer Vielzahl von Stickstoffbasen

\* LXVII. Mitteilung vgl. Ref. [1].

Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3] \cdot \text{L}$  (**2**). Für die Kristallstruktur des Anilin-Derivats  $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$  (**2b**) ist eine ungewöhnliche polymere Schichtstruktur nachgewiesen (Einkristall-Röntgenbeugung,  $-60^\circ\text{C}$ ), deren zweidimensionaler Aufbau durch Wasserstoff-Brückenbindungen wechselnder Länge zwischen isomeren Molekülen **A** und **B** definiert ist. Mit zweizähligen Stickstoffliganden  $\text{L} \cdots \text{L}$  ergibt Komplex **1** Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3] \cdot (\text{L} \cdots \text{L})$  (**3**) oder  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3]_2 \cdot (\text{L} \cdots \text{L})$  (**4**), wobei die Stöchiometrie des Reaktionsprodukts in erster Linie durch Anordnung sowie Substitutionsgrad und -muster der beiden Stickstoffatome bestimmt wird. Allgemein neigen zwei primäre Aminofunktionen zur *N,N'*-Chelatbildung (Verbindungstyp **3**), während tertiäre Amine ausschließlich die 2:1-Addukte der Verbindungsklasse **4** bilden. Die meisten Addukte zeigen in Lösung dynamisches Verhalten, das mit Hilfe  $^1\text{H}$ - und  $^{17}\text{O}$ -NMR-spektroskopischer Methoden aufgeklärt werden kann. Wenn sich die Addukte in Substanz isolieren lassen, dann sind sie in praktisch quantitativen Reinausbeuten erhältlich.

---

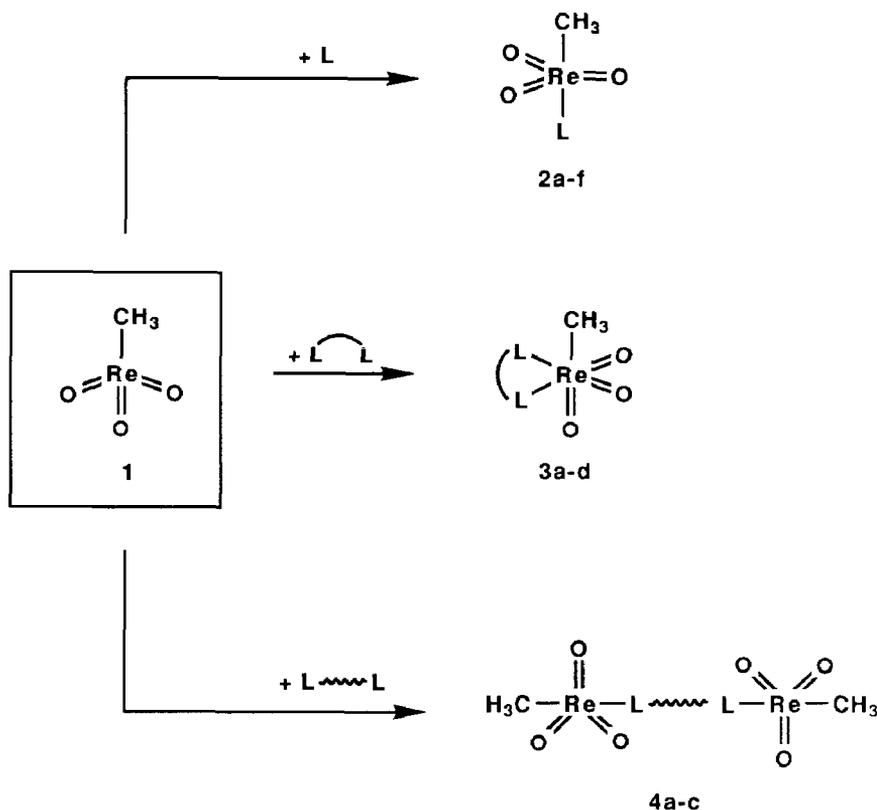
## Einleitung

Das *18e*-Organometalloxid Trioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (VII), das seit seiner Entdeckung im Jahre 1984 [2] Gegenstand zahlreicher Untersuchungen ist [3], wird in seiner Reaktivität durch die Rhenium-Sauerstoff-Bindungen bestimmt. Umsetzung mit desoxygenierenden Reagenzien wie Triphenylphosphan führt unter Abspaltung eines Sauerstoffatoms übersichtlich zu  $\text{Re}^{\text{V}}$ -Spezies. Erste Ansätze zur Übertragung dieses Reaktionskonzepts auf das *14e*-System Methyl(trioxo)rhenium(VII) bereiteten erhebliche Schwierigkeiten und führten nur unter Anwendung spezieller Reagenzien zum Erfolg [4]. Dagegen gelingt durch Umsetzung mit Chinuclidin und 2,2'-Bipyridin die Herstellung stabiler Amin-Addukte, deren Bildung die vergleichsweise hohe Elektrophilie des zentralen Rheniumatoms in der "Metallsäure"  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  (**1**) belegt. Als Erklärung für diesen Befund kann neben den sicherlich wichtigen elektronischen Faktoren auch die geringere Raumbeanspruchung der  $\text{CH}_3$ - im Vergleich zur  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Gruppe in Betracht gezogen werden, denn dadurch wird die Erhöhung der Koordinationszahl am Zentralatom von 4 auf 5 bzw. 6 erleichtert, und erst damit wird die Anlagerung nukleophiler organischer Donorliganden über ein oder – unter Ausnutzung des Chelateffektes – zwei Stickstoffatome möglich; *16e*- bzw. (edelgaskonfigurierte) *18e*-Komplexe werden so erreicht. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir eine Anzahl neuer Rheniumkomplexe, die durch Umsetzung von **1** mit ein- oder mehrwertigen Aminen entstehen und als einfache Säure/Base-Addukte aufzufassen sind. Unser Interesse galt dabei der Frage, inwieweit sterische Faktoren der Stickstoffbasen, speziell in der Umgebung des koordinierenden Zentrums, die Stärke der koordinativen Bindung und damit die Stabilität der resultierenden Addukte beeinflussen.

### A. Präparative Ergebnisse

#### 1) Einzählige Amin-Liganden

Die Affinität von  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  (**1**) zu Ammoniak [5] und organischen Stickstoffbasen ist so groß, daß es mit einer Vielzahl von Aminen nach Schema 1 zur

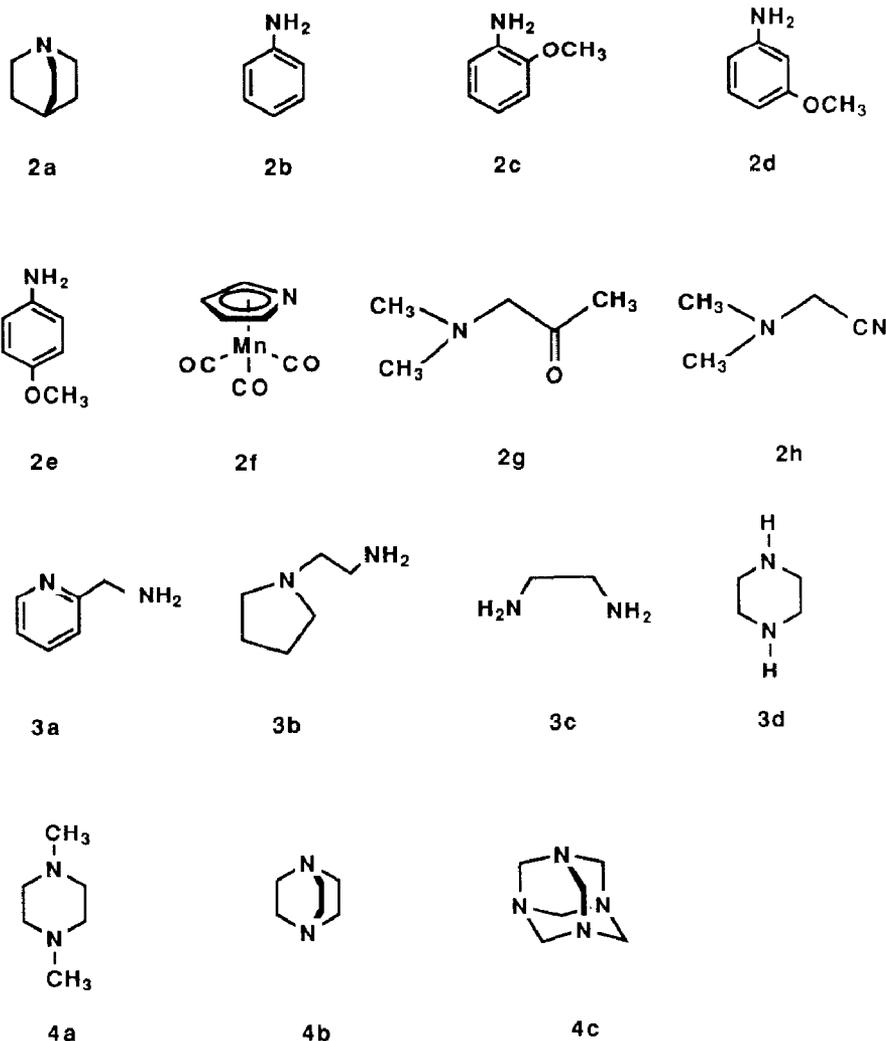


Schema 1. Reaktionen von Methyl(trioxo)rhenium(VII) (1) mit organischen Aminen.

Adduktbildung kommt. Bei solchen Umsetzungen hat das Lösungsmittel keine Bedeutung. Als Indiz für den Reaktionsfortschritt kann die Gelbfärbung herangezogen werden, die bei Kombination einer farblosen Lösung von **1** mit äquimolaren Amin-Mengen auftritt. Allerdings lassen sich nicht alle Addukte unter normalen Bedingungen in Substanz isolieren. Ist dies der Fall, so führt die Aufkonzentration der Reaktionsmischung zur Zersetzung, erkennbar an einem Farbwechsel nach tiefviolett. Anhand von GC/IR-Analysen kann man die Entstehung von Carbonylgruppen, d. h. die Oxidation der organischen Komplexbildner, nachweisen (Banden im Infrarot-Spektralbereich von  $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ ). Da die Zersetzungsreaktionen in konzentrierten Medien einsetzen, liegt die Annahme intermolekularer Zerfallsmechanismen nahe.

Eine Isolierung gelingt bei den Addukten der Titelverbindung **1** mit so verschiedenen einzähnigen Stickstoffliganden wie Chinuclidin (**2a**), Anilin (**2b**) und dessen im Ring methoxysubstituierten Derivaten **2c–e** sowie mit der Stickstoffbase Tricarbonyl( $\eta^5$ -pyrrolyl)mangan (**2f**). Den aufgeführten Beispielen ist gemeinsam, daß die Reaktivität in Nachbarstellung zum Stickstoffatom sehr gering ist, sei es aus sterischen (Chinuclidin) oder aus bindungstheoretischen Gründen (Anilin). Das Addukt mit der dem Chinuclidin analogen, jedoch offenkettigen Base Triethylamin läßt sich nicht in Substanz isolieren, vermutlich weil die *N*-gebundenen Reste sterisch ausladender sind als im Chinuclidin (“*front-strain*-Effekt”; [6]).

Eine Isolierung und kurzzeitige Lagerung ihrer Addukte an Methyl(trioxo)rhenium(VII) lassen auch die Liganden (*N,N*-Dimethylamino)aceton (DMA, **2g**) und



Schema 2. Zur stabilen Metallfixierung an Methyl(trioxo)rhenium(VII) (**1**) geeignete Amin-Basen. Die Bezeichnung korrespondiert mit dem jeweils resultierenden Komplex nach Schema 1. Die hier aufgeführten Liganden ergeben in Substanz isolierbare Addukte mit der Titelverbindung **1**; weitere Liganden vgl. Text.

(*N,N*-Dimethylamino)acetonitril (DMN, **2h**) zu; das Nitril-Derivat hat von beiden Komplexen die größere Stabilität. Hingegen zersetzt sich das Reaktionsprodukt aus **1** und 2-(*N,N*-Dimethylamino)ethanol beim Versuch seiner Isolierung spontan. Geringe Elektronendichte in der Nähe der Aminfunktion wirkt sich offensichtlich positiv auf die Beständigkeit der Addukte aus. Diese Beobachtungen weisen auf einen Zerfallsmechanismus hin, der als Primärschritt einen elektrophilen Angriff auf das zum Stickstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom beinhaltet, beispielsweise über die freie Koordinationsstelle des Rheniums.

## 2) Mehrzählige Amin-Liganden

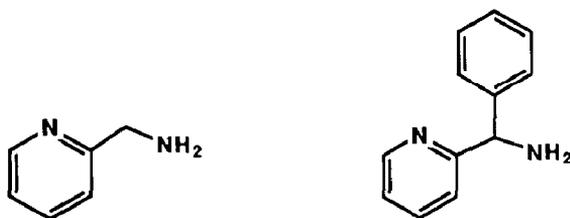
Sinngemäß wie die Synthese der Verbindung (2,2'-Bipyridin)methyl(trioxo)rhenium(VII) [5] führt auch die Umsetzung von **1** mit den zweizähligen *N,N*-Donorliganden 2-(Aminomethyl)pyridin, 1-(Aminoethyl)pyrrolidin, 1,2-Ethylendiamin und

1,4-Piperazin zur Ausbildung von 1:1-Addukten **3a–3d**, in denen der hinzugekommene Ligand als Chelat gebunden ist (Schemata 1 und 2). Sie weisen bei Raumtemperatur eine geringe Löslichkeit in fast allen organischen Solventien auf; dadurch sind ihre Isolierung und Reindarstellung begünstigt, denn die Komplexe fallen bei der Synthese aus dem jeweiligen Lösungsmittel aus (z. B. Toluol), zumeist analytisch rein.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß die Ausbildung von Chelat-Komplexen dadurch gekennzeichnet ist, daß die beiden Donoratome über einen  $C_2$ -Henkel auf passender Distanz gehalten werden. Dabei ist der Henkel Teil eines aliphatischen (cyclisch oder acyclisch) oder eines aromatischen Gerüsts. Erniedrigung dieses Abstandes auf nur *ein* C-Atom (z. B. Bis(*N,N*-dimethylamino)methan oder 2-Aminopyridin), aber auch Erweiterung zu einer starren  $C_3$ -Kette (z. B. 1,8-Diaminonaphthalin) verhindern die Chelatbildung. Die *N,N*-disubstituierten Komplexe weisen sowohl im Feststoff als auch in Lösung eine hohe Beständigkeit auf, da das Rheniumatom koordinativ abgesättigt und somit nicht in der Lage ist, den Liganden oxidativ abzubauen (*18e*-Spezies).

Neben der Geometrie der Chelat-Liganden beeinflusst auch ihr Substitutionsgrad die Komplexstabilität. Im Vergleich zu 1,2-Ethylendiamin hat das substituierte Derivat *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-ethylendiamin (TMEDA) einen größeren Raumbedarf im Bereich der koordinierenden N-Atome. Dadurch kommt es zur Ausbildung eines Komplexes der Stöchiometrie  $[CH_3ReO_3]_2 \cdot L$  (Typ **4**), der nun seinerseits in Toluol hervorragende Löslichkeit aufweist, sich in diesem Solvens jedoch bei Raumtemperatur rasch zersetzt. Diese Tendenz zeigt auch das Reaktionsprodukt zwischen **1** und dem "gespannten" Ringliganden 1,4-Piperazin, für das neben dem bereits erwähnten 1:1-Addukt zusätzlich die 1:2-Verbindung spektroskopisch (s. u.) nachgewiesen ist. Folgerichtig bildet das noch stärker raumerfüllende *N,N'*-Dimethyl-1,4-piperazin ausschließlich den isolierbaren Komplex **4a** der Zusammensetzung  $[CH_3ReO_3]_2 \cdot L$ .

Am Beispiel des Produktes aus **1** und 2-(Benzylamino)pyridin zeigt sich, daß auch die Substitution der zum Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatome Einfluß auf die Komplexstabilität ausübt. Dieses Amin weist im Vergleich zu 2-(Aminomethyl)pyridin eine zusätzliche Phenylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoffatom auf (Schema 3). Es wird deshalb nur einfach gebunden, der Komplex bleibt in Toluol löslich und kann in diesem Solvens wochenlang aufbewahrt werden. Dagegen zersetzt er sich nach seiner Isolierung durch Ausfällung mit *n*-Hexan innerhalb weniger Stunden. Aus dem schwarzen, öligen Zersetzungsrückstand können die



2-(Aminomethyl)pyridin

2-(Benzylamino)pyridin

organischen Folgeprodukte mit Diethylether extrahiert und dann gaschromatographisch analysiert werden. Der massenspektroskopisch ermittelten Molmasse des überwiegenden Produkts mit  $m/e = 277$  kann zwar keine Summenformel zugeordnet werden, sie entspricht jedoch einem Produkt mit ungerader Anzahl an Stickstoffatomen. Darüberhinaus zeigt eine Bande bei  $1744\text{ cm}^{-1}$  im zugehörigen Infrarot-Spektrum eine Carbonylfunktion an.

Der zweizählige Ligand 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan ("dabco") bildet nach Schema 1 das erwartete Produkt **4b** vom Typ  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3]_2 \cdot \text{L}$ . Einen analogen Komplex erhält man von Hexamethylentetramin (Urotropin; **4c**). Wie schon im Falle von  $\text{OsO}_4$  [7,8]\*, so scheint auch hier die Bildung höherkerniger Spezies an sterischen Hürden zu scheitern, auch wenn diesem Liganden der Titelkomplex **1** im Überschuß angeboten wird.

## B. Kristallographische Ergebnisse: Kristallstruktur von (Anilin-*N*)methyl(trioxo)rhenum(VII), $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$

### 1) Experimentelle Angaben

Sublimation des Anilin-Komplexes **2b** im Hochvakuum liefert in Abhängigkeit von der Sublimationsgeschwindigkeit zwei verschiedene Kristallmodifikationen. Bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  entstehen in Minutenfrist gelbe, leicht unregelmäßige Platten monokliner Symmetrie (Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 864.8$ ,  $b = 1249.7$ ,  $c = 835.2$  pm;  $\beta = 94.96^\circ$ ). Die hohe Sublimationsrate verhindert ein regelmäßiges Kristallwachstum. Die daraus gewonnenen Röntgendaten entzogen sich aufgrund einer statistischen Fehlordnung der Moleküle im Kristallgitter einer genaueren Analyse. Durch Senkung der Sublimationstemperatur auf  $40^\circ\text{C}$  kann das Kristallwachstum über mehrere Stunden ausgedehnt werden. Die auf diese Weise gewonnenen Einkristalle zeigen ebenfalls monokline Symmetrie (gelbe Quader der Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Re}$ ; rel. Molmasse: 342.3 a.m.u.;  $F_{000}$ : 1264). 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 [9] von 19 Reflexlagen höherer Beugungswinkel entnommen:  $a$  990.4(5),  $b$  1940.2(7),  $c$  1013.4(7) pm;  $\beta$  109.44(5) $^\circ$ ;  $V$   $1836 \cdot 10^6$  pm $^3$ ;  $Z = 8$ ;  $\rho$ (ber.)  $2.477\text{ g cm}^{-3}$ . Die Datensammlung erfolgte unter Kühlung ( $-60 \pm 3^\circ\text{C}$ ) auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Graphit-Monochromator (Mo- $K_\alpha$ ,  $\lambda = 71.07$  pm) im Meßbereich  $2.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$  ( $h$ : 0/11,  $k$ : 0/22,  $l$ : -11/11). Pro Reflex betrug die max. Meßzeit 60 s im  $\omega$ -scan-Modus mit variabler Scanbreite von  $(0.90 + 0.25 \cdot \tan \theta)^\circ \pm 25\%$  vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe wurden angefahren, alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 75 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach LP-Korrektur, empirischer Absorptionskorrektur ( $\mu = 133.8\text{ cm}^{-1}$ , Transmissionsfaktoren von 0.8916 bis 1.000, isotroper Kristallabschnitt mit unregelmäßigen Kanten und Flächen) und Mittelung verblieben von 3997 gemessenen Reflexen 2921 (*NO*) unabhängige Reflexe mit  $I > 1.0 \cdot \sigma(I)$ , die zur Verfeinerung benutzt wurden. Unberücksichtigt blieben 126 ausgelöschte Reflexe.

\* Der Komplex besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2\text{OsO}_4$ , vgl. Ref. [8]. Im Kristall sind nur zwei der vier Stickstoffatome des Urotropins an  $\text{OsO}_4$ -Moleküle koordiniert.

215 mit negativer Intensität gemessene Reflexe und 130 sehr schwache Reflexe mit  $I < 1.0 \cdot \sigma(I)$ . Die Lösung gelang unter Anwendung der Patterson-Methode und der Differenz-Fourier-Technik. 24 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren, 217 Parameter ( $NV$ )) wurden "full matrix least squares" mit Atomformfaktoren für Neutralatome [10] und anomaler Dispersion [11] verfeinert. Die Wasserstofflagen sind in idealer Geometrie berechnet (C-H 95 pm) und in die Berechnung der Strukturformfaktoren einbezogen aber nicht verfeinert.

$$R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o| = 0.033;$$

$$R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0.032;$$

$$GOF = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 3.707.$$

Verfeinert wurde der Ausdruck  $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$  mit dem Gewichtungsfaktor  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ . Im letzten Verfeinerungszyklus konvergierte die Rechnung bei einem shift/error < 0.001. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine Auffälligkeiten. Die maximalen und die minimalen Restelektronendichten liegen bei  $+1.00 \text{ e}/\text{Å}^3$  bzw.  $-2.00 \text{ e}/\text{Å}^3$ . Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem "STRUX-II" [12,13] mit den Rechnerkonfigurationen VAX 11/730 und VAX 8200.

## 2) Ergebnisse

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse findet das Rheniumatom sowohl in einer nahezu idealen als auch stark verzerrten trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie, die in zwei konfigurativen unterschiedlichen Einzelmolekülen **A** und **B** realisiert ist. Die weitergehende Analyse enthüllte einen hochaggregierten und -orientierten Aufbau (Fig. 1, 2) \*.

(a) Im Molekül **A** findet sich die Methylgruppe zusammen mit zwei Sauerstoffatomen in äquatorialer Position einer stark verzerrten trigonal-bipyramidalen Koordination am Atom Re1. Die Spitzen des Polyeders sind durch den Anilin-Stickstoff und ein drittes Sauerstoffatom belegt. Der Abstand Re-O(ap) beträgt 173.6(3) pm, ist also um ca. 5 pm größer als die Abstände Re-O(äq) (168.7(3) und 169.8(3) pm; Tab. 1) – eine Folge des  $\sigma$ -Donor-Vermögens des Amins. Im Gegenzug kontrahiert sich der Abstand Re-N auf 233.3(5) pm (statt 246.9(4) pm bei Molekül **B**). Bedingt durch die herabgesetzte Symmetrie im Vergleich zu Molekül **B** weichen alle Winkel signifikant von den idealen Polyederwerten ab (Tab. 1).

(b) Im Gegensatz dazu befinden sich im Molekül **B** die drei Sauerstoffatome in der trigonalen Ebene. Die Re2-O-Abstände sind nahezu identisch (Tab. 1). Die Methylgruppe sowie die Aminogruppe des Anilins, zueinander *trans*-ständig, nehmen die apicalen Positionen ein. Die drei N2,Re2,O-Winkel zeigen, daß die Sauerstoffatome um durchschnittlich  $7^\circ$  in Richtung auf den Anilin-Liganden geneigt sind; trotz Adduktbildung bleibt also die ursprüngliche Tetraedergeometrie ansatzweise erhalten. Dagegen weicht die Achse N2-Re2-C2 mit  $179.5(2)^\circ$  praktisch nicht von der idealen *trans*-Anordnung ab.

(c) Die beiden im Kristall vorhandenen Konfigurationsisomere **A** und **B** sind in alternierender Form durch Wasserstoff-Brückenbindungen (intermolekular geknüpft über benachbarte Aminwasserstoff- und Sauerstoff-Atome) derart miteinander verbunden, daß in Richtung der kristallographischen *c*-Achse Endlosketten mit der

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53741, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

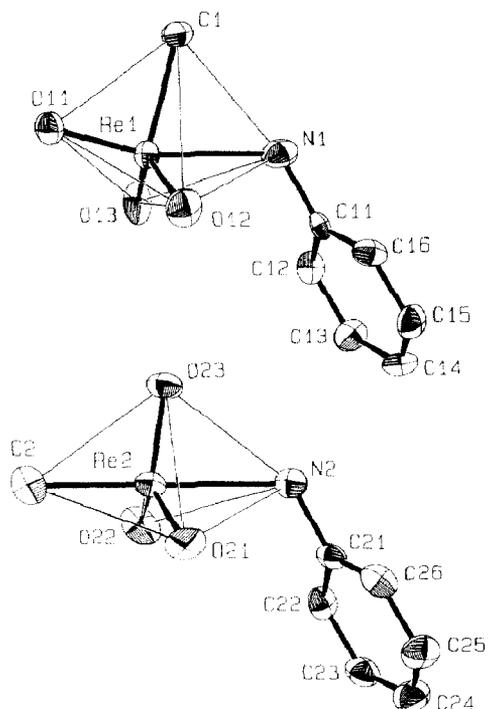


Fig. 1. ORTEP-Darstellung [14] der unterschiedlichen Moleküle **A** ( $\text{CH}_3$  äquatorial) und **B** ( $\text{CH}_3$  apical) des Anilin-Komplexes  $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$  (**2b**).

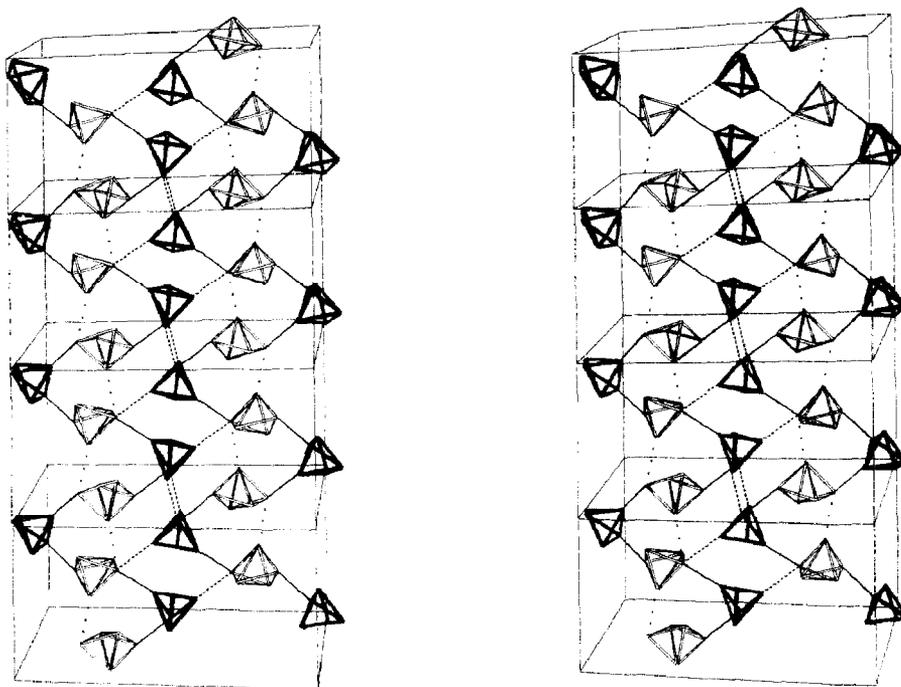


Fig. 2. Verknüpfungsmuster der Isomere **A** und **B** im Anilin-Addukt **2b**. Kristallographisch unterschiedliche Moleküle sind durch unterschiedliche Schwärzungsgrade gekennzeichnet (**A** normal, **B** fett). Wasserstoff-Brückenbindungen sind als durchgezogene und gestrichelte Linien markiert. Abgebildet ist nur das in Fig. 1 gezeichnete Polyeder.

Tabelle 1

Wichtige Abstände (pm) und Winkel (grad) des Anilin-Komplexes  $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$  (**2b**)

<i>Molekül A</i>		<i>Molekül B</i>	
Re1-O11	173.6(3)	Re2-O21	169.6(3)
Re1-O12	168.7(3)	Re2-O22	169.9(3)
Re1-O13	169.8(3)	Re2-O23	170.1(3)
Re1-N1	233.3(5)	Re2-N2	246.9(4)
Re1-C1	211.9(5)	Re2-C2	209.5(5)
O11-O12	272.6(3)	C2-O21	284.9(6)
O11-O13	272.6(3)	C2-O22	286.9(6)
O11-C1	273.4(5)	C2-O23	286.2(5)
O12-O13	287.3(3)	O21-O22	291.6(6)
O12-N1	268.0(4)	O21-N2	282.1(5)
O12-C1	327.1(4)	O21-O23	292.3(5)
O13-N1	270.9(5)	O22-N2	281.4(5)
O13-C1	325.5(5)	O22-O23	291.7(5)
C1-N1	270.5(5)	O23-N2	280.6(4)
O11-Re1-O12	105.6(2)	C2-Re2-O21	96.9(3)
O11-Re1-O13	105.1(2)	C2-Fe-O22	97.7(3)
O11-Re1-C1	89.8(2)	C2-Re2-O23	97.3(2)
O11-Re1-N1	164.4(1)	C2-Re2-N2	179.5(2)
O12-Re1-O13	116.1(2)	O21-Re2-O22	118.4(2)
O12-Re1-N1	81.9(2)	O21-Re1-N2	83.0(1)
O12-Re1-C1	118.0(3)	O21-Re2-O23	118.7(2)
O13-Re1-N1	82.9(2)	O22-Re2-N2	82.8(1)
O13-Re1-C1	116.6(3)	O22-Re2-O23	118.2(2)
C1-Re1-N1	74.7(2)	O23-Re2-N2	82.3(1)
<i>Wasserstoffbrücken</i>			
Brücke	Abstand (pm)	Winkel (grad)	
N1-H1 ... O22	303.9	132.3	
N1-H1 ... O13	325.4	139.8	
O13 ... H1 ... O22	329.6	86.9	
N1-H2 ... O21	306.0	166.0	
N2-H3 ... O11	295.9	167.6	
N2-H4 ... O23	297.3	118.6	
C12-H121 ... O12	345.3	173.2	

Abfolge  $(\text{A}-\text{B}-\text{A}'-\text{B}')_{\infty}$  entstehen. In Fig. 2 sind die kristallographisch und chemisch unterscheidbaren Isomere durch unterschiedlichen Schwärzungsgrad kenntlich gemacht. Die Elementarzelle wird durch eine zweite Kette vervollständigt, die aus der ersten über ein Inversionszentrum erzeugt wird. Weitere, teils deutlich schwächere Wasserstoff-Brücken zwischen Aminwasserstoff- und Sauerstoff-Atomen bzw. zwischen H121 am Phenyl-Kohlenstoffatom C12 und dem Atom O12 zwingen diese eindimensionalen Makromoleküle in die Gestalt einer Zick-Zack-Kette und verknüpfen die parallel zueinander angeordneten Stränge so, daß eine Schichtstruktur ausgebildet wird (Fig. 2). Die Schichten untereinander weisen keine Verknüpfungen auf. Ihre relative Lage zueinander wird nur durch die Kristallsymmetrie und *van der Waals*-Kontakte bestimmt.

Der gesamte Molekülverband und dessen zweidimensional-unendliche Verknüpfung wird demnach nur über verschieden starke Wasserstoff-Brückenbin-

dungen bewerkstelligt. Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß alle brückenbildenden Wasserstoffatome röntgenographisch lokalisiert werden konnten.

### 3) Diskussion

Interessanterweise weist das Bauprinzip des *p*-Toluidin-Addukts  $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3$ , das wir ebenfalls strukturchemisch untersucht haben [15], weder den hier beschriebenen hochaggregierten zweidimensionalen Aufbau auf, noch ist es durch unterscheidbare Konfigurationsisomere charakterisiert. Vielmehr zeigt es ein scheinbar ungeordnetes Nebeneinander trigonal-bipyramidaler, ununterscheidbarer Einzelmoleküle. Übergeordnete Strukturprinzipien sind nicht erkennbar. Daher kann das Auftreten zweier Konfigurationsisomere im Anilin-Komplex **2b** nur mit der Einpassung in ein Gesamtkonzept erklärt werden, das den Einzelmolekülen ihre sterische Ausgestaltung vorschreibt.

Die ideale Geometrie fünffach koordinierter Zentren wird am besten durch eine trigonale Bipyramide mit  $D_{3h}$ -Symmetrie beschrieben. Berry hat zuerst am Beispiel von  $\text{PF}_5$  gezeigt, daß die Liganden in einem  $\text{ML}_5$ -System einem sehr schnellen Platzaustauschmechanismus unterliegen und somit nicht eindeutig einer apicalen oder äquatorialen Position zuzuordnen sind [16]. Für Zentren mit chemisch unterschiedlichen Liganden sind Abweichungen vom idealen Verhalten, d.h. Verzerrungen im Polyeder zu erwarten. Aus einfachen theoretischen Überlegungen [17] kann für den hier beschriebenen Fall die *trans*-Konfiguration des Methyl- und Anilin-Liganden als energetisch günstigste Variante abgeleitet werden. Andererseits erlaubt die Theorie durchaus beträchtliche Anteile des *cis*-Isomeren in Lösung, wobei als stabilster Zustand nicht die tetragonale Pyramide (ohne Symmetrieelement), sondern eine trigonale Bipyramide mit  $C_s$ -Symmetrie angestrebt wird. Erstaunlicherweise sind im Festkörper des Anilin-Adduktes beide Fälle nahezu ideal verwirklicht. Innerhalb enger Grenzen sind im Molekül **B** alle Ligandkontakte gleich lang (280.6 ··· 298.7 pm); deshalb ist die  $D_{3h}$ -Symmetrie erfüllt. Andererseits weist die Koordinationssphäre im Molekül **A** paarweise unterschiedliche Ligandkontakte auf, wie sie bei einer Symmetrierniedrigung nach  $C_s$  zu erwarten sind. Die geforderte Spiegelebene ist durch die Atome O11, C1, N1 und Re1 definiert.

Allerdings ermöglicht erst ein Netz von Wasserstoffbrücken zwischen **A** und **B** die Stabilisierung der beiden Isomere im Festkörper (Tab. 1 und fig. 2). Einer Faustregel folgend [18] sind immer dann starke Wasserstoffbrücken zu erwarten, wenn der Abstand der Schweratome in der Brücke  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  vergleichbar mit der Summe der *van der Waals*-Radien ist (290 pm) und wenn ferner der Winkel an der Wasserstoff-Brücke nicht wesentlich von der Linearität abweicht. Aus Tab. 2 folgt, daß nur die strukturbestimmende Verknüpfung der Moleküle **A** und **B** zur Kette diesem Typ zuzuordnen ist. Für H1 wird der seltenere Fall der "doppelten Brücke" beobachtet, wobei einmal O13 als Akzeptor fungiert und damit innerhalb der Kette die Zick-Zack-Linie festigt und andererseits die Brücke zu O22 als Akzeptor für die Verknüpfung der Ketten sorgt. Die Abstände und Winkel lassen auch hier auf eine starke Wechselwirkung schließen. Zwei deutlich schwächere Wasserstoffbrücken zwischen  $\text{N2-H4} \cdots \text{O23}$  und  $\text{C12-H121} \cdots \text{O12}$  stabilisieren den zweidimensionalen Aufbau, wobei erstere zur Festigung der Kettenverknüpfung beiträgt und letztere die Zick-Zack-Form stabilisiert. Am Aufbau der komplexen Festkörperstruktur des Anilin-Derivates **2b** sind somit *alle* Amin-Wasserstoffatome und *alle* Sauerstoffatome beteiligt. Für eine dreidimensionale Vernetzung stehen

nur noch C–H ··· N-Brücken zur Verfügung, die aber entsprechend der schwachen Donoreigenschaften der C–H-Bindung nur eine untergeordnete Rolle spielen und auch nicht beobachtet werden.

### C. Spektroskopische Ergebnisse

#### 1) 1/1-Addukte: Verbindungen der Substanzklasse 2

Tabelle 2 referiert die in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelten  $^1\text{H}$ - und  $^{17}\text{O}$ -NMR-spektroskopischen Daten der Titelverbindung **1**. Die Aufnahme der Sauerstoff-Spektren erfolgte mit Verbindungen, in denen durch Rühren mit isotopen-markiertem Wasser (10%  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ , Molverhältnis  $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2^*\text{O} = 1/3$ ) in Tetrahydrofuran-Lösung eine Anreicherung auf ca. 5–10%  $^{17}\text{O}$  erfolgt. Nach Ausweis der Massenspektren liegt der Markierungsgrad zwischen 1 und 3  $^{17}\text{O}$ -Isotopen pro Molekül  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ .

Die Auswertung der extremen Verschiebungen in einzelnen Lösungsmitteln führt zu folgender Erkenntnis: Relativ zu den Shiftwerten (ppm) in Chloroform, das aufgrund seiner koordinativen Inertheit als Bezugslösungsmittel herangezogen werden darf ( $\delta(\text{H}) = 2.61$ ,  $\delta(\text{O}) = 829$  ppm), weisen Lösungen von **1** in Toluol bzw. Benzol im  $^1\text{H}$ - und in Methanol bzw. Tetrahydrofuran im  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektrum die stärksten Abweichungen von diesen Standardwerten auf. Dabei kann die starke Tieffeldverschiebung der Sauerstoff-Resonanzen in den wasserähnlichen Lösungsmitteln Methanol und Tetrahydrofuran mit der Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen interpretiert werden (vgl. Struktur des Anilin-Komplexes **2b**, Abschn. B). Der beobachtete Hochfeldshift der Methylgruppe in *benzolischer* Lösung wäre mit einem Anlagerungskomplex kompatibel, den man in der extremsten Form als Charge-Transfer-Komplex ansehen muß; in ihm wirkt das Benzol-Molekül als Donor, die "Metall-Säure" **1** als Akzeptor. Derartige  $\pi$ -Komplexe mit Benzol sind für das zu **1** isovalenzelektronische Oxid  $\text{OsO}_4$  nachgewiesen [19].

Als weitere Stütze für diese Annahmen kann das NMR-spektroskopische Verhalten von **2b** angeführt werden. Wie in Tab. 3 dargelegt, unterscheiden sich die Spektren in Toluol und Chloroform gravierend, wobei die stärksten Unterschiede in den Signalen der Methyl- bzw. Amin-Protonen ( $^1\text{H}$ ) und der Sauerstoffkerne ( $^{17}\text{O}$ ) auftreten. Im Lösungsmittel Benzol kommt das Signal der  $\text{CH}_3$ -Protonen von **2b** (1.24 ppm) jenem der unkomplexierten Verbindung **1** (1.21 ppm) sehr nahe. Die

Tabelle 2

Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung ( $^1\text{H}$ ,  $^{17}\text{O}$ ) des Methyl(trioxo)rhenium(VII) (**1**)

Lösungsmittel	$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)	$^{17}\text{O}$ -NMR $\delta$ (ppm) <sup>a</sup>
Chloroform- $d_1$	2.61	829
Aceton- $d_6$	2.63	833
Toluol- $d_8$	1.24	823
Benzol- $d_6$	1.21	823
Acetonitril- $d_3$	1.94	824
Tetrahydrofuran- $d_8$	2.14	870
Methanol- $d_4$	2.01	861

<sup>a</sup> Standard: Ext.  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\delta(\text{O}) = 0.00$  ppm).

Tabelle 3

<sup>1</sup>H- und <sup>17</sup>O-Daten (ppm) des Anilin-Komplexes CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**2b**) in Chloroform-*d*<sub>1</sub> und Benzol-*d*<sub>6</sub>

Verb. (Solvens)	$\delta(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(^{17}\text{O})$
CH <sub>3</sub> ReO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CDCl <sub>3</sub> )	3.62	2.57	566
CH <sub>3</sub> ReO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	2.61	1.26	849
Anilin (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	2.77	–	–
CH <sub>3</sub> ReO <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	–	1.21	823

Resonanzen der Anilin-Protonen unterscheiden sich kaum von jenen des freien Liganden; nur das Signal der Amin-Protonen ist im Vergleich zu dem von freiem Anilin geringfügig in Richtung zu hohem Feld verschoben ( $\Delta\delta = 0.16$  ppm). Dies kann nur mit der Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen erklärt werden, wie sie im Falle des Lösungsmittels Methanol formuliert und in ausgeprägter Form in der Kristallstruktur nachgewiesen wurden.

Die komplementäre Erscheinung kann im <sup>17</sup>O-NMR-Spektrum beobachtet werden, wo das Signal im Vergleich zu **1** ( $\delta(\text{O}) = 823$  ppm) bei tieferem Feld ( $\delta(\text{O}) = 849$  ppm; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) detektiert wird. Als zusätzlicher Beweis für die Existenz der Wasserstoffbrücken-Bindungen auch in Lösung kann die Temperaturabhängigkeit der in Toluol gemessenen NMR-Spektren herangezogen werden (Tab. 4). Temperaturerniedrigung führt zur Erniedrigung der thermischen Bewegung und somit zu einer Verkürzung des Abstandes (O ··· HN) zwischen den Sauerstoffatomen und den Amin-Wasserstoffatomen. Diese Sachverhalt ist in den Spektren nachvollziehbar: Das Signal der Amin-Protonen wandert bei Temperaturerniedrigung zu höherem Feld, das Sauerstoffsignal hingegen kräftig zu tieferem Feld.

Die "erwarteten" Signale zeigen die Spektren von **2b** in Chloroform. Die Verschiebung der Amin-Protonen ( $\delta = 3.62$  vs. 2.77 ppm im freien Anilin) belegt zweifelsfrei, daß der Ligand über das Elektronenpaar des Stickstoffatoms an das Rheniumatom koordiniert ist. Das resultierende Säure/Base-Addukt **2b** hat dann eine trigonal-bipyramidale Konfiguration, wobei in Lösung, belegbar durch ein einziges <sup>17</sup>O-NMR-Signal, nur die Anordnung mit drei Sauerstoffatomen in der

Tabelle 4

Temperaturabhängigkeit der NMR-Signale des Anilin-Komplexes CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**2b**) (Lösungsmittel: Toluol-*d*<sub>8</sub>)

Temperatur (°C)	$\delta(^{17}\text{O})^a$ (ppm)	$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)	$\delta(\text{NH}_2)$ (ppm)
80	846	1.37	2.76
60	846	1.32	2.74
40	847	1.28	2.70
20	849	1.24	2.64
0	856	1.20	2.59
–20	860	1.19	2.52
–40	864	1.20	2.43
–60	877	1.23	2.37

<sup>a</sup> Standard: ext. H<sub>2</sub>O ( $\delta(\text{O}) = 0.00$  ppm).

trigonalen Ebene verwirklicht ist. Eine daraus resultierende geringere Wechselwirkung zwischen Sauerstoff- und Metall-Orbitalen vermindert den Anteil der Rückbindung. Als Konsequenz verbleibt höhere Ladungsdichte am Sauerstoff; sie bewirkt eine starke Hochfeld-Verschiebung des  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signals ( $\delta(\text{O}) = 566$  ppm;  $\Delta\delta = 263$  pm relativ zu  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ ).

Entsprechendes Verhalten in Lösung zeigen auch die drei isomeren Anisidin-Komplexe **2c–e**, nur mit dem Unterschied, daß die Koordination an das Metallatom so schwach wird, daß auch im Solvens Chloroform die  $^{17}\text{O}$ -NMR-Verschiebungen mit jener der unkomplexierten Verbindung **1** zusammenfallen. Auch für die Addukte **2f** und **2g** beweist die  $^{17}\text{O}$ -NMR-Verschiebung, daß die Metall–Stickstoff-Wechselwirkungen schwach sind. Als Gründe können sterische Hinderung bei **2g** ( $\delta(\text{O}) = 841$  ppm neben einem kleinen Signal bei 565 ppm; Tab. 5) angenommen werden. Im Falle von **2f** kann die geringe Elektronendichte am Stickstoffatom als Folge der  $\pi$ -Komplexierung des Heterocyclus für die schwache Adduktbildung verantwortlich gemacht werden ( $\delta(\text{O}) = 831$  ppm). Im Vergleich zu aromatischen Aminen hat die Addukt Komponente ( $\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{N}$ ) $\text{Mn}(\text{CO})_3$  eine geringere Basizität [20]. ( $\eta^6\text{-Anilin}$ )tricarbonylchrom bildet mit **1** kein Addukt mehr, offensichtlich aus Gründen noch viel geringerer Basizität.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Addukt-Komplexe spiegeln den basischen Charakter des koordinierten Amins wider. Dies wird exemplarisch an den Verbindungen **2a** ( $\text{L} = \text{Chinuclidin}$ ) und **2b** ( $\text{L} = \text{Anilin}$ ) belegt. Die weiche Base Anilin ( $\text{p}K_{\text{B}} = 9.37$ ), deren Ladungsdichte am Stickstoffatom durch die Nachbarschaft zum aromatischen System abgesenkt ist, verschiebt im Vergleich zu **1** ( $\delta = 2.61$  ppm) das Signal der Methylgruppe in **2b** ( $\delta = 2.57$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ; Tab. 5) nur unwesentlich zu höherem Feld. Dagegen bewirkt die harte Base Chinuclidin ( $\text{p}K_{\text{B}} = 3.45$ ) mit ihrem räumlich gerichteten Elektronenpaar eine sehr starke Verschiebung des Methylsignals in **2a** zu hohem Feld ( $\delta = 1.30$  ppm,  $\text{CDCl}_3$ ; [5]).

In ihren IR-Spektren weisen die Addukte aus **1** und monofunktionellen Aminen (idealisierte trigonal-bipyramidale Struktur) eine intensive *ReO*-Valenzschwingungsbande um  $930\text{ cm}^{-1}$  auf (**2a,b**). Eine Modifizierung des Amins ruft eine schwache Aufspaltung dieser Bande hervor, z. B. in **2g,h**. Mit dem Substitutionsgrad und der Koordinationsfähigkeit der zusätzlichen funktionellen Gruppe sinkt die Symmetrie im Feststoff stark ab, so daß es z. B. bei **2f** zu einer zusätzlichen intensiven  $\nu(\text{ReO})$ -Bande bei  $965\text{ cm}^{-1}$  kommt. Die stärksten Effekte sind in den IR-Spektren der Addukte **2d** und **2e** zu beobachten, die *drei* intensive Banden im Bereich der *ReO*-Valenzschwingungen aufweisen. Es handelt sich dabei um eine intermolekulare Beeinträchtigung der  $D_{3h}$ -Symmetrie, denn im Spektrum des *o*-Anisidin-Komplexes **2c** treten diese Abweichungen nicht auf. Das Sauerstoffatom ist durch  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  auf der einen und den aromatischen Ring auf der anderen Seite abgeschirmt.

## 2) Chelate und 2/1-Addukte: Verbindungen der Substanzklasse 3

Die Verbindung (2,2'-Bipyridin)methyl(trioxo)rhenium(VII) [5] ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schlecht löslich. Bringt man Suspensionen in Methanol oder Tetrahydrofuran zum Sieden, so erhält man im ersten Fall eine gelbe, im zweiten Fall eine violette Lösung. Die  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren zeigen, daß *drei* Isomere vorliegen: zwei oktaedrisch koordinierte Spezies (breite Signale bei  $\delta(\text{O}) = 840$  und  $573$  ppm in THF, bzw. bei  $\delta(\text{O}) = 729$  und  $596$  ppm in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Intensitätsverhältnis

Tabelle 5

Spektroskopische Daten der neuen Organorhenium-Komplexe **2–4**

Verb.	IR $\nu(\text{ReO}) (\text{cm}^{-1})$	$^1\text{H-NMR}$	$^{17}\text{O-NMR}$
		$\delta(\text{ppm}), 23^\circ\text{C}, \text{CDCl}_3$	$\delta (\text{ppm}), 23^\circ\text{C}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>2b</b>	927sst	2.57 (s, 3H); 3.62 (s, 2H); 6.67, 6.75, 7.14 (m, 5H)	560
<b>2c</b>	930sst	2.58 (s, 3H); 2.93 (br, 2H); 3.78 (s, 3H); 6.69–6.79 (m, 4H)	826
<b>2d</b>	914sst, 943sst, 962st	2.59 (s, 3H); 3.74 (s, 5H); 6.23, 6.30, 7.05 (m, 4H)	826
<b>2e</b>	909sst, 934sst, 963st	2.56 (s, 3H); 3.39 (br, 2H); 3.73 (s, 3H); 6.63 (d, $^3J = 8.13 \text{ Hz}$ , 2H); 6.73 (d, $^3J = 8.13 \text{ Hz}$ , 2H)	829
<b>2f</b>	935sst, 965st	2.26 (s, 3H); 5.21 (s, 2H); 6.04 (s, 2H)	831
<b>2g</b>	932sst	2.06 (s, 3H); 2.08 (s, 3H); 2.30 (s, 6H); 3.16 (s, 2H)	841, 565
<b>2h</b>	910st, 933sst, 971m	2.26 (s, 3H); 2.30 (s, 3H); 3.55 (s, 2H)	837
<b>3a</b>	838sst, 908sst, 935st	"	560 <sup>b</sup>
<b>3b</b>	844sst, 906sst, 928st	"	836, 576 560 <sup>b</sup>
<b>3c</b>	902sst, 928sst	"	560 <sup>b</sup>
<b>3d</b>	880sst, 922sst, 932sst	"	790, 697 559 <sup>b</sup>
<b>4a</b>	930sst	2.02 (s, 6H); 2.17 (s, 6H); 2.35 (br, 8H)	561
<b>4c</b>	930sst	1.92 (s, 6H); 4.12 (s, 12 H)	560

<sup>a</sup> Nicht aufgelöst. <sup>b</sup> Lösungsmittel: Methanol-*d*<sub>4</sub>.

jeweils ca. 2/1) und daneben in beiden Lösungsmitteln ein scharfes Singulett bei  $\delta(\text{O}) = 560 \text{ ppm}$ ; letzteres muß unter Berücksichtigung der  $^{17}\text{O-NMR}$ -Daten von **2a,b** einer monokoordinierten, d. h. trigonal-bipyramidalen Spezies zugeordnet werden. Beim Lösevorgang wird wohl der Chelatring geöffnet. Dieser spektroskopische Befund wird durch präparative Ergebnisse gestützt. Der am Titelkomplex  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  (**1**) ablaufende Sauerstoffaustausch mit markiertem Wasser läuft nämlich in Tetrahydrofuran-Lösung auch im Addukt aus **1** und 2,2'-Bipyridin ab. Trifft dabei derselbe Austauschmechanismus zu, der als Primärschritt eine Präkoordination von Wassermolekülen postuliert, so muß eine Öffnung des Chelatrings zur Schaffung einer freien Koordinationsstelle erfolgen.

Die Chelatkomplexe **3a** und **3c** lösen sich in Methanol mit violetter Farbe. Die  $^{17}\text{O-NMR}$ -Spektren solcher Lösungen zeigen jeweils ein Signal bei  $\delta(\text{O}) = 560 \text{ ppm}$  (Tab. 5), d. h. in beiden Fällen wird der Chelatring quantitativ aufgebrochen. Das pentakoordinierte Rhenium besitzt nun wieder eine freie Koordinationsstelle, und folglich zersetzen sich die Lösungen rasch, erkennbar an der Abscheidung eines schwarzen, nicht näher charakterisierbaren Niederschlags.

Die Addukte **3b** und **3d** weisen in Methanol-Lösung gelbe Farbe auf. In den  $^{17}\text{O-NMR}$ -Spektren erscheint in beiden Fällen das Signal der pentakoordinierten Spezies ( $\delta(\text{O}) = 560 \text{ ppm}$ , **3b**; 561 ppm **3d**). Weitere Peaks bei  $\delta(\text{O}) = 836$  und 576



## Schlussfolgerung

Die "Metallsäure"  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  nimmt als  $14e$ -System bis zu zwei  $2e$ -Baseliganden auf und bildet dabei teils beständige, in Substanz isolierbare, unter Normalbedingungen lagerfähige  $16e$ - und  $18e$ -Komplexe trigonal-bipyramidaler bzw. oktaedrischer Struktur. Das strukturchemisch analoge  $\text{OsO}_4$  ist hingegen ein  $16e$ -System und bildet mit denselben Baseliganden daher nur 1:1-Addukte [22]. Es fällt auf, daß die bisher in Oxidationsreaktionen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  katalytisch wirksamen Rhenium-Verbindungen [23] durchwegs Addukte mit Basen bilden ( $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ ), katalytisch inaktive jedoch nicht (Perrhenate  $[\text{ReO}_4]^-$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOREO}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{-SnOREO}_3$ ). Die hier vorgelegten Befunde sollten deshalb zur Überprüfung einer derzeitigen Arbeitshypothese führen, wonach Peroxogruppen in Spezies vom Typ  $[\text{CH}_3\text{ReO}_3(\text{O}_2)]^{2-}$  oder  $\text{CH}_3\text{ReO}_2(\text{O}_2)$  realisierbar und in katalytischen Oxidationsprozessen wirksam sind.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechnik und Spektrenaufnahme vgl. Ref. [24,25]. Die Aufnahme der  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren erfolgte bei einer Beobachtungsfrequenz von 54.210 MHz unter Zusatz der jeweils entsprechenden deuterierten Lösungsmittel für "Lock"-Zwecke. Die Verschiebungen beziehen sich auf reines  $\text{H}_2\text{O}$  (ext. Standard,  $\delta(\text{O}) = 0.00$  ppm). Die Darstellung der Verbindungen **1**, **2a** und **4b** erfolgte nach Ref. [5]. Die eingesetzten Amine waren handelsübliche Präparate der Fa. Aldrich-Chemie GmbH, Steinheim/Albuch.

### (Anilin)methyl(trioxo)rhenium(VII) (**2b**)

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 Vakuum entfernt und der Rückstand bei  $40^\circ\text{C}$  (1 Pa) sublimiert. Auf diese Weise gewinnt man 120 mg (88%) der Titelverbindung 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%.

### (Methoxyanilin)methyl(trioxo)rhenium(VII) (**2c-e**)

Zu einer Lösung von 80 mg (0.32 mmol) **1** in 10 ml Toluol werden 40 mg (0.33 mmol) des entsprechend substituierten Anilin-Derivates gegeben (siehe unten), wobei sich die Lösung spontan gelb färbt. Nach 30 min Rühren wird das Lösungsmittelvolumen im Vakuum einer Ölpumpe auf die Hälfte reduziert. Dann gibt man 10 ml Hexan zu. Das jeweilige Produkt **2c**, **2d** bzw. **2e** kristallisiert bei  $-35^\circ\text{C}$  aus.

**2-Methoxyanilin (2c)**: gelbe Kristalle; Ausb. 110 mg (92%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 25.75; H, 3.15; N, 3.76.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{Re}$  (372.40) ber.: C, 25.80; H, 3.25; N, 3.76%.

**3-Methoxyanilin (2d)**: gelbbraune Kristalle; Ausb. 110 mg (92%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 25.73; H, 3.23; N, 3.77.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{Re}$  (372.40) ber.: C, 25.80; H, 3.25; N, 3.76%.

**4-Methoxyanilin (2e)**: rotbraune Kristalle; Ausb. 110 mg (92%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 25.93; H, 3.12; N, 3.72.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{Re}$  (372.40) ber.: C, 25.80; H, 3.25; N, 3.76%.

*Methyl[tricarbonyl( $\eta^5$ -pyrrolyl)mangan](trioxo)rhenium(VII) (2f)*

Zu einer Lösung von 70 mg (0.34 mmol) Tricarbonyl( $\eta^5$ -pyrrolyl)mangan, ( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N)Mn(CO)<sub>3</sub> [26], in 10 ml Diethylether werden 85 mg (0.34 mmol) **1** gegeben. Nach 20 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert. Dem Filtrat fügt man 10 ml n-Hexan zu und überläßt die Lösung 10–30 h bei –35 °C der Kristallisation. Ausb. 110 mg (71%); gelbbraune Kristalle.

Elementaranalyse: Gef.: C, 21.27; H, 1.59; Mn, 12.09; N, 3.10. C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>MnNO<sub>6</sub>Re (454.29) ber.: C, 21.15; H, 1.55; Mn, 12.00; N, 3.08%.

*[(N,N-Dimethylamino)acetonitril]methyl(trioxo)rhenium(VII) (2h)*

Eine Lösung von 70 mg (0.28 mmol) **1** in einer Mischung aus 5 ml Toluol und 5 ml n-Pentan wird mit 24 mg (27  $\mu$ l, 0.28 mmol) (N,N-Dimethylamino)acetonitril versetzt. Aus der leicht gelblichen Lösung fallen beim Abkühlen auf –35 °C im Verlaufe von 20–30 h 80 mg (86%) gelblich durchscheinende Kristalle aus.

Elementaranalyse: Gef.: C, 17.91; H, 3.28; N, 8.04. C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re (333.36) ber.: C, 18.02; H, 3.33; N, 8.40%.

*[(N,N-Dimethylamino)aceton]methyl(trioxo)rhenium(VII) (2g)*

Zu einer Lösung von 70 mg (0.28 mmol) **1** in 10 ml n-Pentan werden 28 mg (32  $\mu$ l, 0.28 mmol) (N,N-Dimethylamino)aceton gegeben. Die anfangs farblose Lösung verfärbt sich sofort gelb. Sie wird für 10–30 h bei –35 °C der Kristallisation überlassen. Man gewinnt dann 80 mg (82%) **2h** in gelben Plättchen.

Elementaranalyse: Gef.: C, 20.84; H, 4.02; N, 3.99. C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>4</sub>Re (350.39) ber.: C, 20.57; H, 4.03; N, 4.00%.

*[2-(Aminomethyl)pyridin]methyl(trioxo)rhenium(VII) (3a)*

Eine Lösung von 80 mg (0.32 mmol) **1** in 10 ml Toluol wird mit 33  $\mu$ l (35 mg, 0.32 mmol) 2-(Aminomethyl)pyridin versetzt. Es bildet sich spontan ein gelber Niederschlag, von dem abdekantiert und der anschließend zweimal mit je 10 ml Toluol gewaschen und zuletzt im Vakuum einer Ölpumpe getrocknet wird. So erhält man 110 mg (100%) **3a** als gelbes Pulver.

Elementaranalyse: Gef.: C, 23.73; H, 3.08; N, 7.78; O, 13.70; Re, 52.05. C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re (357.38) ber.: C, 23.53; H, 3.10; N, 7.84; O, 13.43; Re, 52.10%.

*[N-(2-Aminoethyl)pyrrolidin]methyl(trioxo)rhenium(VII) (3b)*

Eine Lösung von 80 mg (0.32 mmol) **1** in 10 ml Toluol versetzt man mit 41  $\mu$ l (37 mg, 0.32 mmol) N-(2-Aminoethyl)pyrrolidin; dabei tritt sofort eine Gelbfärbung auf, und nach etwa 30 s fällt aus der Reaktionsmischung ein gelber Niederschlag aus. Er wird abdekantiert und mit 10 ml Toluol gewaschen, Das Lösungsmittel wird im Vakuum einer Ölpumpe entfernt. Man erhält dann 100 mg (85%) **3b** als gelbes Pulver.

Elementaranalyse: Gef.: C, 23.31; H, 4.64; N, 7.61. C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re (363.43) ber.: C, 23.13; H, 4.72; N, 7.71%.

*(1,2-Ethylendiamin)methyl(trioxo)rhenium(VII) (3c)*

Bei Zugabe von 19  $\mu$ l (17 mg, 0.28 mmol) 1,2-Ethylendiamin zu einer Lösung von 70 mg (0.28 mmol) **1** in Toluol fällt ein gelber Niederschlag aus. Von diesem wird

abdekantiert und der Rückstand mit 10 ml Toluol gewaschen und am Ölpumpenvakuum zur Trockne eingedampft. So erhält man 80 mg (90%) **3c** als gelbes Pulver.

Elementaranalyse: Gef.: C, 12.01; H, 3.56; N, 8.94.  $C_3H_{11}N_2O_3Re$  (309.34) ber.: C, 11.65; H, 3.58; N, 9.06%.

#### *Methyl(piperazin)(trioxo)rhenium(VII) (3d)*

Zu einer Lösung von 80 mg (0.32 mmol) **1** in 10 ml Toluol werden 30 mg (0.36 mmol) Piperazin gegeben. Die Lösung färbt sich spontan gelb und es fällt ein gelber Niederschlag aus. Von diesem wird abdekantiert, zweimal mit je 10 ml Toluol gewaschen und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Auf diese Weise gewinnt man 80 mg (73%) **3d**, das mit Spuren des 1:2-Addukts  $[CH_3ReO_3]_2 \cdot$  Piperazin (**4d**) verunreinigt ist.

Elementaranalyse: Gef.: C, 16.61; H, 3.62; N, 7.33.  $C_5H_{13}N_2O_3Re$  (335.38) ber.: C, 17.91; H, 3.91; N, 8.35%.

#### *(N,N'-Dimethylpiperazin)bis[methyl(trioxo)rhenium(VII)] (4a)*

Zugabe von 38  $\mu$ l (32 mg, 0.28 mmol) *N,N'*-Dimethylpiperazin zu einer Lösung von 140 mg (0.56 mmol) **1** erzeugt spontane Gelbfärbung. Nach Hinzufügen von 20 ml *n*-Hexan kristallisiert **4a** bei  $-78^\circ C$  als gelbes Pulver, von welchem abdekantiert wird. Der Niederschlag wird mit 10 ml *n*-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum zur Trockne gebracht. Ausbeute: 150 mg (85%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 15.86; H, 3.35; N, 4.71.  $C_8H_{20}N_2O_6Re_2$  (612.67) ber.: C, 15.68; H, 3.29; N, 4.57%.

#### *(Hexamethylentetramin)bis[methyl(trioxo)rhenium(VII)] (4c)*

Zu einer Lösung von 90 mg (0.36 mmol) **1** in 10 ml Toluol werden 20 mg (0.14 mmol) Hexamethylentetramin (Urotropin) gegeben. Die Lösung färbt sich gelb, und es verbleibt auch nach längerem Rühren (ca. 3 h) ein farbloser Niederschlag. Von diesem wird abfiltriert. Dem Filtrat fügt man 10 ml *n*-Hexan hinzu. Bei  $-78^\circ C$  fallen gelbe Kristalle aus, von denen abdekantiert wird und die im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit werden. Es verbleiben 80 mg (89% bzgl. Urotropin) gelbe Kristalle.

Elementaranalyse: Gef.: C, 15.05; H, 2.92; N, 8.90.  $C_8H_{18}N_4O_6Re_2$  (638.67) ber.: C, 15.05; H, 2.84; N, 8.77%.

## Dank

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch das Hauptlaboratorium der HOECHST AG. Hierfür danken wir an dieser Stelle herzlich. Herrn Dipl.-Chem. J. G. Kuchler danken wir für die stets gewährte fachkompetente Unterstützung.

## Literatur

- 1 J. Takacs, P. Kiprof, G. Weichselbaumer und W.A. Herrmann, *Organometallics*, im Druck.
- 2 (a) W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 283; (b) A.H. Klahn-Oliva und D. Sutton, *Organometallics*, 3 (1984) 1313.
- 3 Aktuelle Übersichten: (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.

- 4 J.K. Felixberger, J.G. Kuchler, E. Herdtweck, R.A. Paciello und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 946.
- 5 W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 351.
- 6 Die Gleichgewichtslagen von Boran/Amin-Addukten sind von H.C. Brown et al. besonders gründlich untersucht worden, vgl. E.S. Gould, *Mechanismen und Struktur in der Organischen Chemie*, 2. Auflage, S. 275 f., Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1964, und die dort zitierte Original-Literatur.
- 7 L. Tschugajeff und J. Tschernjajeff, *Z. Anorg. Chem.*, 172 (1928) 216.
- 8 W.P. Griffith, A.C. Skapski, K.A. Woode und M.J. Wright, *Inorg. Chim. Acta*, 31 (1978) L413.
- 9 "XRAY76-SYSTEM", Programm "PARAM", Rechneranpassung von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Technische Universität München (1986).
- 10 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham/England (1974), Tab. 2.2B.
- 11 D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham/England (1974), Tab. 2.3.1.
- 12 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).
- 13 B.A. Frenz: *The Enraf-Nonius CAD4 SDP SYSTEM*, *Computing in Crystallography*, S. 64–71, Delft University Press, Delft/Holland 1978.
- 14 C.K. Johnson: ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA) 1965.
- 15 P. Kiprof, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1988.
- 16 R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 933.
- 17 D.L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982 S. 47 ff.
- 18 P. Schuster, G. Zundel und C. Sandorey, *The Hydrogen Bond*, Vol. II, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1976.
- 19 J.M. Wallis und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8207, zit. Lit.
- 20 W.A. Herrmann, I. Schweizer, P.S. Skell, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer und B. Nuber, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2423.
- 21 J.M. Mayer, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3899.
- 22 W.P. Griffith: Osmium, in G. Wilkinson et al., (Hrsgb.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4, S. 519 ff., Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sidney, Tokyo, Toronto 1987.
- 23 P 3902357.5 der HOECHST Aktiengesellschaft (Erf. W.A. Herrmann, D.W. Marz, G. Weichselbaumer, J.G. Kuchler, W. Wagner und R. Fischer).
- 24 R.A. Fischer, H.-J. Kneuper und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 365.
- 25 W.P. Fehlhammer, K. Öfele und W.A. Herrmann: *Metallorganische Komplexverbindungen*, in: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsgb.), 3. Auflage, Band III, S. 1799 ff., Enke-Verlag, Stuttgart 1981.
- 26 Vgl. Ref. [25], S. 1869.