

Journal of Organometallic Chemistry, 395 (1990) 55–67
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 20860

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

LXXX *. Zur Kenntnis der "Metallsäure" Methyltrioxorhenium(VII): Addition anionischer und neutraler Basen. Kristallstruktur eines 2,2'-Bipyridinium-perrhenats

Wolfgang A. Herrmann *, Josef G. Kuchler, Paul Kiprof und Jürgen Riede

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

(Eingegangen den 27. Februar 1990)

Abstract

Methyltrioxorhenium(VII) (1) reacts cleanly as a typical 14e metallo-acid with nucleophilic anions X^- , e.g. chloride and bromide, to yield hexa- or pentacoordinated anions formulated as $[CH_3ReO_3X_2]^{2-}$ and $[CH_3ReO_3X]^-$, that can be isolated as tetraalkylammonium (2a,b) and bis(triphenylphosphane)immonium salts (3). It seems obvious that the size of the cationic counterion has some influence on the coordination number of the metal in the adduct thus formed.

A 1/1-addition product, 4, is formed from the reaction of the "metallo-acid" 1 with 4,4'-di(t-butyl)-2,2'-bipyridine. 4 is very soluble in common organic solvents and undergoes hydrolytic decomposition to [4,4'-di(t-butyl)-2,2'-bipyridinium]perrhenate (5) with concomitant elimination of methane. This ionic compound has a crystal structure consisting of discrete ions, with the perrhenate embedded in layers formed by bipyridinium cations (single crystal X-ray diffraction).

Zusammenfassung

Als 14e-System und typische "Metallsäure" reagiert Methyltrioxorhenium(VII) (1) glatt mit nucleophilen Anionen wie Chlorid und Bromid unter Bildung hexa- und pentakoordinierter Komplexanionen der Formeln $[CH_3ReO_3X_2]^{2-}$ bzw. $[CH_3ReO_3X]^-$, die als Tetraalkylammonium- (2a,b) und Bis(triphenylphosphan)immonium-Salze (3) isoliert werden. Größe und Gestalt des Gegenkations haben

* LXXIX. Mitteilung siehe Ref. [1].

offensichtlich Einfluß auf die Koordinationszahl des Metalls im so gebildeten Komplexaddukt.

Mit 4,4'-Di(t-butyl)-2,2'-bipyridin bildet die "Metallsäure" **1** den in organischen Solventien sehr gut löslichen 1/1-Komplex **4**, der mit Wasser unter Methan-Freisetzung in [4,4'-Di(t-butyl)-2,2'-bipyridinium]perrhenat (**5**) zerfällt. Dieses Komplexsalz besteht strukturchemisch aus diskreten Ionen dergestalt, daß die Bipyridinium-Kationen eine Stapelstruktur bilden, in welche die $[\text{ReO}_4]$ -Anionen eingelagert sind (Einkristall-Röntgenstrukturanalyse).

Einführung und Zielsetzung

Der π -Aromaten-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ ($\text{Me} = \text{CH}_3$) ist edelgaskonfiguriert, repräsentiert also ein 18e-System [2]. Dagegen ist Methyltrioxorhenium(VII) (**1**) bei gleicher formaler Betrachtungsweise ein 14e-System, das in katalytischen Olefin-Reaktionen — Methathese und Oxidation — ausgezeichnete Dienste leistet [3]. Wie das aus der Literatur gut bekannte Chlorid ClReO_3 sollte es eine ausgeprägte Lewis-Acidität aufweisen, zumal einer Koordination basischer Liganden sterische Hindernisse nicht entgegenstehen [2,4]. Diese Voraussage bestätigt sich in der Existenz von Komplexen der Formeln $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot \text{L}$ und $\text{CH}_3\text{ReO}_3 \cdot 2\text{L}$ mit ein- oder zweizähligen Amin-Liganden L [2b,4]. Fraglich blieb allerdings die Koordinationsfähigkeit von Halogenid-Ionen. Über Halogenid-Komplexe der Titelverbindung **1** berichtet die vorliegende Veröffentlichung ebenso wie über ein Addukt des 4,4'-Di(t-butyl)-2,2'-bipyridins und die Hydrolyse dieses Komplexes zu einem strukturchemisch interessanten Perrhenat.

Resultate

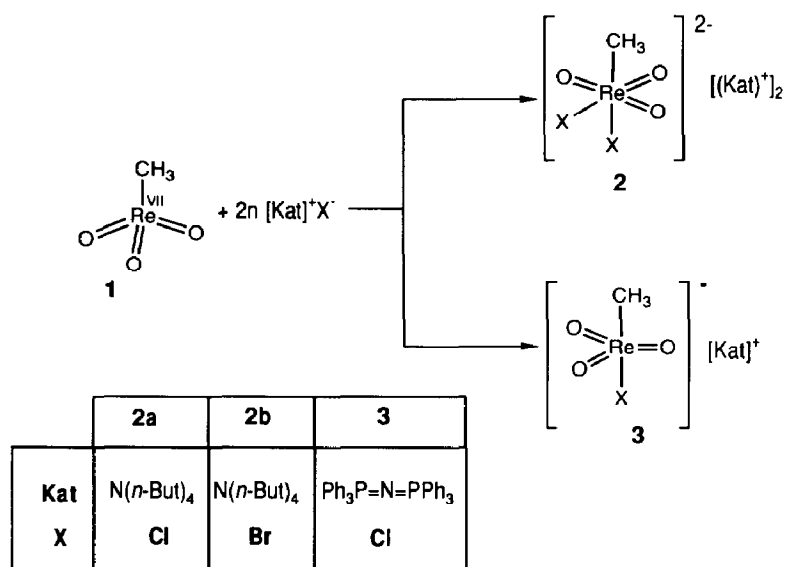
Komplexe des Chloro-Komplexes ClReO_3 mit Chlorid-Ionen sind bekannt [5–7]. Weniger stark oxidierend, zeigt der isovalenzelektronische Titelkomplex CH_3ReO_3 **1** trotz der abgeschwächten Lewis-Acidität ein ähnliches Reaktionsverhalten.

(1) Anionische Chloro- und Bromo-Komplexe

Nach Schema 1 bilden sich die Komplexsalze **2a,b** und **3** in Minutenfrist, wenn man die Titelverbindung **1** in Diethylether-Lösung bei Raumtemperatur mit der doppelten molaren Menge des entsprechenden Salzes umsetzt. Die Produkte werden als luftbeständige, gelbe bis orangefarbene Kristalle erhalten. Sie lösen sich nicht in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Pentan und n-Hexan; auch in Diethylether sind sie unlöslich. Gute Löslichkeit ist für die Tetraalkylammonium-Salze in Benzol und Toluol zu beobachten, während sich das PPN-Salz **3** * erst in Methylenchlorid löst. In Benzol und Toluol können die Komplexe auch längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden.

Das Vorliegen von Komplexsalzen zeigt sich an der elektrischen Leitfähigkeit. Sie beträgt für **2b** in Aceton $X_{\text{aq}} = 158 \text{ Scm}^2/\text{mol}$ (20°C , $5 \times 10^{-4} \text{ M}$; zum Vergleich: $X_{\text{aq}} [\text{KCl, in Wasser}] = 138 \text{ Scm}^2/\text{mol}$).

* PPN = Bis(triphenylphosphan)immonium, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$.

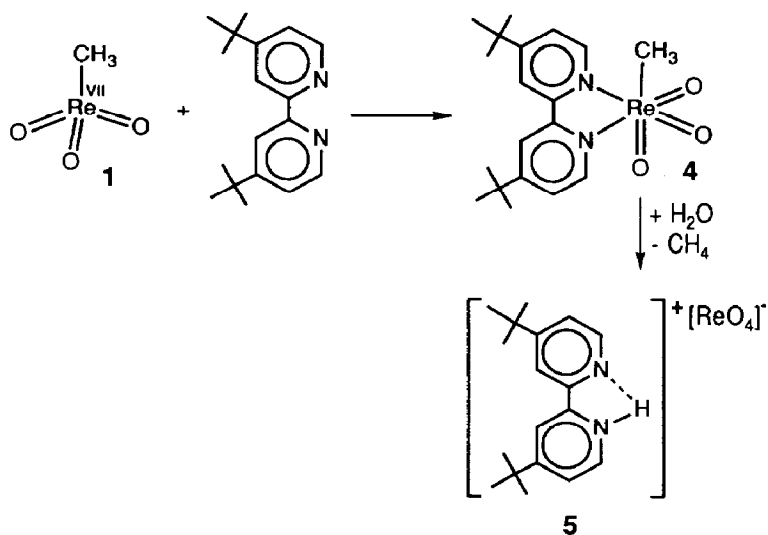


Schema 1. Halogenid-Addition an Methyltrioxorhenium(VII); Kat = Kation, Ph = Phenyl, But = Butyl, $n = \frac{1}{2}$ (3) oder 1 (2).

Koordinationszahl und Komplexstabilität werden im allgemeinen durch Volumen, Gestalt und Ladung des Kations beeinflusst. Dieses Phänomen trifft man auch bei den hier beschriebenen Reaktionen an. Das sehr voluminöse Tetra(*n*-butyl)ammonium-Kation stabilisiert die hexakoordinierten Komplexe **2a,b**, die als gelbe Pulver quantitativ aus Diethylether ausfallen. Diese Komplexe sind als Feststoffe unempfindlich gegen Sauerstoff. Lösungen in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Toluol und Benzol können einige Tage unzersetzt aufbewahrt werden. In halogenierten Kohlenwasserstoffen und stark koordinierenden Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran und Aceton tritt hingegen rasche Zersetzung unter Entfärbung der gelben Lösungen ein. Werden die Umsetzungen nach Schema 1 anstelle von Diethylether in Tetrahydrofuran durchgeführt, so findet keine Reaktion statt. Die Nucleophilie des Lösungsmittels scheint also größer zu sein als die der Halogenid-Ionen, so daß die freien Koordinationsstellen für letztere nicht verfügbar sind.

Wird anstelle des Tetra(*n*-butyl)ammonium-Kations das kompaktere PPN-Kation mit **1** umgesetzt, so bildet sich ein Komplexanion der Formel $[\text{CH}_3\text{ReO}_3\text{X}]^-$ mit pentakoordiniertem Rhenium. Aus Gründen der Löslichkeit wird bei der Synthese von **3** anstelle von Diethylether besser Methylenchlorid als Lösungsmittel verwendet und das Produkt dann durch Zugabe von Diethylether ausgefällt. **3** ist ebenfalls temperaturbeständig und zeigt gleiches Lösungsverhalten wie **2a,b**. Enthalten Ether-Lösungen Feuchtigkeit, so entsteht als Zersetzungsprodukt das Salz $[\text{PPN}][\text{ReO}_4]$ (**5**, vgl. Schema 2) in farblosen Kristallen, die noch Diethylether enthalten. Beim Auflösen von **3** in Wasser ist ebenfalls Entfärbung der zunächst gelben Lösung zu beobachten, und das IR-Spektrum der daraus gewonnenen farblosen Verbindung ist identisch mit dem von $[\text{PPN}][\text{ReO}_4]$.

Die Bildung stabiler Addukte scheint bei Methyltrioxorhenium(VII) auf relativ wenige Basen beschränkt zu sein. Sofern sterisch nicht zu anspruchsvoll, bilden Amin-Basen die stabilsten Addukte, während anionische Basen wie Halogenide



Schema 2

schon deutlich unbeständigere Komplexe bilden. Chlorid- und Bromid-Ionen ergeben Komplexe vergleichbarer Stabilität, während mit Fluoriden isolierbare Verbindungen nicht entstehen und Iodide erst gar nicht reagieren. Umsetzungen mit Salzen der Tetrafluoroborsäure, Trifluoressigsäure, Essigsäure und Schwefelsäure ergeben mit **1** ebensowenig isolierbare Komplexe. Selbst gegen das chelatisierende Anion Oxalat verhält sich **1** inert. Die Anionen wurden auch in Form ihrer Säuren eingesetzt, so daß auf diese Weise auch gezeigt werden konnte, daß **1** gegen Protonen stabil ist.

(2) *Kristallstruktur des Komplexsalzes $[(C_6H_5)_3P=N=P(C_6H_5)_3][CH_3ReO_3Cl]$*

Das Komplexsalz **3** kristallisiert bei $-30^\circ C$ aus Lösungen von Methylchlorid/Diethylether in gelborangen, dünnen Quadern, die der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ angehören (Int. Tab. 14; unkonventionelle Aufstellung). Die Quader enthalten pro Formeleinheit 2 Mol Methylchlorid, weshalb die Messung bei $-50^\circ C$ durchgeführt werden mußte. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 aufgelistet*.

Infolge der Koordination des Chlorids an das Rhenium werden die Sauerstoffatome in die äquatorialen Positionen einer trigonal-bipyramidalen Geometrie gedrückt (Fig. 1). Sie nehmen zueinander nahezu 120° -Winkel ein, sind also nur geringfügig aus der gemeinsamen Ebene mit Rhenium in Richtung auf den Chloro-Liganden ausgelenkt. Die Re–O-Bindungsabstände sind mit 170.2(5), 167.1(6) und 171.8(5) pm im gewohnten Bereich für Rhenium–Sauerstoff-Doppelbindungen [2c,e].

Der Chloro-Ligand nimmt die *trans*-Position zur apikalen Methylgruppe ein. Sein Abstand zum Rheniumatom ist sehr groß: 262.8(2) pm. "Normale" Abstände Cl–Re werden nach Tab. 2 zu ca. 235 pm gefunden [8–18]. Nur beim

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54632, der Autoren und Zeitschriftentzitat angefordert werden.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) von [Bis(triphenylphosphan)immonium][(chloro)-methyltrioxorhenat(VII)] (3)

<i>Bindungsabstände</i>			
Re–C	212.8(9)	P1–N	157.7(5)
Re–O1	170.2(5)	P2–N	158.9(5)
Re–O2	167.1(6)		
Re–O3	171.8(5)		
Re–Cl	262.9(2)		
<i>Bindungswinkel</i>			
O1–Re–C	91.9(3)	O2–Re–C	95.2(4)
O3–Re–C	94.0(3)	O1–Re–O2	119.1(3)
O1–Re–O3	119.5(3)	O2–Re–O3	120.1(3)
O1–Re–Cl	87.2(2)	O2–Re–Cl	85.5(2)
O3–Re–Cl	86.1(2)	C–Re–Cl	179.1(3)
P1–N–P2	135.0(3)		

Tabelle 2

Re–Cl-Bindungsabstände literaturbekannter Verbindungen (terminal gebundenes Chloratom: Cl_{term}, verbrückendes Chloratom: Cl_{verbr}; Me = CH₃, Et = CH₂CH₃, Ph = C₆H₅, Cp* = η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl)

Verbindung	Re–Cl _{term} (pm)	Re–Cl _{verbr} (pm)	[Lit.]
Re ₂ Cl ₁₀	222.3(14)	245.4(11)	[8]
Re ₂ Cl ₆ (PEt ₃) ₂ , Re ₂ Cl ₆ (PPhEt ₂) ₃	235(1)		[9–11]
K ₂ [Re ₂ Cl ₈]	229(3)		[12]
Cs ₃ [Re ₂ Cl ₁₀ O]	234.9(4)		[13]
Cs ₃ [Re ₃ Cl ₁₂]	236	241	[14]
{ReCl ₃ } _∞	229(6)	266(5)	[15]
[AsPh ₄][Re ₃ Cl ₁₁]	230(3)	247(6)	[16]
Cp*ReCl ₄ ·PMe ₃	240.6(4)		[17]
Cp*ReOCl ₂	234.8(2)		[18]

“Rheniumtrichlorid” {ReCl₃}_∞ ist der Abstand der verbrückenden Chloratome mit 266 pm ähnlich groß [15]. Der Analogkomplex [P(C₆H₅)₄][OsO₄Cl] weist mit 276.0(2) pm einen noch größeren Abstand auf [5]. Hierin äußert sich eine vergleichsweise “lockere” Koordination des Chloratoms an das Rhenium bzw. Osmium. Sie erklärt auch, warum koordinierende Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran, Diethylether, etc. das Chloratom aus der Koordinationssphäre des Metalls verdrängen (Zersetzung).

Der stark aufgeweitete Re–Cl-Abstand und die *trans*-Koordination des Chlorids zur Methylgruppe weisen durchaus Parallelen zu den Amin-Addukten von Methyltrioxorhenium(VII) auf. Auch bei diesen Verbindungen sind nämlich die Re–N-Abstände bei ca. 250 pm [3a,3e,19] weit länger als “normale” kovalente Re–N-Bindungen (ca. 210 pm) *.

* Eine zusammenfassende Darstellung von Re–N-Bindungen aufgrund einer aktuellen Literaturrecherche findet sich in Ref. [19].

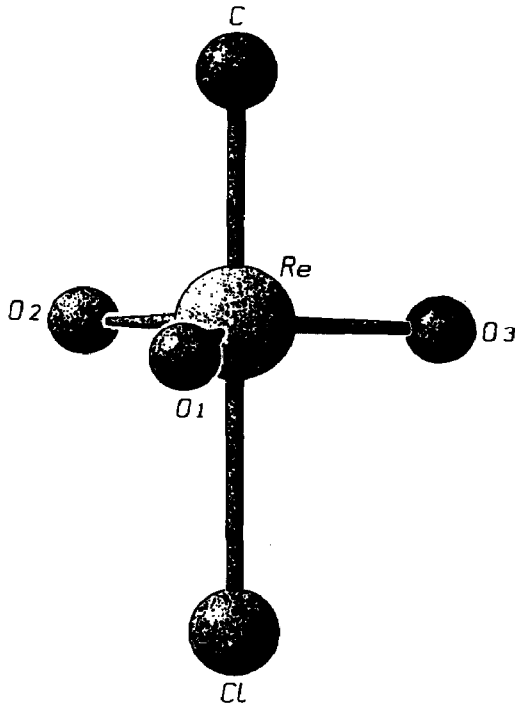


Fig. 1. SCHAKAL-Darstellung der Struktur des Anions $[\text{CH}_3\text{ReO}_3\text{Cl}]^-$ des Komplexsalzes **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

Interessant ist auch der P–N–P-Winkel des Kations von $135.0(3)^\circ$ (Fig. 2). Die Abwinklung aus der erwarteten Linearität auf 135° erinnert an die strukturelle Flexibilität dieses Kations, weshalb es sich sehr gut zur Kristallisation vieler Komplexsalze eignet.

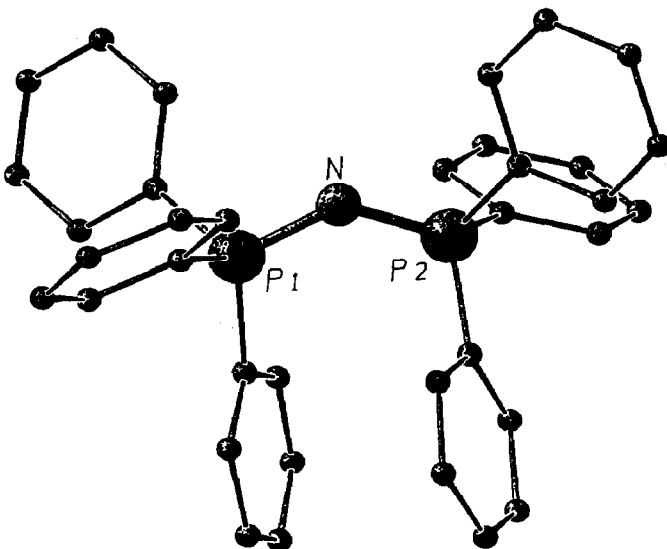


Fig. 2. SCHAKAL-Darstellung der Kationen des Komplexsalzes **3** (ohne Wasserstoffatome).

Der Re–C-Abstand ist mit 212.8(9) pm im “normalen” Bereich von Re–C-Einfachbindungen [20]. Die Koordination der Anionbase wirkt sich also auf die Re–C-Bindung wie bei den Addukten der Amin-Basen bindungsverlängernd aus (ca. 6 pm).

(3) Komplex mit 4,4′-Di(t-butyl)-2,2′-bipyridin

2,2′-Bipyridin bildet mit CH_3ReO_3 einen sehr beständigen Chelatkomplex von vorteilhaft reduzierter Reaktivität [2b,4a]. Dieser Komplex ist allerdings in den meisten organischen Solventien schwerlöslich. Wir haben deshalb auf das substituierte, seit kurzem leicht zugängliche Derivat 4,4′-Di(t-butyl)-2,2′-bipyridin [21] zurückgegriffen und nach Schema 2 den Komplex **4** dargestellt. Er entsteht zunächst in einer “gelben Form”, die sich aber rasch und quantitativ in die “violette Form” umwandelt (vgl. Ref. [4a]), die das *fac*-Isomer darstellt.

4 ist wesentlich weniger wasserstabil als der Komplex $\text{CH}_3\text{ReO}_3(\text{bipy})$. Wird **4** mit Wasser behandelt, so bildet sich langsam unter Methan-Abspaltung das in farblosen Nadeln kristallisierende, strukturell interessante [4,4′-Di(t-butyl)-2,2′-bipyridinium]-perrhenat (**5**).

(4) Kristall- und Molekülstruktur des Perrhenats

Ein Einkristall des Perrhenats **5** wurde bei Raumtemperatur durch Röntgenbeugung untersucht. Ausgewählte Bindungsparameter finden sich in Tab. 3.

Die Kristallstruktur des Perrhenats **5** setzt sich aus einer Stapelpackung der Bipyridinium-Kationen zusammen, die in *z*-Richtung versetzt von der kristallographischen 2_1 -Schraubenachse erzeugt wird. In diese ungewöhnliche Stapelpackung sind zusätzlich die Anionen eingebettet (Fig. 3). Das ringsubstituierte Bipyridin ist unsymmetrisch, also nur am Stickstoffatom N(2) protoniert und bildet über dieses Proton eine Wasserstoffbrücke zum Sauerstoffatom O(1) des Perrhenats (Fig. 4). Das Brücken-Wasserstoffatom H(1) konnte — wie die meisten Phenylwasser-

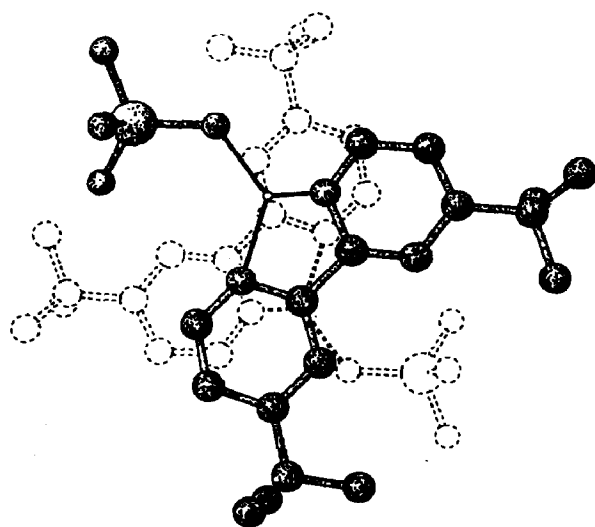


Fig. 3. Kristallstruktur (SCHAKAL) des Perrhenats **5**: Stapelpackung der Bipyridinium-Kationen in Blickrichtung entlang *z*-Achse (die untere Einheit ist punktiert dargestellt).

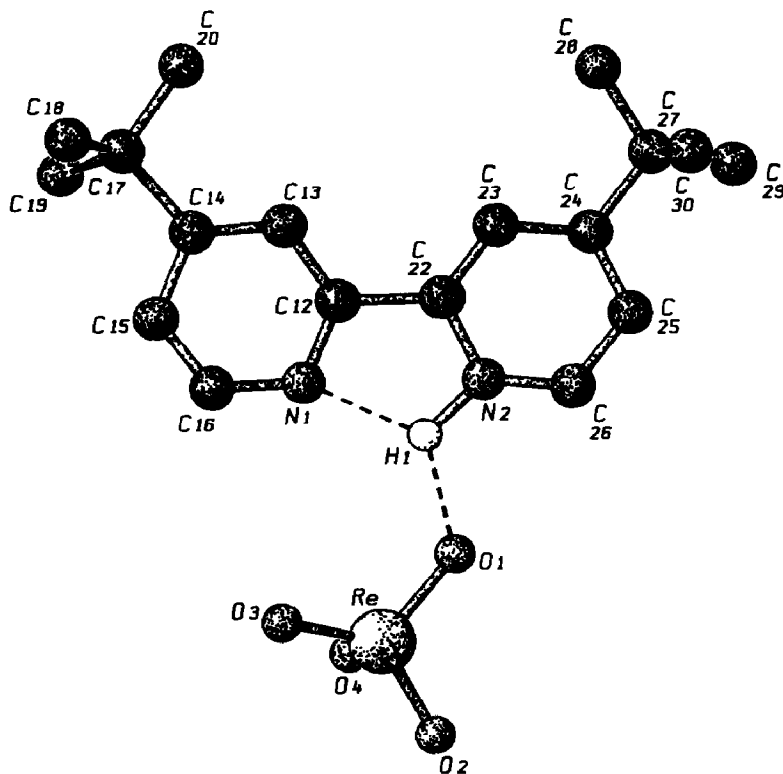


Fig. 4. SCHAKAL-Darstellung des Komplexsalzes 3 im Kristall (vgl. Text).

stoffatome auch — lokalisiert werden, so daß die Formulierung einer Wasserstoffbrücke nicht nur auf dem geringen intermolekularen Abstand der beiden Atome $O(1) \cdots N(2)$ basiert (269.5(6) pm). Des weiteren besteht auch eine Wasserstoffbrücke zwischen $N(1)$ und $H(1)$, so daß hier der Fall einer Wasserstoffbrücke zwischen drei Atomen vorliegt.

Die Grundstruktur, bestehend aus den aromatischen Ringen und der Einheit $H(1)-O(1)-Re$, erfüllt die Symmetrie der zentrischen Raumgruppe $Pnma$ in der Aufstellung $a, -c, b$ recht gut, wobei sie dann mit halber Besetzungszahl auf der kristallographischen Spiegelebene in $y = \frac{1}{4}$ zu liegen kommt. Die Spiegelsymmetrie wird jedoch durch die beiden *t*-Butyl-Gruppen und die restlichen drei Sauerstoffatome des Anions gebrochen, so daß insgesamt die azentrische Raumgruppe $Pna2_1$ resultiert.

Gleichwohl ist die Strukturaufklärung in der zentrischen Raumgruppe versucht worden, führte aber zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die Perrhenat-Sauerstoffatome und die Methylgruppen sind dabei nur schwer zu lokalisieren und zu verfeinern. Die Verfeinerung in der zentrischen Aufstellung erbrachte R -Werte von $R = 0.053$ und $R_w = 0.057$ verglichen mit 0.039 bzw. 0.031 in der azentrischen Aufstellung, so daß die Annahme einer azentrischen Raumgruppe gerechtfertigt ist.

Ferner spricht die Reflexstatistik für die azentrische Raumgruppe, auch wenn die weitaus meiste Streukraft in der Nähe oder auf der Pseudo-Spiegelebene (= Ringelebene) versammelt ist.

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von [4,4'-Di(t-butyl)-2,2'-bipyridinium]-perrhenat (5)

<i>Bindungsabstände</i>			
Re-O1	170.5(3)	N2-H1	119
Re-O2	163.0(4)	O1-H1	185
Re-O3	157.6(4)	N1-H1	192
Re-O4	178.1(5)		
<i>Bindungswinkel</i>			
O1-Re-O2	112.6(2)	O1-Re-O3	113.7(4)
O1-Re-O4	105.6(6)		

Schlußfolgerung

Methyltrioxorhenium(VII) wird von nucleophilen Anionen — hier Chlorid und Bromid — angegriffen und bildet dabei penta- oder hexakoordinierte Anionen, die mit geeigneten Gegenionen stabilisierbar sind. Diese einfache Methode verspricht einen Zugang zu Komplexen von Oxometallaten, mithin zum Aufbau heterodinuclearer Komplexe der Oxo-Reihe.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten sind in trockener Inertgasatmosphäre unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel durchzuführen. Der Titelkomplex **1** wird nach der ausführlichen Vorschrift in Ref. [4a] hergestellt und sublimativ gereinigt. Die Darstellung des substituierten 2,2'-Bipyridins (Arbeitsvorschrift 4) erfolgte nach Ref. [21]. Im übrigen wird bezüglich Arbeitstechnik und Spektrenaufnahme auf vorangegangene Publikationen dieser Reihe verwiesen. Alle Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts ausgeführt.

(1) [Bis{(tetra(n-butyl)ammonium)}][(dibromo)methyltrioxorhenat(VII)] (**2b**)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.40 mmol) **1** in 20 ml Diethylether gibt man bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren die doppelte molare Menge an Tetra(n-butyl)ammoniumbromid (258 mg; 0.80 mmol). Bei der Zugabe fällt sofort ein gelber Niederschlag aus. Nach 10 min Reaktionszeit läßt man den Niederschlag sich absetzen und dekantiert das Lösungsmittel ab. Man wäscht den Rückstand mehrmals mit jeweils 10 ml Diethylether und trocknet den gelben Feststoff im Ölpumpenvakuum. Ausbeute 355 mg (100%). Das gelbe Pulver ist luftstabil, kann in Lösung aber nur in Toluol oder Benzol längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. In Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Aceton oder Methylenchlorid kommt es innerhalb weniger Minuten zu Zersetzung; solche Lösungen sind dann farblos. Die Zersetzungsprodukte konnten bisher nicht eindeutig identifiziert werden.

Elementaranalyse. Gef.: C, 44.65; H, 8.16; N, 3.15; Br, 18.17; O, 5.09. C₃₃H₇₅Br₂N₂O₃Re (893.98) ber.: C, 44.34; H, 8.46; N, 3.13; Br, 17.88; O, 5.37%.

(2) [Bis{(tetra(n-butyl)ammonium)}][(dichloro)methyltrioxorhenat(VII)] (**2a**)

Zu einer Lösung von 90 mg (0.36 mmol) **1** in 10 ml Diethylether gibt man bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren 200 mg (0.72 mmol) Tetra(n-

butyl)ammoniumchlorid. (Es ist darauf zu achten, daß nur sehr sauberes, trockenes Tetra(n-butyl)ammoniumchlorid verwendet wird!) Sofort fällt ein gelber Niederschlag aus. Die Aufarbeitung von **2a** erfolgt wie beim Bromo-Komplex **2b**. Ausb. 290 mg (100%).

Elementaranalyse. Gef.: C, 49.08; H, 9.34; N, 3.48; Cl, 8.80. $C_{33}H_{75}Cl_2N_2O_3Re$ (805.06) ber.: C, 49.23; H, 9.38; N, 3.48; Cl, 8.81%.

(3) [Bis(triphenylphosphan)immonium]][(chloro)methyltrioxorhenat(VII)] (3)

Zu einer Suspension von 80 mg (0.14 mmol) [PPN]Cl in 10 ml Diethylether gibt man bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren 40 mg (0.16 mmol) **1**. Sofort färbt sich der Niederschlag gelborange. Man läßt noch 1 h bei Raumtemperatur rühren und dekantiert dann das Lösungsmittel ab. Der orangefarbene Feststoff wird in Methylenchlorid aufgenommen und unter ständigem Rühren durch langsames Zugabe von ca. 10 ml Diethylether ausgefällt. Auf diese Weise werden 100 mg (90%) als orangefarbenes Kristallpulver erhalten. Das Produkt kann aus Methylenchlorid/Diethylether bei $-30^\circ C$ umkristallisiert werden. Dabei bilden sich Kri-

Tabelle 4

Kristallographische Daten von [Bis(triphenylphosphan)immonium]][(chloro)methyltrioxorhenat(VII)] (3)

(a) Kristall-Parameter	
Empirische Formel	$C_{37}H_{33}ClNO_3P_2Re \cdot 2CH_2Cl_2$
Formelgewicht (a.m.u.)	993.1
Kristall-Farbe	gelbe Quader
Kristall-Dimension (mm)	$0.20 \times 0.30 \times 0.60$
Temperatur ($^\circ C$)	-50 ± 3
Auslöschungen	$h0l \quad h + l = 2n + 1$ $0k0 \quad k = 2n + 1$
Raumgruppe	monoklin $P2_1/n$ (Int. Tab. Nr. 14) unkonventionelle Aufstellung
a (pm)	1522.7(3)
b (pm)	1176.3(2)
c (pm)	2333.7(4)
β ($^\circ$)	103.77(1)
V (pm ³)	4059
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1.625 ($Z = 4$)
(b) Meßparameter	
Scan-Geschwindigkeit ($^\circ/min$)	0.7–29.3
Scan-Breite ($^\circ$)	0.9
max. 2θ ($^\circ$)	50
gemessene Reflexe	7816; $h(0/18), k(0/13), l(-27/27)$
unabhängige Reflexe	7449
zur Verfeinerung benutzt	5639 mit $I > 3.0\sigma(I)$
(c) Verfeinerung	
Wasserstoffatome	nicht gefunden, berechnet
verfeinerte Parameter	466
R^a	0.055
R_w^b	0.042
Restelektronendichte (e/Å ³)	1.70 neben dem Schweratom Re
Absorptionskorrektur μ (cm ⁻¹)	empirisch, 32.7

^a $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$. ^b $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$.

stalle, die stark zur Zwillingsbildung neigen und noch 0.5 Mol Diethylether pro Formeleinheit enthalten.

Elementaranalyse. Gef.: C, 54.57; H, 4.44; Cl, 4.03; N, 1.58; P, 8.03. für $C_{39}H_{38}ClNO_{3.5}P_2Re$ (864.34) ber.: C, 54.19; H, 4.43; Cl, 4.10; N, 1.62; P, 7.63%.

Spektroskopische Daten. 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 28 °C): $\delta = 1.74$ [CH_3 ; 3H, s]; $\delta = 7.65$ –7.69 und $\delta = 7.45$ –7.52 [C_6H_5 ; insges. 30H, 2 · m]. IR (KBr; $\nu(Re=O)$, cm^{-1}): 913 sst.

(4) [4,4'-Di(t-butyl)-2,2'-bipyridin]methyltrioxorhenium(VII) (4)

Die Synthese erfolgt analog zur Darstellung des 2,2'-Bipyridin-Komplexes [4a]. Ansatz: 100 mg (0.4 mmol) 1 und 107 mg (0.4 mmol) 4,4'-Di(t-butyl)-2,2'-bipyridin. Ausbeute 190 mg (92%), violette Kristalle. Der Komplex ist in Methylenchlorid und Tetrahydrofuran sehr gut, in Toluol schlecht und in Diethylether nicht löslich.

Elementaranalyse. Gef.: C, 43.93; H, 5.25; N, 5.32; Re, 36.00. $C_{19}H_{25}N_2O_3Re$ (517.63) ber.: C, 44.09; H, 5.26; N, 5.41; Re, 35.97%.

Spektroskopische Daten. IR (KBr; $\nu(Re=O)$, cm^{-1}): 939 sst, 915 sst, 851 sst. 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 100 MHz, 28 °C): $\delta = 1.16$ [s, 3H]; 1.45 [s, 9H], 1.46 [s, 9H],

Tabelle 5

Kristallographische Daten des Perrhenats 5

(a) Kristall-Parameter	
Empirische Formel	$C_{18}H_{25}N_2O_4Re$
Formelgewicht (a.m.u.)	519.6
Temperatur (°C)	23 ± 3
Auslöschung	$0k \quad k+l=2n+1$ $h0l \quad h=2n+1$
Raumgruppe	orthorhombisch $Pna2_1$ (Int. Tab. Nr. 33)
<i>a</i> (pm)	1464.5(2)
<i>b</i> (pm)	1957.4(3)
<i>c</i> (pm)	693.1(3)
<i>V</i> (pm ³)	1987
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1.737 ($Z = 4$)
(b) Meßparameter	
Scan-Zeit (sec)	max. 60 s
Scan-Breite (°)	$1.10 + 0.3tg\theta$
max. 2θ (°)	50
gemessene Reflexe	3757; $h(0/17)$, $k(0/23)$, $l(-8/8)$
unabhängige Reflexe	3147
zur Verfeinerung benutzt	2921 mit $I > 1.0\sigma(I)$
(c) Verfeinerung	
Wasserstoffatome	11 gefunden (darunter die H-Brücke), 14 berechnet; nicht verfeinert
verfeinerte Parameter	225
R^a	0.041
R_w^b	0.033
Goodness of fit ^c	3.998
Restelektronendichte ($e/\text{Å}^3$)	1.19 neben dem Schweratom Re
Absorptionskorrektur μ (cm ⁻¹)	empirisch, 62.25

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

7.60 [dd, $^4J(\text{H,H}) = 1.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 5.8 \text{ Hz}$, 2H], 8.26 [d, $^4J(\text{H,H}) = 1.3 \text{ Hz}$, 2H], 8.89 [d, $^3J(\text{H,H}) = 5.8 \text{ Hz}$, 2H].

Das Hydrolyseprodukt [*4,4'-Di(t-butyl)-2,2'-bipyridinium*]-perrhenat (**5**) entsteht durch Behandlung von **4** mit Wasser in Diethylether-Lösung.

(5) Kristallstrukturanalysen

Die Einkristallstrukturanalysen der Komplexverbindungen **3** und **5** wurden in der üblichen Weise im strukturchemischen Laboratorium des Instituts angefertigt, vgl. Tab. 4 und 5. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-II mit den Rechnerkonfigurationen VAX 11/730 und VAX 8200 [22–31].

Dank

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch die DEGUSSA AG und die Deutsche Forschungsgemeinschaft. Hierfür danken wir an dieser Stelle.

Literatur

- 1 E. Herdtweck, P. Kiprof, W.A. Herrmann, J.G. Kuchler und I. Degnan, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 2 Zusammenfassungen: (a) W.A. Herrmann, Angew. Chem., 100 (1988) 1296; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1297; (b) W.A. Herrmann, J. Organomet. Chem., 382 (1990) 1; (c) W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, Polyhedron, 6 (1987) 1165; (d) W.A. Herrmann, J. Organomet. Chem., 308 (1986) 111; (e) J.G. Kuchler, Dissertation, Technische Universität München, 1990.
- 3 (a) Dtsch. Pat.-Anm. P. 3902357.5 der HOECHST AG v. 27.1. 1989 (Erf. W.A. Herrmann, D. Marz, G. Weichselbaumer, J.G. Kuchler, W. Wagner und R. Fischer); (b) Dtsch. Pat.-Anm. P 3841733.2 der HOECHST AG v. 10.12.1988 (Erf. W.A. Herrmann, W. Wagner und U. Volkhardt).
- 4 (a) W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck und P. Kiprof, J. Organomet. Chem., 372 (1989) 351; (b) J. Takacs, P. Kiprof, M. Cook, J.G. Kuchler und W.A. Herrmann, Organometallics, im Druck; (c) W.A. Herrmann, G. Weichselbaumer und E. Herdtweck, J. Organomet. Chem., 372 (1989) 371.
- 5 R. Weber, K. Dehnicke, U. Müller und D. Fenske, Z. Anorg. Allg. Chem., 516 (1984) 214.
- 6 V. Gerlach und C. Ringel, Z. Anorg. Allg. Chem., 408 (1974) 180.
- 7 T. Lis, Acta Crystallogr. (Kopenhagen) C, 39 (1983) 961.
- 8 K. Mucker, G.S. Smith und Q. Johnson, Acta Crystallogr. B, 24 (1968) 874.
- 9 M.J. Bennett, F.A. Cotton und B.M. Foxmann, J. Am. Chem. Soc., 89 (1968) 2135.
- 10 F.A. Cotton und J.T. Mague, Inorg. Chem., 3 (1964) 1094.
- 11 F.A. Cotton und B.M. Foxman, Inorg. Chem., 7 (1968) 2135.
- 12 F.A. Cotton und C.B. Harris, Inorg. Chem., 4 (1965) 330; idem, ibid., 4 (1965) 334.
- 13 T. Lis und B. Jezowska-Trzebiatowska, Acta Crystallogr. (Kopenhagen) B, 32 (1976) 867.
- 14 J.A. Bertrand, F.A. Cotton und W.A. Dollase, Inorg. Chem., 2 (1963) 1166.
- 15 F.A. Cotton und J.T. Mague, Inorg. Chem., 3 (1964) 1402.
- 16 B.R. Penfold und W.T. Robinson, Inorg. Chem., 5 (1966) 1758.
- 17 W.A. Herrmann, E. Voss, U. Küsthardt und E. Herdtweck, J. Organomet. Chem., 294 (1985) C37.
- 18 W.A. Herrmann, U. Küsthardt, M. Flöel, J. Kulpe, E. Herdtweck und E. Voss, J. Organomet. Chem., 314 (1986) 151.
- 19 W.A. Herrmann, D.W. Marz und E. Herdtweck, J. Organomet. Chem., 394 (1990) 285.
- 20 K. Rypdal, W.A. Herrmann und J.G. Kuchler, unveröffentlicht.
- 21 T. Ben Hadda und H. LeBozec, Polyhedron, 7 (1988) 575.
- 22 XRAY76-SYSTEM, Programm PARAM, Rechneranpassung von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Technische Universität München (1986).
- 23 D.T. Cromer und J.T. Waber, International Tables of Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974, Tab. 2.2B.

- 24 D.T. Cromer, International Tables of Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974, Tab. 2.3.1.
- 25 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).
- 26 B.A. Frenz: The Enraf Nonius CAD4 SDP SYSTEM, Computing in Crystallography, S. 64–71, Delft University Press, Delft (Holland), 1978.
- 27 E. Keller: SCHAKAL, Ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, 1986/88.
- 28 G.M. Sheldrick: SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination, University Chemical Laboratory, Cambridge, England, 1976.
- 29 G.M. Sheldrick: SHELXS-86, Universität Göttingen, B.R.D., 1986.
- 30 D.T. Cromer, J.D. Mann, Acta Cryst., A, 24 (1968) 3211
- 31 D.T. Cromer, D. Libermann, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1891.