

Journal of Organometallic Chemistry, 409 (1991) 243–254
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21582

Bis(cyclopentadienyl)rhenium(III)chlorid: Kristallstruktur, Eigenschaften und Reaktivität; Darstellung und Charakterisierung von Cp_3Re und Cp_2ReH

Christos Apostolidis ^a, Basil Kanellakopoulos ^{b,*}, Ralph Maier ^b, Jean Rebizant ^a und Manfred L. Ziegler ^{c,*}

^a *Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Institut für Transurane, Postfach 2340, W-7500 Karlsruhe (Deutschland)*

^b *Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie, Postfach 3640, W-7500 Karlsruhe (Deutschland)*

^c *Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. November 1990)

Abstract

Biscyclopentadienyl rhenium(III) monochloride, Cp_2ReCl (**1**), was prepared by the reaction of rhenium pentachloride with potassium cyclopentadienide (1:4) in tetrahydrofuran. The crystal structure of **1** has been solved by single-crystal X-ray diffraction. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with cell parameters $a = 582.8$ (1), $b = 1251.2$ (2), $c = 1306.6$ (4) pm, and $\beta = 107.24$ (2)°; $\rho_{\text{calc}} = 2.568$ Mg/m³ for $Z = 4$. The properties of **1** are discussed in comparison to the homologous compounds of trivalent vanadium and technetium. The synthesis and the properties of the hydride Cp_2ReH (**2**) and of the tricyclopentadienyl rhenium, Cp_3Re (**3**) are also discussed.

Zusammenfassung

Bis(cyclopentadienyl)rhenium(III)chlorid, Cp_2ReCl (**1**) wurde durch direkte Reaktion zwischen ReCl_5 und KC_5H_5 (1:4) in Tetrahydrofuran erhalten. Die Kristallstruktur von **1** wurde durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Parametern $a = 582.8$ (1), $b = 1251.2$ (2), $c = 1306.6$ (4) pm, und $\beta = 107.24$ (2)°. Die berechnete Dichte für $Z = 4$ beträgt 2.568 Mg/m³. Die Eigenschaften von **1** werden im Vergleich zu denen der homologen Verbindungen des dreiwertigen Vanadins und Technetiums diskutiert. Weiterhin wird über die Synthese und die Eigenschaften des Hydrids Cp_2ReH (**2**) und des Triscyclopentadienyls Cp_3Re (**3**) berichtet.

Einführung

Obwohl Cp_2ReCl seit langem bekannt ist [1], blieb eine nähere Charakterisierung sowie seine Strukturaufklärung bisher aus. Der Grund dafür liegt zweifelsohne in den mit seiner Synthese verbundenen Schwierigkeiten und in seiner starken Reaktivität. Seine in der Literatur beschriebene Synthese erfolgte indirekt: durch

Umsetzung von ReCl_5 mit NaCp-Überschuß gelangt man zum Hydrid, Cp_2ReH (2), das mit Butyllithium in das Cp_2ReLi überführt wird. Letzteres reagiert dann mit CCl_4 zum Cp_2ReCl [1].

Nachdem es uns vor kurzem gelungen war, die homologe Verbindung des Technetiums zu synthetisieren und seine Struktur aufzuklären [2], haben wir versucht, auch die Re-Verbindung durch die Reaktion von Rheniumtetrachlorid mit KCp zu synthetisieren. Wir berichten hier über die direkte Synthese und, die Charakterisierung von Cp_2ReCl .

Ergebnisse und Diskussion

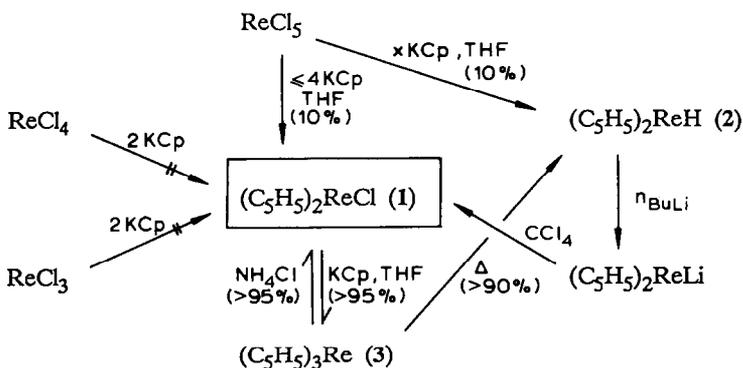
Synthese und Eigenschaften von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ReCl}$ (1)

Während die Reaktion von TcCl_4 mit KCp (1 : 2) in siedendem Tetrahydrofuran mit 38%er Ausbeute zum diamagnetischen, luftstabilen Cp_2TcCl führt [2], konnte aus der Reaktion von frisch präpariertem ReCl_4 mit KCp unter ähnlichen experimentellen Bedingungen kein Cp_2ReCl erhalten werden. Vielmehr entstehen bei der Umsetzung wachsartige, schmierige Produkte aus denen sich weder mit unpolaren noch mit polaren Lösungsmitteln irgendein rheniumhaltiges Produkt extrahieren läßt.

Anknüpfend an die Herstellungsmethode der homologen V^{III}-Verbindung Cp_2VCl [3,4] untersuchten wir die Reaktion von ReCl_3 mit KCp (1 : 2) in THF. Durch Extraktion des getrockneten Reaktionsgutes mit Pentan und anschließende Trocknung des Extraktes erhielten wir ein kristallines schwarzes rheniumhaltiges Pulver, dessen Untersuchung keinerlei Anzeichen für das Vorliegen von Cp_2ReCl gab. Das extrahierte Reaktionsprodukt wurde nicht näher charakterisiert.

Die Reaktion von ReCl_5 mit einem großen Überschuß von KCp in THF bestätigte die in der Literatur beschriebene Synthese des gelben Cp_2ReH (2) [1]. Dies konnten wir über Butyllithium und CCl_4 zum gewünschten Cp_2ReCl überführen (Schema 1).

Führt man jedoch die Umsetzung von ReCl_5 mit KCp im Verhältnis (1 : ≤ 4) durch und extrahiert man das getrocknete Reaktionsgut mit Pentan, so fällt während der Extraktion Cp_2ReCl in Form von braunroten Kristallen aus, deren Reinheit



Schema 1. Synthese von Cp_2ReCl .

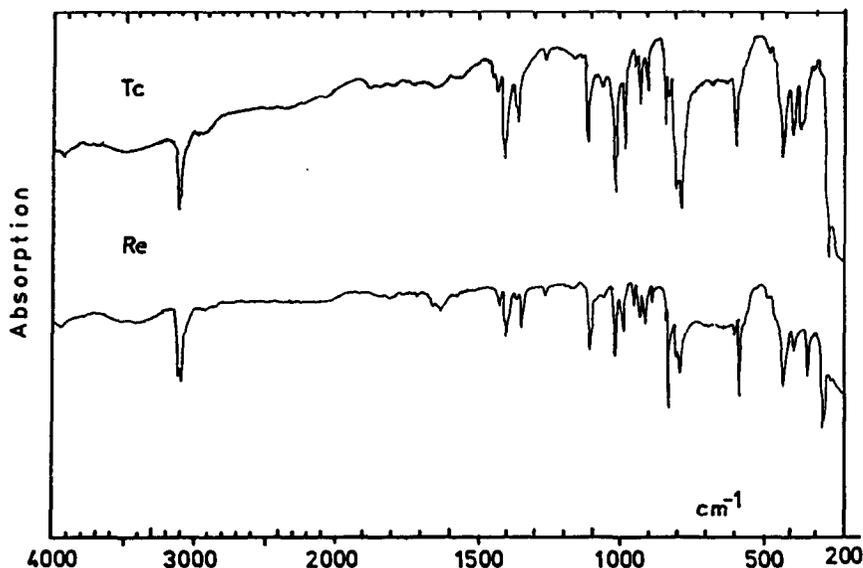


Fig. 1. Infrarotspektren von Cp_2ReCl und Cp_2TcCl .

durch Elementaranalyse, Infrarot- sowie Massenspektroskopie und durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde.

Das chemische Verhalten von **1** ist demjenigen der homologen Tc-Verbindung ähnlich. Selbst seine Farbe unterscheidet sich kaum von der Farbe des Tc-Komplexes. Entgegen Literaturangaben, daß **1** instabil wäre [1,18] ist Cp_2ReCl in reiner Form unbegrenzt haltbar. Die Verbindung sublimiert unter Vakuum (schon ab 80°C bei 0.1 Torr) ohne Zersetzung und ist in polaren Lösungsmitteln gut, jedoch schlechter löslich als die Tc-Verbindung. Der Schmelzpunkt beträgt $196\text{--}197^\circ\text{C}$ und liegt 25°C tiefer als der Schmelzpunkt der Tc-Verbindung ($220\text{--}221^\circ\text{C}$), was auf den stärkeren ionischen Charakter der Technetiumverbindung hindeutet. Dies wurde durch massenspektroskopische Untersuchungen bestätigt.

Das Infrarotspektrum von **1** (KBr-Preßling) zeigt dieselben Absorptionsbanden wie das Spektrum von Cp_2TcCl (Fig. 1), was auf ähnlichen Molekülaufbau beider Verbindungen hinweist. Die Skelettschwingungen des Moleküls treten bei 422 (ν_1), 575 (ν_2), 375 (ν_3), $780/800$ (Sch., ν_4), 270 (ν_5) und 340 (ν_6) cm^{-1} und liegen tiefer als bei der homologen Tc-Verbindung [2].

Das Elektronenabsorptionsspektrum einer Lösung von **1** in Benzol oder Tetrahydrofuran zeigt meist breite Absorptionsbanden auf, deren Maxima bei 645 ($= 15,504$ cm^{-1} ; $\epsilon = 18.1$), 445 ($= 22,472$ cm^{-1} ; $\epsilon = 101$), 340 ($= 29,412$ cm^{-1} , $\epsilon = 210$) und 246 ($= 40650$ cm^{-1} ; $\epsilon = 1742$) nm liegen. Verglichen mit den entsprechenden Absorptionsbanden der isoelektronischen Tc-Verbindung [2] liegen, mit Ausnahme der energiereichsten Absorptionsbande bei 246 nm, die Maxima der Absorptionen der Re-Verbindung bei tieferen Energien und ihre Extinktionskoeffizienten sind etwa um den Faktor 2 schwächer.

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum wurde nur ein scharfes Protonensignal bei 4.025 ppm (Standard TMS) mit einer Halbwertsbreite von 1.3 Hz registriert. Das $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum weist ein Signal bei 76.70 ppm mit einer Halbwertsbreite von 6.1 Hz auf

Tabelle 1

¹H- und ¹³C-chemische Verschiebungen in Cp₂M^{III}Cl und Cp₂M^{III}H (RT, δ-Werte in ppm, TMS)

Verbindung	¹ H	¹ H	¹³ C	Ref
	Ring	Hydrid		
Cp ₂ TcCl	4.190 (1.16)	-	82.80 (7.8)	2, d.A.
Cp ₂ ReCl	4.025 (1.3)	-	76.70 (6.1)	d.A.
	4.55	-	-	1
Cp ₂ TcH	4.40 (1.6)	-7.69; -7.68(60)	-	d.A.
	4.40 (1.7)	-7.8 (40)	-	6
	4.39 (0.9)	-	-	7
Cp ₂ ReH	4.206(d,2,3)	-12.973(5.7)	64.47(6.0)	d.A.
	4.25(1,2)	-13.0(6)	-	6
	4.31(1,2)	-13.4(9)	-	7
	4.85	-13.3	-	8
	4.34	-13.3	-	9

und ist damit um 6 ppm stärker verschoben als das entsprechende Signal der isoelektronischen Tc-Verbindung, was auf einen stärkeren paramagnetischen Einfluß des Rheniumions hindeutet. Die chemischen Verschiebungen der untersuchten Verbindungen sind, zusammen mit den entsprechenden Literaturdaten, in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Ähnlich wie Cp₂TcCl erfüllt die isoelektronische Verbindung 1 die 18-Elektronenregel und ist diamagnetisch. Die gemessene molare Suszeptibilität beträgt im Temperaturbereich zwischen 77 und 330 K $-(180 \pm 5) \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$, ein Wert, der etwas höher liegt als der berechnete $(-148 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol})$. Weil die beiden dreiwertigen Ionen Tc^{III} und Re^{III} außerhalb der [Kr]- und [Xe]Schalen *d*⁴ Elektronenkonfiguration besitzen, ist anzunehmen, daß der Beitrag der vier *d*-Elektronen zum gesamten Diamagnetismus des Moleküls derselbe ist. In der Tat stimmt die Differenz der experimentell gemessenen diamagnetischen Suszeptibilität

Tabelle 2

Berechnete und gemessene relative Intensitäten des Fragmentierungsmusters im Massenspektrum von Cp₂ReCl (*E* = 70 eV, *T* = 50 °C)

Fragment	berechnet		gemessen	
	<i>m/z</i>	<i>I</i> _{rel}	<i>e/z</i>	<i>I</i> _{rel}
Cp ₂ ReCl ⁺	350	49.0	350.03	49.5
	352	100.0	352.01	100.0
	353	13.0	353.09	10.67
	354	27.0	354.04	24.7
Cp ₂ Re ⁺	315	59.0	314.97	65.7
	317	100.0	316.98	100.0
	318	13.0	318.06	11.2
CpReCl ⁺	285	50.0	284.87	82.2
	287	100.0	287.03	100.0
	289	26.0	289.06	59.9
			290.06	27.6

Tabelle 3

Zusammenfassung einiger kristallographischen Daten der $\text{Cp}_2\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}$ -Verbindungen des Vanadins, Technetiums und Rheniums

	Cp_2VCl [4]	Cp_2TcCl [2]	Cp_2ReCl
Kristallsystem	orthorh.	orthorh.	monoklin
Raumgruppe	<i>Ama</i> 2 (Nr.40)	<i>Ama</i> 2 (Nr. 40)	<i>P</i> ₂₁ / <i>c</i> (Nr.14)
<i>a</i> (pm)	913.4(8)	913.4(1)	582.8(1)
<i>b</i> (pm)	1342.2(10)	1327.9(2)	1251.2(2)
<i>c</i> (pm)	748.9(6)	770.4(1)	1306.6(4)
β (°)			107.24(2)
<i>V</i> (10 ⁶ pm)	918.125	898.084	910.0
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho_{\text{röntg.}}$ (Mg m ⁻³)	1.56	1.95	2.568
MP (°C)	144–145	220–221	196–197
M–Cl (pm)	239.0(4)	245.0(3)	243.8(3)
M–Cp ₁ (pm)	194.6(7)	188.10(5)	187.86(3)
M–Cp ₂ (pm)	194.5(7)	187.25(5)	187.37(3)
M–C (pm)	228.0(20)	223.0(10)	224.0(20)
Cp ₁ –M–Cp ₂ (°)	139.5(3)	143.76(3)	147.58(2)
Cp ₁ –M–Cl (°)	110.25(2)	108.79(8)	106.94(7)
Cp ₂ –M–Cl (°)	–	107.47(8)	105.47(7)

der beiden Verbindungen $-(180 - 163) = -17 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ mit dem Wert der Differenz der theoretisch berechneten diamagnetischen Suszeptibilität der Edelgase Xe und Kr $(49.6 - 32.1) = -17.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [5] sehr gut überein.

EI-massenspektroskopische Untersuchungen bestätigten die Analogie von **1** zur Tc-Verbindung. Wie Cp_2TcCl , liegt **1** in der Gasphase ebenfalls monomer vor. Das Fragmentierungsmuster bei 50 °C zeigt folgende *m/z* Werte (relative Intensitäten in Klammern): Cp_2ReCl^+ (100), Cp_2Re^+ (75), CpReCl^+ (25) und ReCl^+ (6). Die entsprechenden Werte für die Tc-Verbindung sind 68.9, 100 und 27.6 und 0.0 [2]. Der Unterschied der Intensitäten im Fragmentierungsmuster der beiden Verbindungen untermauert die Annahme, daß die Re-Verbindung größere Kovalenz besitzt als Cp_2TcCl . Während bei der Re-Verbindung das Fragment MCl^+ eindeutig registriert werden konnte, fehlte das entsprechende Fragment bei der Tc-Verbindung auch bei höheren Temperaturen vollkommen. Die Übereinstimmung der experimentellen mit der theoretischen Isotopenverteilung der einzelnen Fragmenten war sehr gut (Tabelle 2).

Die Röntgenstrukturanalyse von **1** zeigt, daß die Substanz nicht wie die homologen Verbindungen von V^{III} [4] und Tc^{III} [2] orthorhombisch (*Ama*2) sondern monoklin (*P*₂₁/*c*) kristallisiert. Beide Cyclopentadienylringe sind zentrosymmetrisch an das Re-Atom gebunden in vergleichbaren Abstand wie beim homologen Cp_2TcCl , jedoch sind die Re–Ring–Abstände kürzer und die Re–Cl Abstände länger als in der V^{III} -Verbindung (Tabelle 3). Ausgewählte Abstände und Winkel sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengefasst.

Ähnlich den beiden Verbindungen Cp_2VCl und Cp_2TcCl besitzt **1** mit einer trigonal-planaren Anordnung der beiden Ringzentren und des Chloridions um das Re-Atom quasi *C*_{2v} Symmetrie (Fig. 2). Wie aus Fig. 2 ersichtlich wird, besitzen die

Tabelle 4

Positionsparameter ($\text{Re} \times 10^5$, $\text{Cl} \times 10^4$, $\text{C} \times 10^3$) mit Standardabweichungen in Klammern von Cp_2ReCl (1)

Atom	x	y	z	B (\AA^2)
Re	-23960(6)	23881(3)	58968(3)	2.435(9)
Cl	-4192(6)	1385(3)	4255(2)	5.34(7)
C(1)	-216(2)	396.1(9)	504.3(8)	4.0(2)
C(2)	-452(2)	363.4(9)	472.4(8)	4.0(2)
C(3)	-543(3)	354(1)	563(1)	7.8(3)
C(4)	-374(2)	380(1)	657(1)	5.7(3)
C(5)	-153(2)	409.0(9)	620(1)	4.3(3)
C(6)	-234(2)	101(1)	705(1)	5.4(3)
C(7)	-112(2)	65.4(9)	631.3(9)	4.0(2)
C(8)	+81(3)	132(1)	638(1)	7.8(4)
C(9)	+97(2)	209(1)	718(1)	5.0(3)
C(10)	-102(2)	191(1)	755.5(9)	5.1(2)

homologen Verbindungen der unterschiedlichen Raumgruppen annähernd dieselbe Molekülsymmetrie, sie unterscheiden sich lediglich in der Packung und Orientierung der vier Moleküle in der Elementarzelle.

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungsabstände in pm und Winkel in Grad [Cp(I) bedeutet das Zentrum des Ringes C(1)–C(2) ··· C(5), Cp(II) das Zentrum des Ringes C(6)–C(7) ··· C(10)]

Re–Cp(I)	187.86(3)		
Re–Cp(II)	187.37(3)		
Re–Cl	243.8(3)		
Re–C(1)	228.6(9)	C(1)–C(2)	137.0(10)
Re–C(2)	228.0(10)	C(2)–C(3)	143.0(20)
Re–C(3)	223.0(20)	C(3)–C(4)	137.0(30)
Re–C(4)	221.0(10)	C(4)–C(5)	156.0(20)
Re–C(5)	220.0(10)	C(5)–C(1)	145.0(10)
Re–C(6)	227.9(9)	C(6)–C(7)	144.0(20)
Re–C(7)	231.0(10)	C(7)–C(8)	138.0(20)
Re–C(8)	223.0(10)	C(8)–C(9)	140.0(20)
Re–C(9)	220.4(8)	C(9)–C(10)	140.0(20)
Re–C(10)	217.0(10)	C(10)–C(6)	141.0(20)
Cl–Re–Cp(I)	106.94(7)		
Cl–Re–Cp(II)	105.47(7)		
Cp(I)–Re–Cp(II)	147.58(2)		
C(2)–C(1)–C(5)	106.0(10)	C(7)–C(6)–C(10)	105.0(10)
C(1)–C(2)–C(3)	111.0(20)	C(6)–C(7)–C(8)	109.0(10)
C(2)–C(3)–C(4)	112.0(10)	C(7)–C(8)–C(9)	110.0(10)
C(3)–C(4)–C(5)	103.0(10)	C(8)–C(9)–C(10)	106.0(20)
C(1)–C(5)–C(4)	109.0(10)	C(5)–C(10)–C(9)	111.0(10)

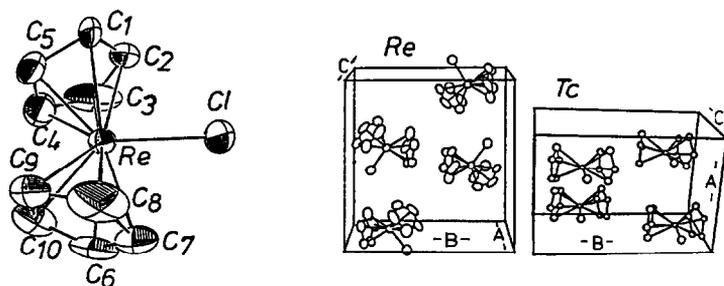


Fig. 2. (Links) Die Molekülstruktur von Cp_2ReCl ; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. (Rechts) Die Elementarzellen von Cp_2ReCl und Cp_2TcCl .

Ladungsverteilung

Nachdem mit der vorliegenden Strukturaufklärung von **1** die kristallographischen Parameter der drei homologen Verbindungen von V, Tc und Re zugänglich sind, wird nun die Ladungsverteilung in den drei Molekülen diskutiert.

Alle drei Moleküle (Tabelle 3) sind trigonal-planar aufgebaut und besitzen eine zweizählige Symmetrieachse, die durch das Chloridion und die Winkelhalbierende des Ringzentrum– M^{III} –Ringzentrum Winkels festgelegt wird (Fig. 2). Die M–Ringzentrum Abstände der beiden η^5 -gebundenen Cyclopentadienylringe sind mit 187 (Re) bis 194 (V) pm (Tabelle 3) auffallend kurz, der Winkel $\text{centr}_1\text{–M–centr}_2$ ist mit 140° (V) bis 148° (Re) relativ groß, so daß die Cp_2M^+ -Partialeinheit des Moleküls sehr stark an das unpolare Ferrocen erinnert. Dadurch wird die Polarität des Moleküls (experimentell erfaßbar durch Messung des elektrischen Dipolmoments) durch das M–Cl^{2+} -Fragment entlang der C_2 -Molekülsymmetrieachse hervorgerufen.

Das elektrische Dipolmoment der Cp_2MCl -Verbindungen berechnet sich nach der Gleichung:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{exp}}^2 = & \left\{ \sum q_{\text{centr},i} r_{\text{M–centr},i} \cos(\alpha/2) - q_{\text{Cl,eff}} r_{\text{M–Cl}} \cos(\beta + \alpha/2 - 180) \right\}^2 \\ & + \left\{ q_{\text{centr},1} r_{\text{M–centr},1} \sin(\alpha/2) \right. \\ & \left. - q_{\text{centr},2} r_{\text{M–centr},2} \sin(\alpha/2) + q_{\text{Cl,eff}} r_{\text{M–Cl}} \sin(\beta + \alpha/2 - 180) \right\}^2 \end{aligned}$$

wobei q = Ladung in e^- , r = Abstand in pm, $q_{\text{centr},1} r_{\text{M–centr},2} \cos(\alpha/2) = \mu_{\text{Cp}_2\text{M}}$, Partialmoment der Cp_2M -Einheit parallel zur C_2 -Achse, $q_{\text{Cl,eff}} r_{\text{M–Cl}} \cos(\beta + \alpha/2 - 180) = \mu_{\text{M–Cl}}$, Partialmoment der M–Cl Einheit parallel zur C_2 -Achse und die drei letzten Terme der Gleichung die entsprechenden Partialmomente senkrecht zur C_2 -Achse bedeuten.

Die berechneten Partialmomente, das experimentell gemessene Dipolmoment und die effektiven Ladungen der Chlorid-Liganden sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Die makroskopisch nach außen wirksame Ladungsverteilung des Moleküls (Dipolmoment) setzt sich aus den partiellen Bindungsmomenten parallel zur C_2 -Achse zusammen ($\mu_{\text{Cp}_2\text{M}}$ und $\mu_{\text{M–Cl}}$), da die hohe Molekülsymmetrie im Falle der V^{III} - und der Tc^{III} -Verbindung keine, für das Cp_2ReCl nur vernachlässigbar kleine Partialmomente senkrecht zur Hauptsymmetrieachse zuläßt. Während die berechneten Partialmomente der Cp_2M -Einheit der einzelnen Verbindungen

Tabelle 6

Berechnetes, experimentell bestimmtes Dipolmoment und elektrische Partialmomente der Cp_2MCl -Verbindungen ($\text{M} = \text{V}, \text{Tc}$ und Re) in Debye neben berechneten effektiven Ladungen des Chloridions in e^-

	Cp_2VCl	Cp_2TcCl	Cp_2ReCl
μ_{ber}	3.79	5.24	5.77
μ_{exp}	3.90	5.16	5.70
$\mu_{\text{Cp}_2\text{M}, \perp}$	6.47	5.61	5.03
$\mu_{\text{Cp}_2\text{M}, \parallel}$	0.00	0.01	0.02
$\mu_{\text{M-Cl}, \perp}$	10.37	10.77	10.73
$\mu_{\text{M-Cl}, \parallel}$	0.00	0.12	0.12
$q_{\text{eff}, \text{Cl}} (e^-)$	0.903	0.915	0.917

aufgrund der unterschiedlich großen $\text{centr}_1\text{-M-centr}_2$ Winkel stark variieren, sind die Beiträge der M-Cl Partialmomente vergleichbar. Somit haben die sich in ihrem Betrag stark unterscheidenden Dipolmomente ihre Ursache im Winkel α , der von Verbindung zu Verbindung variiert.

Die aus der Ladungsverteilung berechneten effektiven Ladungen der Chloridliganden nehmen vom $\text{V}^{\text{III}} (3d^2)$ über das $\text{Tc}^{\text{III}} (4d^4)$ zum $\text{Re}^{\text{III}} (5d^4)$ geringfügig zu. Im Gegensatz zum V^{III} mit seiner nur teilweise besetzten $3d$ -Schale wird das Tc^{III} mit vollständig besetzter $3d$ -Schale stärker abgeschirmt, so daß in der Tc -Verbindung im Gegensatz zur V -Verbindung infolge der kleineren elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem Zentralion und dem Chloridliganden eine höhere Ladungsdichte am Chloridion lokalisiert ist. Durch die zusätzliche Abschirmung der Kernladung aufgrund der vollbesetzten $4d$ -Schale im Cp_2ReCl ist eine noch höhere effektive Ladung am Chloridion in diesem Komplex zu erwarten (Tabelle 6).

Ein ähnliches Verhalten der effektiven Ladungen zeigen die isostrukturellen Verbindungen $\text{Cp}_2\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ für $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}$ und Hf mit einer C_{2v} -Molekülsymmetrie. Die experimentell bestimmten Dipolmomente ermöglichen unter Berücksichti-

Tabelle 7

Kristallographische Daten und Ladungsverteilung der $\text{Cp}_2\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ -Verbindungen ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}$ und Hf)

	Cp_2TiCl_2 [10]	Cp_2ZrCl_2 [11]	Cp_2HfCl_2 [12]
$r_{\text{M-centr}, i}$ (pm)	205.7	219.0	218.0
	205.7	220.0	218.0
$r_{\text{M-Cl}}$ (pm)	236.1	244.8	242.0
	236.7	243.6	243.0
$\text{centr}_1\text{-M-centr}_2$ (°)	130.9	126.6	126.6
$\text{Cl}_1\text{-M-Cl}_2$ (°)	94.4	97.1	97.1
μ_{exp} (D)	5.59	4.86	4.80
	5.80 [13]	4.90 [15]	4.66 [15]
	6.26 [14]	5.90 [14]	
$\mu_{\text{Cp}_2\text{M}, \parallel}$ (D)	8.21	9.47	9.41
$\mu_{\text{MCl}_2, \parallel}$ (D)	13.80	14.33	14.07
$q_{\text{eff}, \text{Cl}} (e^-)$	0.894	0.922	0.923

gung der aus kristallographischen Daten entnommenen Abstände und Winkel die Berechnung der effektiven Ladungen der Chloridionen. Sie nehmen, analog den oben diskutierten $\text{Cp}_2\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}$ -Verbindungen, vom Ti- zum Zr-Komplex verhältnismäßig stark und von der Zr- zur Hf-Verbindung nur noch leicht zu (Tabelle 7).

Die effektiven Ladungen der Chloridliganden sind für Chlorokomplexe der gleichen Übergangsmetallreihe nahezu gleich groß (z.B. q_{eff} für die $3d$ -Elemente Ti^{IV} im Cp_2TiCl_2 $0.894 e^-$ und für V^{III} im Cp_2VCl $0.903 e^-$). In Komplexen, deren Zentralionen der gleichen Valenzschale angehören, können somit für gleiche Liganden näherungsweise die gleichen effektiven Ladungen eingesetzt werden. Anhand dieser effektiven Ladungen der Liganden kann man zum einen bei bekannter Molekülgeometrie die Ladungsverteilung, zum anderen unter Berücksichtigung der experimentell zugänglichen Ladungsverteilung die Strukturdaten des Moleküls (Abstände und Winkel) näherungsweise berechnen. Die geringfügigen Unterschiede beruhen auf der unterschiedlichen d -Elektronenkonfiguration, die für die Ladungsverteilung in den Komplexen zwar eine untergeordnete Rolle spielt, als ein Effekt zweiter Ordnung jedoch spürbar vorhanden ist.

Bildung und Eigenschaften von Cp_2ReH (2) und Cp_3Re (3)

Cp_2ReH (2) ist die thermodynamisch stabilste der Re^{III} -Verbindungen 1–3, sie wird immer bei thermischer oder hydrolytischer Zersetzung von 3 gebildet. Sie kann leicht durch fraktionierte Sublimation vom noch vorhandenen ReCp_3 in Form von zitronengelben Kristallen getrennt werden.

Im EI-Massenspektrum von 2 tritt der Molekülpeak mit der größten Intensität auf. Das Fragmentierungsmuster bei 50°C zeigt folgende Spezies (m/z und relative Intensitäten für ^{185}Re und ^{187}Re in Klammern): Re^+ (184.95, 4.78; 186.94, 8.11), CpRe^+ (250.0, 2.22; 252.02, 0.97), CpReH^+ (251.02, 0.94; 253.0, 1.3), Cp_2Re^+ , $^{185}\text{ReCp}_2\text{H}_2^+$ (315.03, 55.63; 317.06, 82.86), Cp_2ReH^+ (316.03, 72.83; 318.06, 100.0) und $^{187}\text{ReCp}_2\text{H}_2^+$ (319.06, 10.33). Das Auftreten der CpRe^+ und CpReH^+ Fragmente unterstreicht die thermische Stabilität von 2 gegenüber 3.

Das ^1H -NMR Spektrum von 2 zeigt ein Dublett bei 4.207 und 4.202 ppm (RT, d_8 -Toluol, HWB = 2.3 Hz, TMS) mit einer Kopplungskonstante $J(\text{H}-\text{H}) = 0.88$ Hz für die Ringprotonen und ein breites Signal bei -12.973 (HWB = 5.7 Hz) für den Hydridwasserstoff, in einem Verhältnis 10:1. Die Werte der chemischen Verschiebungen liegen etwas tiefer als die Literaturwerte [6–9]. Die ^{13}C -Verschiebung beträgt 64.47 (6.0 Hz) ppm (Tab. 1).

Analog der Synthese von TcCp_3 [2], führt die stöchiometrische Umsetzung von Cp_2ReCl mit KCp (Molverhältnis 1:1) in siedendem Tetrahydrofuran zum weinroten ReCp_3 (3). Während Cp_2TcCl schon bei Raumtemperatur zum TcCp_3 umgewandelt wird, reagiert 1 mit KCp erst bei höheren Temperaturen und nach längerer Zeit. Erst nach dreitägigem Kochen am Rückfluß schlägt die braune Lösung des Chlorids nach rot um. Durch Extraktion des getrocknetem Reaktionsgutes läßt sich, nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels, ein hellrotes Öl gewinnen, das innerhalb von wenigen Minuten zu analysenreinen orange-roten, buschartigen, Nadeln erstarrt (Ausbeute: größer als 90%). Die Verbindung läßt sich im Vakuum ab 100°C in Form von gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sehr empfindlichen, nadelförmigen Kristallen sublimieren. Führt man die Sublimation unterhalb 80°C durch, oder erhitzt man für längere Zeit eine Lösung von 3 in Toluol, so bildet sich mit großer Ausbeute das Hydrid (2).

Das EI-Massenspektrum von **3** zeigt charakteristische Peaks für folgende Fragmente (m/z in Klammern): Cp_3Re^+ (382/380), Cp_2Re^+ (317/315), Re^+ (187/185); Cp_3ReH^+ (383/381), Cp_2ReH^+ (318/316), ReH_4^+ (191/189), ReH_3^+ (190/188) und ReH_2^+ (189/187). Im Gegensatz zum homologen TcCp_3 [2], konnten keine Fragmente beobachtet werden, die auf die Bildung eines ReCp_4^+ -Fragments hindeuten würden. Während die Re^+ Fragmente mit den entsprechend den Re-Isotopen zu erwartenden relativen Intensitäten registriert wurden, fehlten im Fragmentierungsmuster des MS die Spezies für das Rheniummonohydrid.

Die aufgrund der räumlichen Verhältnisse für Cp_3Tc postulierten Überlegungen [2] gelten auch für **3**. Wie aus den $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen zu entnehmen ist, sind auch hier zwei Fünfringe pentahapto, der dritte monohapto gebunden. Bei 300 K wurden fünf scharfe Protonensignale für die η^5 -gebundenen Ringe (3.640, 3.873, 3.970, 4.073/4.054 und 4.171/4.167 ppm, d_8 -Toluol, TMS) mit HWB von 1.5 bis 2.0 Hz gemessen. Für den σ -gebundenen Ring liegen die chemischen Verschiebungen bei 2.879/2.873 (d, α), 6.21 (m, β) und 6.52 (m, γ) ppm. Aus den NMR-Daten geht hervor, daß in **3** ähnlich wie bei Cp_3Tc die Rotation der zwei η^5 -gebundenen Ringe selbst bei Raumtemperatur sterisch behindert ist. Weiterhin muß die Ringebene des dritten, σ -gebundenen Ringes, mit der Halbierenden des Cp_1 -Re- Cp_2 Winkels einen Winkel von ca. $3\text{--}4^\circ$ bilden.

Experimentelles

Materialien. Rheniumpentachlorid wurde durch Chlorierung von Rheniummetall mittels Cl_2/CCl_4 erhalten. Auch kommerziell erhältliches (CERAC Rare Inorganic Chemicals, Micropure, Niederlanden) Penta-, Tetra- und Trichlorid wurde als Ausgangsreagenzien verwendet. Vanadiumtrichlorid wurde durch thermische Zersetzung von Vanadiumtetrachlorid (erhalten durch Chlorierung von metallischem Vanadium mittels Cl_2) hergestellt.

Instrumentelle Untersuchungen. Über die für die instrumentelle Analytik und Untersuchung verwendeten Geräte wurde früher berichtet [2].

Synthese von Cp_2ReCl (1). 4.996 g (13.74 mMol) ReCl_5 werden mit 5.686 g 54.57 mMol KCp (Molverhältnis $\text{ReCl}_5 : \text{KCp} = 1 : 3.97$) in THF 24 h am Rückfluß gekocht. Die anfangs tiefrote Farbe der Lösung ändert sich nach einigen Stunden zu braun. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Vakuum wird das Reaktionsgut mit n-Pentan extrahiert. Schon nach einer Stunde bilden sich am Kolbenrand, wie beim Cp_2TcCl [2], die charakteristischen braun-schwarzen Nadeln von Cp_2ReCl . Ausbeute 0.504 g, entspricht 10.4%, bezogen auf das eingesetzte ReCl_5 .

In einem zweiten Versuch wurden 0.742 g (2.041 mMol) ReCl_5 mit 0.539 g (5.172 mMol) KCp (Molverhältnis $\text{ReCl}_5 : \text{KCp} = 1 : 2.53$) unter ähnlichen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Ausbeute: 76.0 mg, entspricht 10.6%, bezogen auf das eingesetzte ReCl_5 .

Synthese von Cp_2VCl . 5.249 g (33.66 mMol) VCl_3 werden mit 6.954 g (66.74 mMol) KCp in Benzol 5 Tage lang am Rückfluß gekocht und das getrocknete Reaktionsgut zweimal mit n-Pentan extrahiert. Ausbeute: 5.637 g Cp_2VCl , entspricht 78.0%, bezogen auf das angesetzte VCl_3 .

Synthese von Cp_2ReH (2). Läßt man nach der Extraktion von **1** mit Pentan den Rückstand mit KCp -Überschuß in THF reagieren und extrahiert man das getrocknete Reaktionsgut mit Pentan, so erhält man Cp_2ReH (**2**) in Form von gelben

Nadeln mit 18% Ausbeute. Reines Cp_2ReCl läßt sich durch kontrollierte Hydrolyse und anschließende Sublimation bzw. durch thermische Behandlung von **3** mit mehr als 90% Ausbeute erhalten.

Synthese von Cp_3Re (3). Cp_3Re wurde durch Reaktion von **1** mit Kcp in THF nach dreitägigem Kochen am Rückfluß erhalten. Nach Entfernung des Lösungsmittels, Extraktion des Rückstandes mit n-Pentan und Entfernung des Pentans wird ein hellrotes Öl gewonnen, das innerhalb weniger Minuten zu buschartigen orange-roten Nadeln erstarrt. Die kristalline, äusserst empfindliche Verbindung läßt sich im Vakuum (0.1 Torr) bei $100^\circ C$ in Form von orange-roten Nadeln ohne Verluste sublimieren. Ausbeute über 90%; MP = $79-80^\circ C$.

Röntgenstrukturanalyse von 1. Orange-roter, durchsichtiger, nadelförmiger Kristall (n-Pentan, $0.12 \times 0.25 \times 0.6$ mm³), monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14), Gitterkonstanten aus 25 Reflexen ($6.71 < \theta < 22.70^\circ$), $a = 582.8(1)$, $b = 1251.2(2)$, $c = 1306.6(4)$ pm und $\beta = 107.24(2)^\circ$, $Z = 4$, $V = 910.0 \times 10^6$ pm³, $\mu = 137.74$ cm⁻¹, $F(000) = 648$, $d_{roce} = 2.568$ Mg m⁻³, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans, 9 Reflexe, $6.75 < \theta < 16.17^\circ$), Transmissionsfaktoren (min/max) = 0.821/1.000, Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer CAD4, Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm, Graphit-Monochromator, $\omega-2\theta$ scans im Bereich $4 < 2\theta < 50^\circ$, h (-16/16), k (-14/14), l (0/14); 3350 gemessene Reflexe, davon 1596 unabhängige Reflexe, $R_{int} = 0.016$, 1344 mit $I > 4\sigma(I)$. Drei Reflexe zur Intensitätskontrolle jede Stunde (Schwankung min/max = 0.977/1.012), alle 100 Reflexe Orientierung überprüft. Strukturlösung mittels direkter Methoden sowie Fourier- und Differenzfouriersynthesen. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, die Wasserstoffatome auf idealen Positionen festgehalten (C-H = 95 pm, $B_{iso} = 5.0$ Å²) in die Strukturberechnung miteinbezogen aber nicht verfeinert, $R = 0.029$, $R_w = [\sum_w (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum_w F_o^2]^{1/2} = 0.059$, $w = 1/[\sigma(F_o)]^2$, $\sigma(F_o) = \sigma(F_o^2)/2F_o$, $\sigma(F_o^2) = [\sigma^o(I) + (PI)^2]^{1/2}/LP$, $P = 0.07$, Restelektronendichte (max/min) = $+1.36/-1.16$ e⁻/Å³, $\Delta/\sigma_{max} = 0.04$, Extinktionsfaktor $\xi = 3.8 \times 10^{-7} \{F_c = F_c/[1 + \xi(F_c)^2 LP]\}$. Goof = $[\sum_w (|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 1.579$. Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SDP-Plus (Micro Vax II) [16]. Die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen [17]. Die Lageparameter und die wichtigsten Bindungslängen und Winkel sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengefasst.

Danksagung

Wir danken Herrn Ing. E. Dornberger für seine Hilfe bei der Präparation der Ausgangschloride, Herrn Ing. W. Roth für die massenspektroskopischen Untersuchungen, Herrn J. Müller für die NMR-Messungen und Herrn B. Powietzka für die Messung der magnetischen Suszeptibilität.

Den Fonds der chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln.

Literatur

- 1 D. Baudry und M. Ephretikhine, J. Organomet. Chem., 195 (1980) 213.
- 2 C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, J. Rebizant und M.L. Ziegler, J. Organomet. Chem., 396 (1990) 315.

- 3 E.O. Fischer, S. Vigoureux und P. Kuzel, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 701.
- 4 B.F. Fiesemann und G.D. Stucky, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 43.
- 5 S. Fraga, J. Karwowski und K.M.S. Saxena, *Handbook of Atomic Data*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- 6 D.K. Huggins und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4474.
- 7 E.O. Fischer und M.W. Schmidt, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 99.
- 8 M.L. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 3916.
- 9 P. Pasman und J.J.M. Snel, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 387.
- 10 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldarriaga-Molina und R. Ropas, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 1622.
- 11 K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Forder, S.R. Critchley, B. Benton und G.R. Rees, *Acta Crystallogr.*, B30 (1974) 2290.
- 12 C.H. Saldarriaga-Molina, A. Clearfield und J. Bernat, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 79.
- 13 A. Jensen, V.H. Christiansen, J.F. Hansen und T. Litkowski, *Acta Chem. Scand.*, 26 (1972) 2898.
- 14 S.A. Giddings und R.J. Best, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2393.
- 15 E.N. Kharlamova, D.N. Brainina und E.N. Gur'yanova, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1970) 2898.
- 16 Enraf-Nonius, SDP-Plus: Structure Determination Package, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1987.
- 17 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 18 R.A. Paciello, P. Kiprof, E. Herdweck und W. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2890.