

Journal of Organometallic Chemistry, 413 (1991) 11–25
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21719

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

XCIII *. Methyl- und Ethylrheniumoxide: Präparative und strukturchemische Aspekte **

Wolfgang A. Herrmann *, Carlos C. Romao ¹, Paul Kiprof, Joachim Behm [†], Malcolm R. Cook ^{††} und Marc Taillefer ^{†††}

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

(Eingegangen den 4. Januar 1991)

Abstract

The dinuclear methylrhenium oxides $(\text{CH}_3)_4\text{Re}_2\text{O}_4$ (**3a**) and $(\text{CH}_3)_6\text{Re}_2\text{O}_3$ (**4**) are conveniently synthesized by means of organozinc, -titanium, and -aluminium reagents from the simple precursor compounds Re_2O_7 , CH_3ReO_3 , and $(\text{CH}_3)_3\text{SiOReO}_3$. The two diamagnetic d^1-d^1 systems (Re^{VI}) can be oxidized by means of amine oxides: the novel Re^{VII} -complex $(\text{CH}_3)_4\text{Re}_2\text{O}_5$ as the pyridine adduct **5** thus results from **3a** and pyridine *N*-oxide and has been characterized by an X-ray diffraction study. By way of contrast, the dinuclear structure is split upon treatment of **4** with trimethylamine oxide, with $(\text{CH}_3)_3\text{ReO}_2$ (**6**) thus being formed. The novel ethyl derivative $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Re}_2\text{O}_4$ (**3b**), prepared from Re_2O_7 and diethylzink, has been characterized structurally (X-ray diffraction).

Zusammenfassung

Mit zink-, titan- und aluminiumorganischen Reagenzien lassen sich die zweikernigen Methylrheniumoxide $(\text{CH}_3)_4\text{Re}_2\text{O}_4$ (**3a**) und $(\text{CH}_3)_6\text{Re}_2\text{O}_3$ (**4**) aus den einfachen Vorstufen Re_2O_7 , CH_3ReO_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiOReO}_3$ herstellen. Die beiden diamagnetischen d^1-d^1 -Systeme (Re^{VI}) lassen sich mit Aminoxiden aufoxidieren: Der neue Re^{VII} -Komplex $(\text{CH}_3)_4\text{Re}_2\text{O}_5$ als Pyridin-Addukt **5** entsteht aus **3a** und Pyridin-*N*-oxid und ist durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Hingegen kommt es bei Behandlung von **4** mit Trimethylaminoxid unter Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{ReO}_2$ (**6**) zur Spaltung der Zweikernstruktur. Der neuartige Ethyl-Komplex $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Re}_2\text{O}_4$ (**3b**), hergestellt aus Re_2O_7 und Diethylzink, wurde strukturchemisch charakterisiert (Röntgenbeugung).

* XCII. Mitt. vgl. Ref. 17.

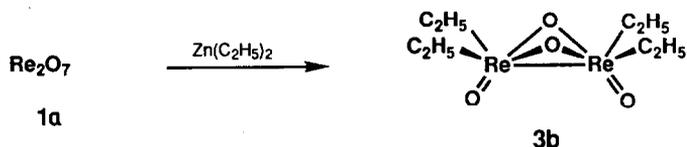
** Professor Peter L. Pauson zur Emeritierung für seine richtungsweisenden Beiträge zur Metallorganischen Chemie gewidmet.

¹ Gastwissenschaftler des Centro De Tecnologia Quimica E Biologica, Ogras, Portugal.

[†] Stipendiat der Hanns-Seidel-Stiftung e.V., München.

^{††} Stipendiat der Royal Society of Chemistry, London.

^{†††} Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung, Bonn.



Schema 2.

thermisch beständige Verbindung, läßt sich aber durch überschüssige Alkylierungsmittel, besonders in der Wärme, in den diesbezüglich resistenteren Komplex **4** umwandeln ($\text{CH}_3/\text{Re} = 3/1$).

Methyltitantris(i-propylat) scheint mit **1a** zwar übersichtlich zu reagieren, doch bereitet die Produktaufarbeitung Probleme (ölige, titanhaltige Nebenprodukte). Wir wählen daher zur Darstellung von **3a** ein dreistufiges Verfahren nach Schema 1: Über das Siloxy-Derivat **1b** gewinnt man zunächst mittels Trimethylaluminium den Komplex **4**, den man ohne Isolierung mit Sauerstoff/Wasser vollständig in die Zielverbindung **3a** umwandelt. Die Gesamtausbeute beträgt für die Sequenz **1a** → → → **3a** knapp über 80%.

3. Tetraethyltetraoxodirhenium(VI)

Das zweikernige Ethyl-Derivat **3b**, ebenfalls eine gelbe, weitgehend luftbeständige Verbindung, läßt sich durch Direktalkylierung von Dirheniumheptaoxid (**1a**) gemäß Schema 2 in 83% Reinausbeute gewinnen. Bei etwas geänderter Arbeitsweise (Zugabe von nur einem halben Mol Zinkalkyl) läßt sich das überraschend beständige einkernige Re^{VII} -Derivat $\text{C}_2\text{H}_5\text{ReO}_3$ isolieren [17]. Überschüssiges Zinkalkyl wirkt also reduzierend. Im übrigen verhält sich **3b** wie die anderen Verbindungen des Formeltyps $\text{R}_4\text{Re}_2\text{O}_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$) [15] sowie die kürzlich publizierte Technetium-Verbindung $(\text{CH}_3)_4\text{Tc}_2\text{O}_4$ [18].

4. Hexamethyltrioxodirhenium(VI)

Der rote, wasserbeständige Komplex **4** ($\text{CH}_3/\text{Re} = 3/1$) ist das Endprodukt der Umsetzung von Re_2O_7 oder Methyltrioxorhenium(VII) mit überschüssigem Dimethylzink. Seine Bildung ist auch bei anderen Molverhältnissen nie ganz vermeidbar, wenn nicht Reaktionstemperaturen $< -30^\circ\text{C}$ eingehalten werden. Umso einfacher ist die Darstellung von **4** durch Umsetzung von **2** mit Dimethylzink in siedendem THF/Diethylether oder von **1b** mit Trimethylaluminium in Diethylether (Schema 1). Durch Säulenchromatographie an silanisierendem Kieselgel mit n-Pentan als Laufmittel erhält man in 48% Reinausbeute den Komplex **4**, den erstmals Wilkinson et al. beschrieben hatten [9].

NMR-Experimente haben gezeigt, daß mit Dimethylzink die Verbindungsreihe **2** → **3a** → **4** gegeben ist. Die Weiteralkylierung **3a** → **4** erfolgt ohne Wechsel der Oxidationsstufe.

5. Tetramethylpentaoxodirhenium(VII) (Pyridin-Addukt)

Nach cyclovoltammetrischen Messungen ist der diamagnetische d^1-d^1 -Komplex **3a** reversibel zum Radikal-Anion $[\mathbf{3a}]^{\cdot-}$ reduzierbar ($E_{1/2} = -0.64\text{ V vs. Ag/AgCl; CH}_3\text{CN}$). Oxidationsprozesse waren hingegen nicht nachweisbar, im Gegensatz zum Neopentyl-Derivat $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2]_4\text{Re}_2\text{O}_4$, für welches eine "ill-defined oxidation wave" [14] beschrieben wird. Während sich diese Verbindung mit Brom zum

Tabelle 1

Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter B (\AA^2) von **3b**

Atom	x	y	z	B^a
Re(1)	0.13593(5)	0.13609(6)	0.17227(3)	2.40(1)
Re(2)	0.26750(4)	0.18230(6)	0.08091(3)	2.19(1)
O(1)	0.2661(7)	0.0781(8)	0.1617(4)	2.8(2)
O(2)	0.1333(7)	0.1547(8)	0.0783(5)	3.5(2)
O(11)	0.1082(7)	0.270(1)	0.2229(5)	3.9(3)
O(21)	0.3149(7)	0.344(1)	0.0775(5)	3.6(2)
C(11)	0.141(1)	-0.035(1)	0.2388(6)	3.0(3)
C(12)	0.216(1)	-0.018(2)	0.2932(7)	4.4(4)
C(13)	-0.003(1)	0.051(1)	0.1558(7)	3.6(4)
C(14)	-0.071(1)	0.145(2)	0.1127(9)	5.3(4)
C(21)	0.248(1)	0.133(1)	-0.0212(6)	2.3(3)
C(22)	0.170(1)	0.217(1)	-0.0569(7)	3.4(4)
C(23)	0.393(1)	0.068(2)	0.0648(7)	3.5(4)
C(24)	0.468(1)	0.067(2)	0.1237(8)	4.2(4)

$$^a B = \frac{4}{3}[B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab \cos \gamma + B_{13}ac \cos \beta + B_{23}bc \cos \alpha].$$

Komplex $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2]_2\text{ReO}_2\text{Br}$ oxidieren läßt [13], reagiert **3a** unter solchen Bedingungen nicht. Weitere Oxidationsversuche lagen daher nahe.

Wird Pyridin-*N*-oxid in geringem Überschuß angewandt, so entsteht das leuchtend orangefarbene Oxidationsprodukt **5** in 79% Ausbeute (Schema 1). Während die formelanaloge, pyridinfreie Neopentyl-Verbindung $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2]_4\text{Re}_2\text{O}_5$ ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen haltbar ist [14], scheint die Stabilität von **5** auf die Gegenwart koordinierender Basen angewiesen zu sein (z.B. Pyridin). THF-Lösungen von **5** sind bei Raumtemperatur orangefarben, werden aber beim Abkühlen braungrün (reversibel). Wir nehmen an, daß der Farbwechsel auf einem Isomeriephänomen beruht.

6. Trimethyldioxorhenium(VII)

Einer oxidativen Spaltung unterliegt der Zweikernkomplex **4** bei Behandlung mit Trimethylamin-*N*-oxid. Nach Schema 1 entsteht der einkernige Komplex Trimethyldioxorhenium(VII) (**6**), den man ursprünglich durch Umsetzung des weniger leicht zugänglichen Komplexes $(\text{CH}_3)_4\text{ReO}$ mit Stickstoffmonoxid erhalten hatte [19]. Die Route **1a** → **1b** → **4** → **6** ergibt 52% Gesamtausbeute.

Strukturchemie *

Die Zweikernkomplexe **3b** und **5** des sechs- bzw. siebenwertigen Rheniums haben wir durch Einkristall-Strukturanalyse charakterisiert, ebenso die Technetium-Verbindung $(\text{CH}_3)_4\text{Tc}_2\text{O}_4$ (**3a'**), die sich mit **3a** als isostrukturell herausstellte. Die Atomkoordinaten finden sich in Tab. 1–2, ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in Tab. 3–4 und kristallographische Daten in Tab. 5.

1. Tetramethyltetraoxodirhenium(VI) (**3a**) und -ditechnetium(VI) (**3a'**)

Die Strukturen der Rhenium- und Technetium-Komplexe **3a** bzw. **3a'** sind isotyp. Angesichts der praktisch identischen Atomradien für Technetium und Rhenium (Tc

* Vgl. den Hinweis in Ref. 35.

Tabelle 2

Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter B (\AA^2) von **5**

Atom	x	y	z	B^a
Re(1)	0.09768(4)	0.09456(2)	0.23687(2)	3.200(7)
Re(2)	0.29155(4)	0.25731(2)	0.09356(2)	3.380(7)
O	0.1774(6)	0.1681(4)	0.1503(3)	3.0(1)
O(11)	0.0113(7)	0.1850(4)	0.2787(4)	4.7(1)
O(12)	0.0540(7)	0.0079(4)	0.3006(4)	5.0(1)
O(21)	0.3416(6)	0.3484(4)	0.0366(4)	5.4(2)
O(22)	0.4779(7)	0.2031(4)	0.1261(5)	5.8(2)
N(31)	0.2296(7)	-0.0282(5)	0.1715(4)	3.4(1)
N(41)	0.0218(7)	0.3234(4)	0.0501(4)	2.7(1)
C(11)	-0.082(1)	0.0510(6)	0.1262(6)	4.3(2)
C(12)	0.351(1)	0.0948(7)	0.3027(6)	5.3(2)
C(21)	0.174(1)	0.1872(6)	-0.0244(6)	4.5(2)
C(22)	0.267(1)	0.3424(6)	0.2018(6)	4.7(2)
C(32)	0.338(1)	-0.0107(6)	0.1202(6)	4.6(2)
C(33)	0.418(1)	-0.0812(7)	0.0848(7)	6.0(2)
C(34)	0.378(1)	-0.1692(6)	0.0991(6)	4.6(2)
C(35)	0.266(1)	-0.1848(6)	0.1513(6)	4.7(2)
C(36)	0.195(1)	-0.1126(6)	0.1844(6)	4.1(2)
C(42)	-0.0112(9)	0.3790(5)	-0.0184(5)	3.2(2)
C(43)	-0.162(1)	0.4201(6)	-0.0474(6)	4.1(2)
C(44)	-0.286(1)	0.4035(6)	-0.0004(6)	3.9(2)
C(45)	-0.2566(9)	0.3463(6)	0.0691(6)	4.0(2)
C(46)	-0.1018(9)	0.3057(6)	0.0939(5)	3.3(2)

$$^a B = \frac{4}{3}[B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab \cos \gamma + B_{13}ac \cos \beta + B_{23}bc \cos \alpha].$$

135.2, Re 137.1 pm) kommt dieser Befund nicht unerwartet. Sie zeigen die gleiche Grundgeometrie um Rhenium (Fig. 1) bzw. Technetium, eine quadratische Pyramide mit den Brückensauerstoffatomen O1 und O2 bzw. den Alkylresten als basalen

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungsparameter der Verbindung **3b**

Bindungsabstände (pm)	Bindungswinkel (Grad)		
Re(1)–Re(2)	261.55(6)	Re(2)–Re(1)–C(11)	123.8(3)
Re(1)–O(1)	187.8(7)	Re(2)–Re(1)–C(13)	125.3(3)
Re(1)–O(2)	190.7(6)	Re(1)–O(1)–Re(2)	87.3(3)
Re(1)–O(11)	168.7(7)	Re(1)–O(2)–Re(2)	88.1(3)
Re(1)–C(11)	212.3(8)	Re(1)–C(11)–C(12)	113.4(7)
Re(1)–C(13)	209(2)	O(11)–Re(1)–C(11)	102.3(3)
Re(2)–O(1)	191.3(6)	O(11)–Re(1)–C(13)	100.9(4)
Re(2)–O(2)	185.5(7)	C(11)–Re(1)–C(13)	80.1(4)
Re(2)–O(21)	167.7(6)	Re(1)–C(13)–C(14)	114.0(6)
Re(2)–C(21)	213.3(8)		
Re(2)–C(23)	206(2)		
C(13)–C(14)	156(1)		
C(23)–C(24)	157(1)		
C(11)–C(12)	151(1)		
C(21)–C(22)	151(1)		

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungsparameter der Verbindung 5

Bindungsabstände (pm)		Bindungswinkel (Grad)	
Re(1)–O	194.1(3)	O–Re(1)–O(11)	93.1(1)
Re(1)–O(11)	170.0(3)	O–Re(1)–O(12)	164.7(1)
Re(1)–O(12)	169.6(4)	O–Re(1)–N(31)	83.3(1)
Re(1)–N(31)	243.4(3)	O–Re(1)–C(11)	83.5(1)
Re(1)–C(11)	212.8(5)	O–Re(1)–C(12)	84.0(2)
Re(1)–C(12)	212.9(5)	O(11)–Re(1)–N(31)	176.4(1)
Re(2)–O	192.9(3)	O(11)–Re(1)–C(12)	105.2(2)
Re(2)–O(21)	170.3(4)	O(11)–Re(1)–O(12)	102.2(1)
Re(2)–O(22)	171.5(4)	O–Re(2)–O(21)	164.9(1)
Re(2)–N(41)	239.7(3)		
Re(2)–C(21)	215.4(5)		
Re(2)–C(22)	213.8(6)		

und den Oxo-Sauerstoffatomen O3 und O4 als apikalen Liganden, die auch das Ethylderivat 3b aufweist. Die Geometrie der zweikernigen Verbindungen ist geprägt von der Metall–Metall-Wechselwirkung ($d(\text{Re}–\text{Re}) = 259.3(<1)$; $d(\text{Tc}–\text{Tc}) = 256.17(3)$ pm). Diese bewirkt eine Verkippung der basalen Ebenen um $156.5(7)^\circ$ bei 3a und $152.2(2)^\circ$ bei 3a'. Es sind keine signifikanten Unterschiede in der Geometrie der beiden Komplexe festzustellen. Bedingt durch die quadratisch pyramidale Metallkoordination, sind die Abstände der apikalen Sauerstoffatome (Mittelwert für die Rhenium-Verbindung 165.5, für die Technetium-Verbindung 165.6 pm) kürzer als für endständige Rhenium-Oxo-Doppelbindungen erwartet. Die M–C-Abstände sind mit 210.3(7)–213.9(6) für 3a, die Rheniumverbindung, und 208.8(3)–213.0(3) für 3a', die Technetiumverbindung, im normalen Bereich für Einfachbindungen. Infolge der kurzen Metall–Metall-Abstände sind die Winkel an den verbrückenden Sauerstoffatomen spitz: $84.3(1)$ und $83.1(1)^\circ$ bei 3a bzw. $84.28(6)$ und $84.06(7)$ bei 3a'.

2. Tetramethylpentaoxidirhenium(VII) als Pyridin-Addukt 5

Figur 2 zeigt die Molekülgeometrie der Verbindung. Ausgewählte Abstände und Winkel finden sich in Tab. 4. Wie ein Strukturvergleich mit dem formelgleichen Neopentyl-Derivat ergibt [14], sind die einander entsprechenden Re–O- und Re–C-Bindungsabstände annähernd gleich; die Re–O–Re-Brücke weicht in beiden Fällen nur wenig von der Linearität ab ($163.9(2)^\circ$ bzw. $166.3(5)^\circ$). Wohl bedingt durch

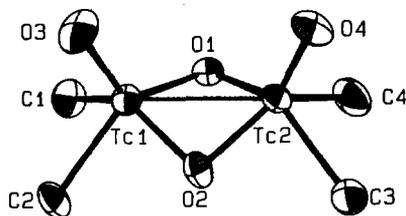


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der Technetiumverbindung 3a'. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

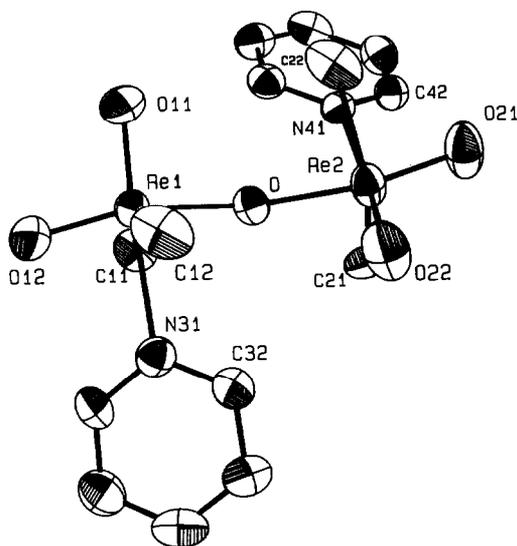


Fig. 2. ORTEP-Darstellung des Pyridin-Adduktes von 5. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

den geringeren sterischen Anspruch der Methyl- im Vergleich zu Neopentylgruppen kristallisiert 5 unter Anlagerung von Pyridin (Schema 1). Daraus ergibt sich eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre. Diese Verzerrung kommt in einer Versetzung des Rheniumatoms aus dem Oktaederzentrum in Richtung auf das *trans*-ständige Sauerstoffatom zum Ausdruck. Die veränderte Koordinationssphäre führt bei 5 zu einer geringfügigen Streckung der O–Re–O–Re–O-Einheit im Vergleich zur Neopentylverbindung (O(12)–Re(1)–O: $164.7(1)^\circ$ vs. $151.3(4)^\circ$). Verwandte Strukturen mit der Atomsequenz O,Re,O,Re,O und oktaedrischer Metallkoordination zeigen allerdings noch geringere Abweichungen von der Linearität ($165.5(7)$ – $176.0(15)^\circ$) [20–22]. Die beiden eckenverknüpften Oktaeder sind infolge wechselseitiger sterischer Hinderung der beiden Pyridinliganden um rund 140° gegeneinander verdreht. Phänomene dieser Art sind literaturbekannt [23]. Der Re–N-Abstand ist mit 241 pm (Mittelwert) relativ lang, zurückzuführen auf den *trans*-Einfluß des terminalen Sauerstoffatoms. In einem vergleichbaren Komplex wurden Mittelwerte um 246 pm gefunden [24]. Vergleicht man die Geometrie von 5 (Re^{VII}) mit den Strukturen der Re^{VI}-Zweikernkomplexe Re₂O₃(CH₂SiMe₃)₆ und Re₂O₃(CH₃)₆, so fällt insbesondere der längere Re–O-Abstand auf [9]. In diesen Verbindungen beträgt der Abstand im Mittel nur 184 pm. Diese Bindungsverkürzung gegenüber 5 (194.1(3) pm) ist auf die *d*¹–*d*¹-Wechselwirkung über das Sauerstoffatom zurückzuführen (“Superaustausch”). In strukturell verwandten Re^{VII}- und Re^V-Komplexen liegen die gemittelten Abstände bei ca. 192 pm [20–22,25,26].

3. Tetraethyltetraoxodirhenium(VI)

Figur 3 zeigt die erste bekannte Molekülstruktur eines nicht durch Basen stabilisierten Alkylmetalloxids mit β -ständigen H-Substituenten im Alkylrest. Das Molekül der angenäherten *C*_{2v}-Symmetrie hat dieselbe Grundgeometrie, die bereits bei homologen Re^{VI}-Verbindungen gefunden wurde [6,14,15]. Der Strukturtyp ist

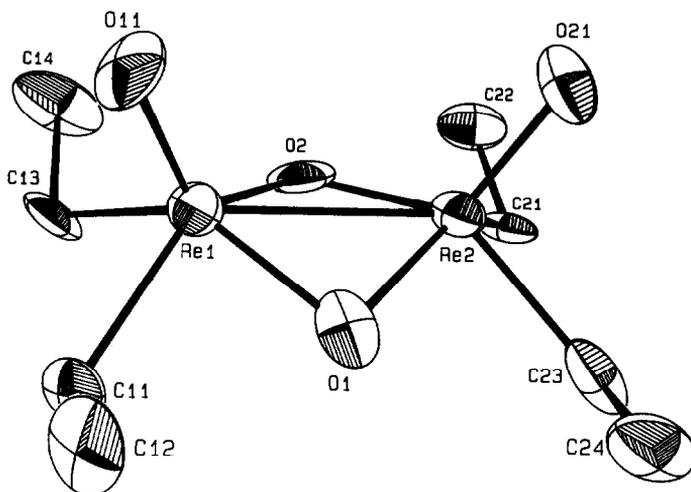


Fig. 3. ORTEP-Darstellung des zweikernigen Ethylrheniumoxids **3b**. Die thermischen Schwingungselleptioide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

für eine Reihe von Molybdänkomplexen bekannt und ausführlich diskutiert [27]. Die Koordinationssphäre um die Re-Zentren ist annähernd quadratisch-pyramidal, die Alkylgruppen nehmen *cis*-Positionen zu den verbrückenden O-Atomen ein. Die beiden terminalen Sauerstoffatome und die vier Alkylgruppen befinden sich in ekliptischer Stellung zueinander. Wie in der analogen Neopentylverbindung sind auch in **3b** die beiden quadratischen Pyramiden voneinander weggekippt. Die Pyramidengrundflächen schließen einen Winkel von $151.6(4)^\circ$ ein. Dieses Phänomen hat man bei strukturanalogen Molybdänkomplexen auf eine gegenseitige Abstoßung der terminalen Sauerstoffatome zurückgeführt. Erheblichen Einfluß auf die Molekülgeometrie hat zweifellos auch der sehr kurze Abstand von 258 pm zwischen den verbrückenden Sauerstoffatomen (Summe der van der Waals-Radien: 280 pm). Der Re–Re-Abstand von 261.55(6) pm entspricht annähernd den Distanzen in den homologen Verbindungen, steht in allen Fällen im Einklang mit einer Re–Re-Einfachbindung und entspricht dem Diamagnetismus dieser Verbindungen. Die Ethylgruppen zeigen als einzige Besonderheit eine geringfügige Abweichung von der Tetraedersymmetrie (Winkel Re–C–C = 114.5° , Mittelwert). Diesen sterischen Effekt findet man in stärkerem Ausmaß bei den homologen Verbindungen mit den Resten $R = -C(CH_3)_2C_6H_5$ ($122.7(7)^\circ$) und $R = -C(CH_3)_3$ ($122(1)^\circ$). Die beiden Sauerstoffatome in Brückenposition sind nicht zwingend notwendig für den beschriebenen Strukturtyp (vgl. Ref. 28). Die Art der Brückenatome beeinflusst den Re–Re-Abstand nicht signifikant. In diesem Zusammenhang erwähnenswert ist die neuartige Struktur des Anions $\{[(CH_3)_2ReO_2]_3\}^-$, weil sie als Erweiterung des beschriebenen Strukturtyps auf dreikernige Verbindungen angesehen werden kann [16].

Schlußbetrachtung

Die in dieser Veröffentlichung miteinander verglichenen Darstellungsvorschriften für ein- und zweikernige Alkylrheniumoxide unterstreichen die Bedeutung der Wahl

des Alkylierungsmittels und der Reaktionsbedingungen. Mehrstufige Umwege können bessere Gesamtausbeuten liefern als Direktverfahren mit schwer abtrennbaren Nebenprodukten; die Synthese der Re^{VI} -Verbindung $(\text{CH}_3)_4\text{Re}_2\text{O}_4$ ist hierfür ein gutes Beispiel.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengem Feuchtigkeits- und Luftausschluß durchgeführt. Dirheniumheptaoxid (76.5% Re) war ein Präparat der Degussa AG und wurde in einer Glovebox bei ≤ 2 ppm H_2O gelagert. Hexamethyldisiloxan war ein handelsübliches Präparat der Fa. Aldrich (Art.-Nr. 20,539-9; $\geq 98\%$), das vor Gebrauch mit Natrium getrocknet und destilliert wurde. Trimethylaluminium wurde als Präparat der Fa. Aldrich (Art.-Nr. 814110) als 2 M Lösung eingesetzt. Methyltris(i-propoxy)titan(IV) wurde nach Angaben von Clauss sowie Rausch et al. hergestellt und durch Hochvakuum-Destillation gereinigt (tiefgelbe, ölige Flüssigkeit) [29]. Dimethylzink wurde nach Ref. 29 in Reinsubstanz hergestellt und destillativ gereinigt. Diethylzink war ein Handelspräparat (Aldrich Nr. 25,678-1). Der Technetium-Komplex **3a'** wurde nach einer Literaturvorschrift bereitet [18].

Alle verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei (< 2 ppm) und argongesättigt. Die stationären Phasen der Säulenchromatographie waren ebenfalls entgast und argonbeladen. Die Ermittlung der spektroskopischen Daten erfolgte in bekannter Weise [30]. Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts angefertigt (Leitung M. Barth).

1. Bis[dimethyl(μ -oxo)oxorhenium(VI)] (**3a**)

Variante A *. 700 mg (1.45 mmol) Dirheniumheptaoxid werden in 10 ml Tetrahydrofuran unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß vorgelegt. Unter Rühren tropft man eine Lösung von 700 mg (2.90 mmol) Methyltri(i-propoxy)titan(IV) in 10 ml Tetrahydrofuran rasch zu. Dabei färbt sich die anfangs schwachgelbe Lösung tieforange. Man erhitzt 3 h unter Rückfluß, läßt auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert über eine ausgeheizte, mit silanisiertem Kieselgel (0.063–0.200 mm, Merck Nr. 7719) beschickte Fritte und wäscht solange mit n-Hexan nach, bis das Eluat farblos ist. Die dunkelgelbe Lösung wird zur Trockne eingengt und der Feststoff anschließend bei 80°C im Hochvakuum sublimiert. Manchmal ist eine zweite Sublimation zur Reinigung erforderlich. Man erhält 360 mg (50%, bez. auf Re_2O_7) **3a** als dünne, gelbe Nadeln. Fp. 120°C . **3a** ist luftstabil und in allen gängigen organischen Solventien löslich.

Variante B *. Zu 170 mg (0.52 mmol) frisch destilliertem Trimethylsilylperhenat **1b** [11] in 10 ml n-Hexan wird bei -70°C unter Rühren eine Lösung von 130 mg (0.52 mmol) Methyltris(i-propoxy)titan(IV) in 10 ml n-Hexan rasch zugetropft. Es bildet sich schlagartig eine gelbe Lösung mit weißem Niederschlag. Man entfernt bei 0°C im Vakuum das Lösungsmittel und sublimiert dann aus dem verbleibenden Rückstand bei 80°C im Hochvakuum 18 mg (28%) **3a** als dünne gelbe Nadeln.

Variante C. Eine Lösung von 1.30 g (4 mmol) des Silylethers **1b** in 80 ml n-Hexan wird bei -78°C tropfenweise mit einer 2 M Lösung von Trimethyl-

* Aus der Dissertation K.A. Jung, Technische Universität München, 1990.

aluminium in Diethylether (6 ml, 12 mmol) versetzt. Beim langsamen Aufwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur erfolgt eine Farbvertiefung nach tiefrot (Bildung von 4). Man leitet unter Lichtausschluß 4 h Sauerstoffgas durch die Lösung. Dabei nimmt die Lösung einen Orangeton an. Dann setzt man 20 ml Wasser zu, trennt die organische Phase ab und trocknet sie mit wasserfreiem MgSO_4 . Nach dem Eindampfen im Vakuum kristallisiert man aus n-Pentan bei -30°C um und erhält dabei 845 mg (85%) gelbes 3a.

Gef. C, 9.60; H, 2.46; Re, 74.89; $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Re}_2$ (496.53) * Ber. C, 9.64; H, 2.41; Re, 75.00% Molmasse 500 (dampfdruckosmometrisch in Benzol). EI-MS (70 eV, ^{187}Re): $m/e = 498$ ($[M]^+$, 8%, 249 ($[M/2]^+$)). IR (KBr, cm^{-1}): 2969 s, 2930 s, 2899 s; 1395 m, 1210 m, 1189 s, 1016 sst, 1009 sst [$\nu(\text{Re}=\text{O})$]; 760 m, 746 sch, 668 m, 528 m, 510 m. $^1\text{H-NMR}$ [400 MHz, 20°C , $\delta(\text{CH}_3)$]: d_8 -Toluol: 2.46 (s); CDCl_3 : 2.81 (s); d_8 -THF: 2.75 (s). $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta(\text{CH}_3) = 30.4$ ppm.

2. (μ -Oxo)bis[trimethyloxorhenium(VI)] (4)

880 mg (1.82 mmol) Re_2O_7 werden bei -50°C in 25 ml THF gelöst. Anschließend wird unter ständigem Rühren eine Lösung von 0.50 ml (7.20 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ in 5 ml Diethylether langsam zugetropft. Die Lösung färbt sich alsbald leuchtend gelb. Nach etwa 30 min wird das Kühlbad entfernt und durch ein Wasserbad ersetzt. Nun wird die Reaktionslösung 3–4 h unter Rückfluß gekocht und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird auf eine gekühlte Chromatographiesäule (-5°C ; silanisiertes Kieselgel; Laufmittel n-Pentan) aufgegeben und chromatographiert. Das Produkt wird dann noch aus n-Pentan extrahiert. Das Züchten von Einkristallen bereitet Probleme, da die Verbindung zu Zwillingbildung neigt. Die Substanz kann durch Vakuumsublimation bei $80^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr gereinigt werden. Ausb. 447 mg (48%). Fp. 88°C .

Gef. C, 14.10; H, 3.50; Re, 72.98; $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Re}_2\text{O}_3$ (510.46) Ber. C, 14.12; H, 3.52; Re, 72.95%. Molmasse 515 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{Re}=\text{O})$ 1005 sst; $\nu(\text{ReORe})$ 803 m. $^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3 , 270 MHz, 25°C ; $\delta(\text{CH}_3)$]: 2.45 (6H, s), 2.52 (3H, s). $^{13}\text{C-NMR}$ [CDCl_3 , 67.8 MHz, 25°C ; $\delta(\text{CH}_3)$]: 30.70, 40.46 ($^1J(^1\text{H}, ^{13}\text{C}) = 131$ Hz).

3. (μ -Oxo)bis[dimethyldioxo(pyridin)rhenium(VII)] (5)

Eine Lösung von 1.34 g (2.7 mmol) 3a in 80 ml Toluol wird mit 350 mg (3.7 mmol) Pyridin-N-oxid versetzt und dann 30 h unter Lichtausschluß gerührt. Die rote Lösung dampft man dann im Ölpumpenvak. ein und extrahiert den öligen Rückstand dreimal mit je 30 ml Diethylether. Zum orangefarbenen Extrakt gibt man ca. 1 ml Pyridin und dann 100 ml n-Hexan. Diese Lösung konzentriert man im Vakuum auf und überläßt sie dann bei -30°C der Kristallisation. Dabei bilden sich leuchtend orangefarbene Kristalle, die mit n-Hexan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet werden. Ausb. 1.43 g (79%).

Gef. C, 25.18; H, 3.33; N, 4.15; Re, 55.50; $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}_2$ (670.74) Ber. C, 25.07; H, 3.33; N, 4.18; Re 55.52%. Molmasse 675 (dampfdruckosmometrisch in Pyridin). IR (KBr, cm^{-1}): 3107 s, 3079 s, 2981 s, 2896 s, 1602 m, 1483 s, 1441 m, 1392 s, 1216 m, 1181 s, 1138 s, 1068 m, 1040 m, 974 s; 959 st, 943 st, 912 sst [$\nu(\text{ReO})$]; 789 m; 763 m, 681 sst [$\nu(\text{ReORe})$]; 649 m, 624 s. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,

* Analyse aus Präparat nach Variante B.

20 °C, CDCl₃): δ 8.87 (d, 4H, 2,6-C₅H₅N), 7.80 (t, 2H, 4-C₅H₅N), 7.41 (t, 4H, 3,5-C₅H₅N), 2.10 (s, 12H, CH₃).

4. Trimethyldioxorhenium(VII) (6)

Zu einer Lösung von 260 mg (0.7 mmol) 4 in 30 ml n-Pentan gibt man bei –30 °C die doppelmmolare Menge (106 mg, 1.4 mmol) Trimethylamin-N-oxid. Die Lösung wird zunächst 30 min bei –30 °C gerührt, bevor man auf Raumtemperatur erwärmen läßt. Dabei verfärbt sich die zunächst intensiv rot gefärbte Lösung alsbald gelb. Nach 12 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der ölige, gelbe Rückstand mit n-Pentan extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 240 mg (65%) 6 als rotes Öl. Fp. 10 °C.

IR (KBr (Film): ν(Re=O), cm⁻¹): 997 s, 957 sst. ¹H-NMR [270 MHz, CDCl₃, 25 °C; δ(CH₃): 2.47 (6H, s), 2.02 ppm (3H, s).

5. Bis[diethyl(μ-oxo)oxorhenium(VI)] (3b)

Eine Lösung von 2.02 g (4.18 mmol) Re₂O₇ in 70 ml THF wird bei –78 °C tropfenweise unter magnetischem Rühren mit einer 1 M-Lösung von Diethylzink in Diethylether versetzt (4.18 ml, 4.18 mmol). Die Lösung läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt dann noch eine Stunde. Die orangerote Suspension wird zur Abscheidung des farblosen, unlöslichen Zinkperhenats filtriert. Das Filtrat dampft man im Vakuum ein. Den Rückstand extrahiert man mit n-Hexan und entfernt dann das Lösungsmittel bei –20 °C im Vakuum. Es verbleibt ein gelber Feststoff, der durch Vakuumsublimation (40 °C/10⁻² Torr) noch nachgereinigt werden kann. Ausb. 480 mg (83%). Fp. ca. 10 °C. Die Ausbeute wurde auf die idealisierte Gleichung



berechnet.

Gef. C, 17.30; H, 3.64; Re, 67.41. C₈H₂₀O₄Re₂ (552.65) Ber. C, 17.39; H, 3.65; Re, 67.38% Molmasse 560 (dampfdruckosmometrisch in Toluol). IR (KBr, cm⁻¹): 2980 m, 1454 m, 1368 m, 1190 m, 1023 st, 985 s, 930 m, 800 m, 754 m. ¹H-NMR (400 MHz, 25 °C, C₆D₆): δ 4.13 (m, 4H), 2.98 (m, 4H), 2.14 (t, 12H) ppm. Die CH₂-Protonensätze sind diastereotop. ¹³C-NMR (67.8 MHz, 20 °C, C₆D₆): δ 51.36 [CH₂], 23.64 [CH₃]. EI-MS (m/z, %): 554 ([M]⁺, 4), 277 ([M/2]⁺, 100).

6. Röntgenstrukturanalyse des Pyridin-Addukts (μ-O)[(CH₃)₂ReO₂(C₅H₅N)]₂ (5)

Zur röntgenkristallographischen Untersuchung von 5 wurden hellrote, würfelförmige Kristalle verwendet (Format nicht vermessen). 5 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c (Int. Tab. Nr. 14). Die Gitterkonstanten wurden aus 25 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln bestimmt (40.3° < 2θ < 47.9°). Die Datensammlung erfolgte auf einem CAD4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit Mo-K_α-Strahlung (λ = 71.073 pm, Graphit-Monochromator) bei 21 ± 1 °C im ω-scan. Die Intensitätsdaten von 3613 gemessenen Reflexen h(0/9), k(0/17), l(-18/18) wurden erfaßt, 159 Reflexe mit I/σ(I) < 0.01 unterdrückt. Die Strukturlösung erfolgte unter Zuhilfenahme der Pattersonmethode mit angeschlossenen Differenz-Fourier-Synthesen. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt (μ = 133.1 cm⁻¹). Die beobachtete Zersetzung (7.8% in 52.3 h) wurde anisotrop korrigiert. Die Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie berechnet

Tabelle 5

Kristallographische Daten für die Komplexverbindungen **3b** und **5**

	3b	5
a. Kristall-Parameter		
Empirische Formel	$C_8H_{20}O_4Re_2$	$C_{14}H_{22}N_2O_5Re_2$
Formelgewicht	552.6 a.m.u.	670.7 a.m.u.
Kristallparameter	$a = 1367.7(9)$ pm $b = 957.6(2)$ pm $c = 2020.4(3)$ pm	$a = 825.0(1)$ pm $b = 1471.9(2)$ pm $c = 1552.0(2)$ pm $\beta = 101.66(1)^\circ$
	$V = 2646 \times 10^6$ pm ³	$V = 1845 \times 10^6$ pm ³
Z	8	4
Dichte (calc.)	2.774 g cm ⁻³	2.414 g cm ⁻³
F(000)	2000	1240
b. Meßparameter		
Scan-Zeit	90 s	max. 60 s
Scan-Breite	$(1.0 + 0.3 \tan \theta)^\circ$	$(1.0 + 0.3 \tan \theta)^\circ$
max. 2θ	50°	50°
gemessene Reflexe	2347	3613
unabhängige Reflexe	1813	3073
verwendete Reflexe	1639	3073
c. Verfeinerung		
R^a	0.057	0.038
R_w^b	0.029	0.032
GOF ^c	2.458	3.766
Parameter	128	209

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

in die Strukturformelberechnung miteinbezogen aber nicht verfeinert. Die Restelektronendichte betrug $+1.34 e/\text{\AA}^3$ in 107 pm Abstand vom Schweratom Re(1) und $-1.50 e/\text{\AA}^3$ in 89 pm Abstand vom Schweratom Re(2). Die Atomformfaktoren für Neutralatome wurden Ref. 31 entnommen. Die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [32]. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten im Programmsystem STRUX-III [33] mit dem Programm ORTEP [34] auf einem Rechner des Typs MicroVAX 3100 [35]. Weitere kristallographische Daten sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

7. Röntgenstrukturanalyse von Bis[diethyl(μ -oxo)oxorhenium(VI)] (**3b**)

Zur röntgenographischen Bestimmung von **3b** wurde ein gelber, nadelförmiger Kristall mit den Maßen $0.05 \times 0.21 \times 0.03$ mm verwendet. **3b** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Int. Tab. Nr. 61). Die Gitterkonstanten wurden aus 23 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln bestimmt ($40.3^\circ < 2\theta < 47.8^\circ$). Die Datensammlung erfolgte auf einem CAD-4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm, Graphit-Monochromator) bei $T = -50 \pm 1^\circ\text{C}$ im ω -scan. Die Intensitätsdaten von 2347 gemessenen Reflexen $h(0/11)$, $k(0/16)$, $l(0/24)$ wurden erfaßt, 228 Reflexe mit $I/\sigma(I) < 0.01$ unterdrückt. Da bei einer sehr großen Zahl von Reflexen deutliche Schwankungen zwischen linkem und rechtem Untergrund auftraten, wurde eine Untergrundkorrektur durchgeführt. Von

den 1813 unabhängigen Reflexen wurden fünf wegen unzureichender Absorptionskorrektur aus dem Datensatz entfernt. 1639 Reflexe mit $I > 1\sigma(I)$ wurden zur Verfeinerung benutzt. Die Strukturlösung erfolgte unter Zuhilfenahme der Pattersonmethode mit angeschlossenen Differenz-Fourier-Synthesen. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt ($\mu = 185.3 \text{ cm}^{-1}$). Die beobachtete Zersetzung (2.4% in 24.7 h) wurde ebenso wie die Extinktion nicht korrigiert. Die Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie berechnet und in die Strukturformfaktorenberechnung miteinbezogen aber nicht verfeinert. Die Restelektronendichte betrug $+1.71 \text{ e}/\text{\AA}^3$ in 130 pm Abstand neben dem Schweratom Re(1) und $-2.0 \text{ e}/\text{\AA}^3$ nicht in unmittelbarer Umgebung eines Schweratoms. Die hohe negative Restelektronendichte kann auf die mangelnde Kristallqualität (weiche Konsistenz) zurückgeführt werden. Die Rechtfertigung für Untergrundkorrektur liefert ein Vergleich der R -Werte mit und ohne Korrektur (Verbesserung um ca. 5%). Die Atomfaktoren für Neutralatome wurden Ref. [31] entnommen. Die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [32]. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten im Programmsystem STRUX-III [33] mit dem Programm ORTEP [34] auf einem Rechner des Typs MicroVAX 3100 [35]. Weitere kristallographische Daten sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Dank

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch die Degussa AG, den Fonds der Chemischen Industrie, die Alexander-von-Humboldt-Stiftung, die Hanns-Seidel-Stiftung und die Royal Society London.

Literatur

- 1 Aktuelle Übersicht: W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) 1.
- 2 Weitere Zusammenfassungen: (a) W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, *Polyhedron*, 6 (1987) 1165; (b) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1297; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1269.
- 3 W.A. Herrmann, *Comm. Inorg. Chem.*, 7 (1988) 73.
- 4 W.A. Herrmann, M. Ladwig, P. Kiprof und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1988) C13.
- 5 C. de Meric de Bellefon, M. Taillefer, R. Fischer, Wang-Mei und W.A. Herrmann, unveröffentlichte Ergebnisse, 1990.
- 6 Beispiele: W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, W. Wagner, J.K. Felixberger und E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 420; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 294.
- 7 W.A. Herrmann, H. Bock und R. Serrano, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem., Int. Edit. Engl.*, 23 (1984) 363.
- 8 Zusammenfassungen (Organometalloxide im allgemeinen): (a) F. Bottomley und L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.*, 28 (1988) 339; (b) W.A. Nugent und J.M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, 1988.
- 9 P. Stravropolous, P.G. Edwards, G. Wilkinson, M. Motevalli, K.M.A. Malik und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2167.
- 10 (a) W.A. Herrmann, S.J. Eder, P. Kiprof, K. Rypdal und P. Watzlowik, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1460; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1445; (b) K. Rypdal, W.A. Herrmann, S.J. Eder, R.W. Albach, P. Watzlowik, H. Bock und B. Solouki, *Organometallics*, (1991) im Druck.
- 11 M. Schmidt und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2667.
- 12 (a) W.A. Herrmann, J.G. Kuchler und G. Weichselbaumer, *J. Organometal. Chem.*, 372 (1989) 351; (b) W.A. Herrmann, K. Rypdal, J. Tremmel, R. Blom, P. Kiprof, R. Alberto, J. Behm, R.W. Albach, H. Bock, B. Solouki, J. Mink, N.E. Gruhn und D. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

- 13 S. Cai, D.M. Hoffmann und D.A. Wierda, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3784; *Organometallics*, 7 (1988) 2069.
- 14 S. Cai, D.M. Hoffman, J.C. Huffman, D.A. Wierda und H. Woo, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3693.
- 15 J.M. Huggins, D.R. Whitt und L. Lebioda, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C15.
- 16 W.A. Herrmann, R.W. Albach und J. Behm, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 367.
- 17 W.A. Herrmann, C.C. Romao, R.W. Fischer, P. Kiprof und C. de Méric de Bellefon, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 183; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 185.
- 18 W.A. Herrmann, R. Alberto, P. Kiprof und F. Baumgärtner, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 209; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 189.
- 19 R. Mertis und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1488.
- 20 D.G. Tisley, R.A. Walton und D.L. Wills, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7 (1971) 523.
- 21 S.R. Fletcher und A.C. Skapski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1073.
- 22 C.J.L. Lock und G. Turner, *Can. J. Chem.*, 56 (1978) 179.
- 23 J.W. Johnson, J.F. Brody, G.B. Ansell und S. Zentz, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 40 (1984) 2024.
- 24 W.A. Herrmann, P. Watzlowik und P. Kiprof, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1101.
- 25 T. Glowiak, T. Lis und B. Jezowska-Trzebiatowska, *Bull. Acad. Pol. Sci., Sci. Chim.*, 20 (1972) 199.
- 26 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.
- 27 E.I. Stiefel, *Prog. Inorg. Chem.*, 22 (1977) 1.
- 28 D.M. Hoffmann und A. Wierda, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 7056.
- 29 (a) M.D. Rausch und H.B. Gordon *J. Organomet. Chem.*, 74 (1974) 85; (b) K. Clauss, *Liebigs Ann. Chem.*, 711 (1968) 19; (c) J. Okuda, persönliche Mitteilung.
- 30 W.A. Herrmann, H.G. Theiler, E. Herdtweck und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 291.
- 31 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. IV, Tab 2.2.B.
- 32 D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol IV, Tab 2.3.1.
- 33 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, E. Herdtweck und P. Kiprof, *STRUX-III*, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten. Universität Marburg, 1980, und Technische Universität München, 1987.
- 34 C.K. Johnson, *ORTEP*, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge, Tennessee, 1965.
- 35 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen von **3b** und **5** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55352, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Die Daten für die Struktur von **3a'** sind bereits unter CSD-54298 hinterlegt (Ref. 18).