

Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen

CXXXIV ^{*}. ¹⁷O-NMR-Spektroskopie an Organorhenium(VII)-oxiden

Wolfgang A. Herrmann ^{*}, Fritz E. Kühn ¹, Peter W. Roesky ²

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-85747 Garching b. München, Deutschland

Eingegangen den 13. Mai 1994

Abstract

A series of organorhenium(VII) oxides of general composition R-ReO₃ (e.g. R = alkyl, alkenyl, σ -aryl, π -aryl) as well as five- and six-coordinate adducts of formula R-ReO₃ · L_n (n = 1, 2) were subjected to ¹⁷O-NMR spectroscopy. The chemical shift of the oxo function depends mainly on the donor properties of the ligand R and correlates well with the electron density at the rhenium. The chemical shift also depends on the solvent, especially if the ligand R: (i) is not a strong donor, and (ii) causes no steric hindrance.

Zusammenfassung

Eine Reihe von Organorhenium(VII)-oxiden des Typs R-ReO₃ (z.B. R = Alkyl, Alkenyl, σ -Aryl, π -Aryl) sowie fünf- und sechsfach koordinierte Addukte der Formel R-ReO₃ · L_n (n = 1, 2) wurden ¹⁷O-NMR-spektroskopisch untersucht. Die chemische Verschiebung der Oxogruppen ist im wesentlichen eine Funktion der Donorfähigkeit des Liganden R und spiegelt den Elektronenhaushalt des Zentralmetalls Rhenium in guter Näherung wider. Außerdem besteht eine deutliche Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der Oxogruppen von der Donorfähigkeit des Lösungsmittels, insbesondere bei Verbindungen mit solchen Liganden R, die nur schwach ausgeprägte Donoreigenschaften und geringen Platzbedarf haben.

Keywords: ¹⁷O-NMR spectroscopy; Organorhenium(VII) oxides

1. Einleitung

Einfache, ergiebige Darstellungsmethoden für Organorhenium(VII)-oxide der allgemeinen Formel R-ReO₃ [2] ermöglichten in den vergangenen Jahren eine eingehende Untersuchung dieser Stoffklasse. Insbesondere die katalytische Aktivität [3] einiger dieser Verbindungen erfordert ein Struktur- und Reaktivitätsverständnis. Es hat sich gezeigt, daß durch Variation des organischen Restes R und durch Einsatz von koordinierenden Liganden L (z.B. L = Pyridin, Chinclidin, 2,2'-Bipyridin) Eigenschaften und katalytische

Aktivität der Verbindungen erheblich verändert werden können [4]. Da sich die Verbindungen lediglich in der Art des organischen Restes R unterscheiden, sollten sich Reaktivitätsunterschiede auch im stark variablen Elektronenhaushalt der Oxogruppen widerspiegeln und eine Korrelation zwischen den chemischen Eigenschaften der Verbindungen und der chemischen Verschiebung der ¹⁷O-NMR-Resonanzen möglich sein. Elektronenreichtum schirmt den Sauerstoffkern ab und äußert sich in Hochfeldresonanzen, während Elektronenarmut die ¹⁷O-NMR-Signale zu tiefem Feld verschiebt. Je nach Bedarf kann sich der Oxoligand mit 4–6 Elektronen an der Bindung beteiligen, so daß der Verschiebungsunterschied $\Delta\delta(^{17}\text{O})$ zwischen den Extremsituationen deutlich sein sollte. Einkristall-Röntgenstrukturanalysen an zahlreichen Verbindungen des Typs R-ReO₃ haben gezeigt, daß Komplexgeometrie und Haptizität (des organischen Restes R) nur geringe

^{*} CXXXIII. Mitteilung dieser Reihe vgl. Ref. [1].

^{*} Corresponding author.

¹ Stipendiat der Hermann-Schlosser-Stiftung.

² Kekulé-Stipendiat des Fonds der Chemischen Industrie.

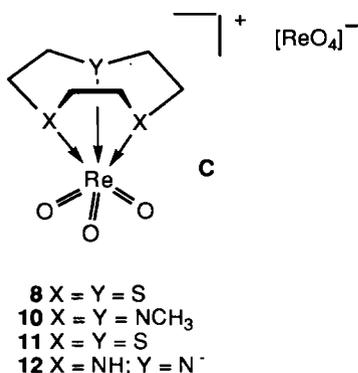
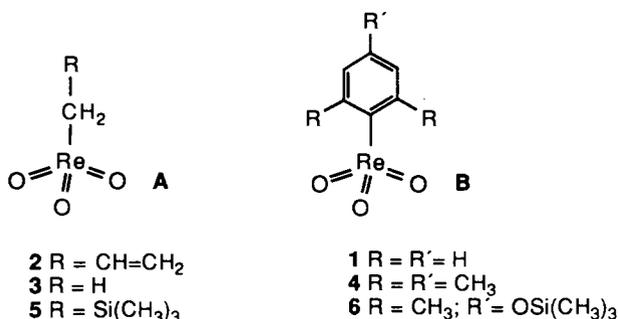
Einflüsse auf die Re–O-Abstände und die Bindungswinkel nehmen [2,5]. Da die ^{17}O -NMR-Spektroskopie Ligandeneinflüsse empfindliche erfassen sollte, haben wir eine umfassende Studie zu diesem Thema vorgenommen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Liganden- und Solvenseffekte stehen im Vordergrund der Betrachtungen und werden voneinander getrennt abgehandelt.

2.1. Ligandeneffekte

Die Verbindungen mit den stärksten ^{17}O -NMR-Tiefeldverschiebungen sind diejenigen mit σ -Aryl- und σ -Alkyl-Liganden der Formeln **A** bzw. **B** (vgl. Tabelle 1).



Diese Verbindungen haben im kristallinen Zustand Tetraedergeometrie [5]. Bei den Arylkomplexen **1**, **4** und **6** (Tabelle 1) beeinflusst die Substitution des Phenylrestes die chemische Verschiebung des ^{17}O -NMR-Signals. Gegenüber dem unsubstituierten Phenyl-Komplex **1** verursachen Methylsubstituenten am Phenylring (Mesityltrioxorhenium (**4**), [(2,6-Dimethyl-4-(trimethylsiloxy)phenyl)trioxorhenium (**6**)) eine Hochfeldverschiebung in der Größenordnung von immerhin 100 ppm, Fluorsubstituenten (z.B. (σ -Pentafluorphenyl)trioxorhenium; Tabelle 2) dagegen eine Tiefeldverschiebung [5]. Elektronenziehende und -schiebende Substituenten im Phenylrest steuern also die Metall-Lewis-Acidität und indirekt auch die Elektro-

Tabelle 1

Chemische Verschiebung $\delta(^{17}\text{O})$ (in ppm) von Organotrioxorhenium(VII)-Komplexen vom Typus R–ReO₃^a

Verbindung	$\delta(^{17}\text{O})$	Lösungsmittel	Lit.
PhReO ₃	1 912	THF	5b
CH ₂ =CHCH ₂ ReO ₃	2 894	THF	– ^{b,c}
CH ₃ ReO ₃	3 829	CDCl ₃	– ^b
MesReO ₃	4 811	CDCl ₃	5b
(CH ₃) ₃ SiCH ₂ ReO ₃	5 808	<i>n</i> -Pentan	2b
Me ₃ SiOXYReO ₃	6 800	CDCl ₃	5b
[HB(pz) ₃]ReO ₃	7 785	THF	8e
[ReO ₃ (9S3)] ⁺	8 781	H ₂ O	– ^b
[ReO ₃ (terPy)] ⁺	9 775	DMSO	– ^b
[ReO ₃ ((CH ₃) ₃ 9N3)] ⁺	10 752	H ₂ O	– ^b
[ReO ₃ (9N3)] ⁺	11 731	H ₂ O	– ^b
ReO ₃ ((9N3 - H)	12 703	H ₂ O	8a
C ₅ H ₅ ReO ₃	13 691	CDCl ₃	– ^b
[C ₅ H ₄ (CH ₃)ReO ₃	14 674	CDCl ₃	– ^b
(L _c ReO ₃)(ReO ₄)	15 660	THF	– ^b
[C ₅ (CH ₃) ₅]ReO ₃	16 647	CDCl ₃	– ^b
[C ₅ (CH ₃) ₄ (C ₂ H ₅)]ReO ₃	17 646	CDCl ₃	– ^b
[(CH ₃) ₃ Si]ReO ₃	18 719	CDCl ₃	– ^b
[(CH ₃) ₃ Sn]ReO ₄	19 574	THF	10a
NH ₄ ReO ₄	20 563	H ₂ O	– ^b
KReO ₄	21 562	THF	10a

^a Abkürzungen der organischen Reste R: Ph = Phenyl, Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, Xy = 2,6-Dimethylphenyl, HB(pz)₃ = *N,N',N''*-(Hydridotris(1-pyrazolyl)borato), (9S3) = 1,4,7-Trithiacyclononan, (terPy) = *N,N',N''*-Terpyridin, (9N3) = 1,4,7-Triazacyclononan, L_c = *N,N'*-Dicyclohexylethylendiimin.

^b Diese Arbeit sowie Daten aus Ref. [2d, 8d, 9c, 14b].

^c Spektrum wurde wegen der Thermolabilität von **2** bei –55°C aufgenommen.

nendichte an den O-Liganden. Erst kürzlich konnte gezeigt werden, daß die Lewis-Acidität an Re(V) direkt mit $\delta(^{17}\text{O})$ korreliert werden kann [6].

Auch die Alkyl-Derivate zeigen deutliche Substituenteneffekte. Im Gegensatz zu den σ -Arylresten, die einen –I- und einen +M-Effekt ausüben können, verfügen Alkylreste nur über einen +I-Effekt. Dieser führt aber bei Methyltrioxorhenium (**3**) zu einer stärkeren Hochfeldverschiebung des Oxo-Signals als der +M-Effekt bei **1**. Offensichtlich überwiegt bei **1** der –I-Effekt der Phenylgruppe, was sich gegenüber **3** durch eine Tiefeldverschiebung um etwa 40 ppm zeigt (Tabellen 1 und 3). Der elektronenreichere Silaneopentylrest (CH₃)₃SiCH₂- [**2b**] verursacht gegenüber dem Methylrest [**7**] von **3** eine Hochfeldverschiebung von ca. 25 ppm (Tabelle 1).

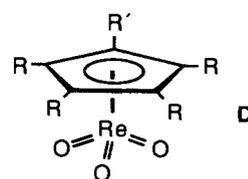
Die Alkenyl-Verbindung η^1 -Allyltrioxorhenium(VII) (**2**) [**2g**] ist gegenüber **3** in THF etwa 20 ppm stärker tiefeldverschoben (**2**: $\delta(^{17}\text{O}) = 894$ ppm, **3**: $\delta(^{17}\text{O}) = 870$ ppm, Tabellen 1 und 3). Ein signifikanter Einfluß der zum Re-Zentrum β -ständigen Doppelbindung auf die chemische Verschiebung der Oxo-Liganden kann nicht festgestellt werden.

Stärkere Hochfeldverschiebung als die σ -Alkyl- und

Tabelle 2

Chemische Verschiebungen $\delta(^{17}\text{O})$ (in ppm) und Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ (in Hz) von donorstibuierten Trioxorhenium(VII)-Komplexen $\text{R-ReO}_3(\text{L}_n)^a$ mit $n = 1, 2$

Verbindung	$\delta(^{17}\text{O})$	$\Delta\nu_{1/2}$	Lösungs- mittel	Lit.
$\text{Ph}_f\text{ReO}_3(\text{Chinuc})$	22a 978	n.b.	C_6D_6	5b
$\text{PhReO}_3(\text{Chinuc})$	1a 947	n.b.	THF	5b
$\text{CH}_3\text{ReO}_3(^t\text{BuPy})$	3b 881	180	CDCl_3	– b,d
$(\text{CH}_3\text{ReO}_3)_2(\text{Urotropin})$	3c 879	254	CDCl_3	– b,d
$(\text{CH}_3\text{ReO}_3)_2(\text{dpi})$	3d 861	110	CDCl_3	– b,d
$\text{CH}_3\text{ReO}_3(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5)$	3e 849	n.b.	C_6D_6	– b,d
$\text{CH}_3\text{ReO}_3(\text{bpm})$	3f 838	300	CDCl_3	– b
$\text{CH}_3\text{ReO}_3(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5)$	3g 837	81	CDCl_3	– b,d
$\text{CH}_3\text{ReO}_3(o\text{-MOA})$	3h 826	n.b.	CH_2Cl_2	13a
$\text{CH}_3\text{ReO}_3(m\text{-MOA})$	3i 826	n.b.	CH_2Cl_2	13a
$\text{CH}_3\text{ReO}_3(p\text{-MOA})$	3j 829	n.b.	CH_2Cl_2	13a
$\text{CH}_3\text{ReO}_3(^t\text{BuBipy})^c$	3k 728	1340	CDCl_3	– b,d
$\text{CH}_2\text{ClCOOReO}_3(\text{CH}_3\text{CN})^c$	23 793	150	CH_3CN	– b
$\text{CH}_3\text{COOReO}_3(\text{CH}_3\text{CN})^c$	24 790	100	CH_3CN	– b
Glutaryl $(\text{ReO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2^c$	25 789	270	CH_3CN	– b
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOReO}_3(\text{CH}_3\text{CN})^c$	26 788	100	CH_3CN	– b
$\text{CF}_3\text{COOReO}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2^c$	27 841	80	CH_3CN	– b
		830		
$\text{C}_3\text{F}_7\text{COOReO}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2^c$	28 841	70	CH_3CN	– b
		812		
		170		
Glutaryl $(\text{ReO}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_4^c$	29 841	110	CH_3CN	– b
		811		
		160		
$\text{CCl}_3\text{COOReO}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2^c$	30 841	100	CH_3CN	– b
		804		
		650		
$(\text{L}_c\text{ReO}_3)(\text{ReO}_4)^c$	15 791	80	THF	– b
		744		
		130		



- 13** R = R' = H
14 R = H; R' = CH₃
16 R = R' = CH₃
17 R = CH₃; R' = C₂H₅

Diese Verbindungen sind im Festkörper (Röntgenstrukturen vgl. Lit. [2d,8]) oktaedrisch koordiniert. Jeder Oxo-Gruppe steht ein Donoratom des Liganden gegenüber. Die Geometrie der Trioxorhenium-Gruppe, formal $[\text{ReO}_3]^+$, unterscheidet sich kaum vom Verbindungstyp $(\sigma\text{-R})\text{-ReO}_3$. Die für kationische Komplexe auf den ersten Blick überraschend große Hochfeldverschiebung erklärt sich aus den guten Donoreigenschaften der *N*-Liganden sowie ihrer im Vergleich zu den Alkyl- bzw. Arylresten andersartigen Koordinationsgeometrie, was einen einfachen Vergleich verbietet. Die als σ -Donoren wirkenden *N*-Atome stehen jeweils in *trans*-Position zu den Oxoliganden. Das ausgeprägte Donorvermögen schlägt sich u.a. darin nieder, daß diese Liganden Dirheniumheptaoxid bei Raumtemperatur in Sekundenfrist quantitativ in $[\text{LReO}_3]^+$ und $[\text{ReO}_4]^-$ spalten [2d]. Die Donorqualität und die günstige Koordinationsgeometrie im Vergleich mit den oben diskutierten *neutralen* Trioxorhenium(VII)-Komplexen überkompensieren den Einfluß der positiven Komplexladung auf die Sauerstoffatome. Allerdings zeigt sich innerhalb der Verbindungsklasse C ein deutlicher $\Delta\delta(^{17}\text{O})$ -Effekt in Abhängigkeit vom verwendeten Donorliganden (Tabelle 1). Der Komplex $[\text{ReO}_3(9\text{S}3)]^+$ (9S3 = 1,4,7-Trithiacyclononan) (**8**) weist die stärkste Tieffeldverschiebung auf, der neutrale Komplex $[\text{ReO}_3(9\text{N}3 - \text{H})]$ (9N3 = 1,4,7-Triazacyclononan) (**12**) die geringste. Ursache dafür ist die geringere Donorfähigkeit des *S*- gegenüber dem *N*-

σ -Arylkomplexe mit Trioxorhenium(VII)-Rest zeigen die kationischen Trioxorhenat(VII)-Komplexe mit cyclischen dreizähligen Basen [2d,8] der Formel C.

Tabelle 3

Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung $\delta(^{17}\text{O})$ (in ppm) von Trioxorhenium(VII)-Komplexen ^a

Solvens	MeReO_3	PhReO_3	MesReO_3	$\text{Me}_3\text{SiOXyReO}_3$	$\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReO}_3$
THF	870	912	836	821	653
CH_3OH	861	–	–	–	–
<i>n</i> -Pentan	835	872	–	813	–
Aceton	833	–	–	–	–
CHCl_3	829	–	811	–	–
CH_3CN	824	–	–	–	–
Toluol	823	–	–	–	–
Benzol	823	856	809	805	655
Δ_{ges}^b	47	56	27	21	8

^a Abkürzungen der Reste R vgl. Tabelle 1.

^b Δ_{ges} = Gesamtverschiebungsdifferenz der jeweiligen Verbindung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

Liganden, im Falle von **12** auch das Fehlen der positiven Ladung. Der stärkere Abzug von Elektronendichte von den Sauerstoffatomen beim Trithiakomplex spiegelt sich auch in der Festkörperstruktur wieder; der gegenüber dem Re–N-Abstand deutlich größere S–Re-Abstand wird von einer gegenläufigen Entwicklung beim Re–O-Abstand begleitet [2d,8]. Auch die IR-Spektren der Komplexe unterstützen diese Deutung [2d,8]. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen **11** und **12** gibt den Einfluß der positiven Komplexladung auf die chemische Verschiebung wieder: $\Delta\delta(^{17}\text{O}) \approx 30$ ppm. Eine weitere Folge der im Vergleich zur Re–N-Bindung deutlich schwächeren Re–S-Bindung ist die bei der ^{17}O -NMR-Messung in H_2O auftretende Zersetzung des Komplexes **8** zu Perrhenat (starkes Signal bei $\delta(^{17}\text{O}) = 565$ ppm), die bei **10** und **11** nicht auftritt. Die vergleichsweise starke ^{17}O -NMR-Tiefeldverschiebung von [Hydridotris(1-pyrazolyl)borato- N,N',N'']trioxorhenium(VII) (**7**) wird darauf zurückgeführt, daß der Tris(pyrazolyl)-Ligand über schlechtere Donoreigenschaften am Stickstoff verfügt als beispielsweise die nicht in aromatische Systeme einbezogenen Stickstoffatome von 1,4,7-Triazacyclononan (9N3). Bei der im Vergleich zu **10** ebenfalls stärkeren Tiefeldverschiebung des Kations (N,N',N'' -Terpyridin)trioxorhenium(VII) (**9**) spielt die vermutlich ungünstigere Sterik des Liganden eine zusätzliche Rolle (*fac*-Konfiguration laut ^{17}O -NMR-Spektrum, Tabelle 1). Eine Festkörper-Strukturbestimmung dieser Verbindung steht aus.

Die stärkste Hochfeldverschiebung von allen bekannten Trioxorhenium(VII)-Komplexen zeigen die Cyclopentadienyl-Derivate **13**, **14**, **16**, **17** (Tabelle 1). Hierbei handelt es sich um π -Aromaten-Komplexe der allgemeinen Formel **D** [9]. Wiederum sind die Substituenteneffekte deutlich. Das ^{17}O -NMR-Signal des Permethyl-Derivats **16** ist im Vergleich zur Stammverbindung **13** um mehr als 40 ppm hochfeldverschoben. Bereits Monomethylierung erbringt eine Hochfeldverschiebung von nahezu 20 ppm. Der Ersatz einer Methyl- durch eine Ethylgruppe in **17** ist praktisch ohne Einfluß (Tabelle 1).



Deutlich unterschiedliche ^{17}O -NMR-Verschiebungen findet man zwischen σ - und π -koordinierten Verbindungen. Sie betragen ca. 250 ppm. Während bei den π -Komplexen der C_nH_m -Ligand das Elektronendefizit des Metallzentrums (Re^{VII}) ausgleicht, ist dies bei σ -Alkyl- und σ -Aryl-Komplexen nicht in vergleichbarer Weise möglich. Stattdessen wird Elektronen-

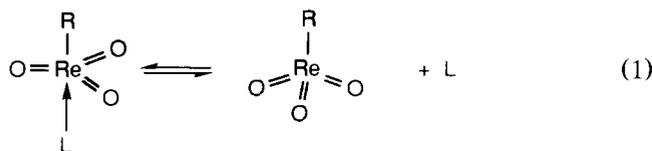
dichte von den Oxoliganden in starkem Maße abgezogen, wodurch es zu einer starken ^{17}O -NMR-Tiefeldverschiebung kommt. Der Re–O-Abstand im Festkörper wird dadurch jedoch praktisch nicht beeinflusst. So beträgt der Re–O-Abstand in **13** ca. 168 pm und in $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{ReO}_3$ (**17**) ca. 170 pm [7,9]. In $\text{K}[\text{ReO}_4]$ (**21**) mit $\delta(^{17}\text{O}) = 562$ ppm wird ein durchschnittlicher Re–O-Abstand von 172 pm gefunden. Hingegen weist die (empfindlichere) IR-Spektroskopie in dieselbe Richtung wie die ^{17}O -NMR-Daten: $\nu(\text{Re–O})_{\text{asym}} = 953$ cm^{-1} für **3**, 878 cm^{-1} für **16** (jeweils in KBr) [2]. Nach Molekülorbital-Rechnungen beträgt bei **3** die Re–O-Bindungsordnung $2\frac{2}{3}$ [10]. Es wird daher angenommen, daß zwei Re–O-Dreifachbindungen in **3** die gegenüber Verbindungen wie **16** reduzierte Zahl bindender Wechselwirkungen zwischen dem Metall und dem organischen Liganden kompensieren [10]. Die Koordination der π -aromatischen Liganden bezüglich der daran beteiligten Re-Orbitale dürfte mit den Verhältnissen beim dreizähligen Basenliganden 9N3 (σ -Donoren (!)) eher vergleichbar sein als mit σ -gebundenen Resten R. Für diese Annahme sprechen nicht nur die größere Ähnlichkeit der ^{17}O -NMR-Daten (vgl. **12** und **13**, Tabelle 1), sondern auch Ähnlichkeiten im Reaktionsverhalten [8,9c].

2.2. Solvenseffekte

Die ^{17}O -NMR-Daten der Organorhenium(VII)-oxide von Tabelle 1 sprechen auch auf das Solvens an. Die am stärksten tiefeldverschobenen Signale zeigen die stärkste Lösungsmittelabhängigkeit (Tabelle 3). Dies betrifft Verbindungen in "Donorsolventien" wie Tetrahydrofuran (THF), während bei Messungen in "schlechten" Donoren wie Benzol Hochfeldverschiebungen auftreten. Es besteht eine Korrelation zwischen den ^{17}O -NMR-Daten und den (Lösungsmittel)-Donorzahlen nach Gutmann [11]: Je größer die Donorzahl des Lösungsmittels desto größer (in erster Näherung) die Tiefeldverschiebung der ^{17}O -NMR-Signale. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung beträgt bei **1** weit über 50 ppm zwischen THF und Benzol, bei **3** fast 50 ppm, bei **4** und **6** nur noch wenig mehr als 20 ppm und bei **16** < 10 ppm. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß **1** aus THF als THF-Addukt isoliert wird und das THF-Molekül sich nur im Hochvakuum entfernen läßt [5]. (Pentafluorphenyl)trioxorhenium läßt sich nur als fünffach koordiniertes Basenaddukt (z.B. mit Chinuclidin) isolieren. Die chemische Verschiebung von Basenaddukten $\text{R–ReO}_3(\text{L})$ (z.B. L = Chinuclidin, Pyridin) ist der chemischen Verschiebung der freien Komplexe in guten Donorlösungsmitteln sehr ähnlich (Tabelle 2). Allerdings findet man auch in einer THF-Lösung von $\text{PhReO}_3(\text{THF})$ kein ^{17}O -NMR-Signal für gebundenes THF. Es kann davon ausgegangen werden, daß ein

Gleichgewicht zwischen freien und solvatisierten Komplexen $R\text{-ReO}_3$ bzw. $R\text{-ReO}_3 \cdot L_n$ vorliegt (Gl. (1)) [5]. Bei Verbindungen wie **4** und **6**, die aus sterischen und elektronischen Gründen *keine* Basenaddukte bilden [5b], ist der Solvenseinfluß deutlich geringer. Gleichgewichte wie in Gl. (1) formuliert liegen hier offensichtlich stark auf der rechten Seite.

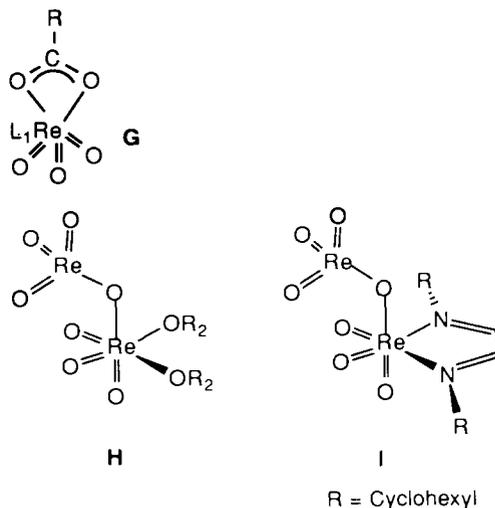
Daß aber auch Trioxorhenium(VII)-Komplexe mit hochfeldverschobenen ^{17}O -NMR-Signalen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel gestatten, zeigt das Beispiel **13**. Diese Verbindung, die nach theoretischen Untersuchungen eine schwache Ligand-Rhenium-Bindung aufweist [12], zersetzt sich in Donorlösungsmitteln wie Pyridin, Methanol und THF rasch [9], so daß kein ^{17}O -NMR-Spektrum in diesen Solventien erhältlich ist. In Lösungsmitteln wie CHCl_3 oder Benzol ist die Messung hingegen problemlos. Mit Basen wie Chinuclidin und 2,2'-Bipyridin reagiert **13** ebenfalls unter Zersetzung (starker Donoreffekt).



2.3. Strukturelle Effekte

Auf den ersten Blick erstaunlich ist die stärkere Tieffeldverschiebung der ^{17}O -NMR-Signale von $R\text{-ReO}_3$ in Donorsolventien, denn eine erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum (Donorligand) sollte eine stärkere ^{17}O -NMR-Hochfeldverschiebung nach sich ziehen. Allerdings zeigen auch die Basenaddukte $R\text{-ReO}_3 \cdot L_n$ eine gegenüber $R\text{-ReO}_3$ stärkere Tieffeldverschiebung (Tabelle 2). Diesen Effekt erklären wir mit der Änderung der Komplexgeometrie. Während die "freien", d.h. solvensfreien Komplexe im Festkörper tetraedrisch koordiniert vorliegen, bilden die Addukte $R\text{-ReO}_3 \cdot L$ (**E**) mit einzähnigen Basen **L** fünffach koordinierte Strukturen aus (trigonale Bipyramide), wobei der Donorligand **L** fast immer *trans*-ständig zu dem organischen Rest **R** vorliegt und die Oxoliganden äquatorial angeordnet sind [13]. Auf die Beibehaltung dieser Geometrie auch in Lösung weist das einzelne ^{17}O -Signal hin; im Falle eines *äqu*-Liganden **L** wie in Formel **F** würde man nämlich *zwei* ^{17}O -Signale erwarten. Durch Verschiebung der Oxoliganden in die Äquatorialposition und den Einfluß des *trans*-ständigen Liganden **L** wird die Wechselwirkung des organischen Restes **R** mit dem Zentralmetall verringert, was sich z.B. bei **3** durch einen größeren Re-C -Bindungsabstand im Festkörper und eine Labilisierung der Re-CH_3 -Bindung zeigt: $d(\text{Re-C}) = 204$ pm [2], $d(\text{Re-C}) = 210$ pm in $\text{CH}_3\text{ReO}_3(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ [7,13]. Ferner liegt eine andersartige Orbitalsituation

vor. Die ^{17}O -NMR-Signale der *äqu*-ständigen Oxoliganden werden entsprechend nicht durch *trans*-ständige Donorliganden zu hohem Feld verschoben. Dies ist auch bei der Erklärung der stärkeren Tieffeldverschiebung der ^{17}O -Signale bei basen- bzw. solvenskomplexierten Verbindungen dieser Reihe zu berücksichtigen. Im übrigen ist ein direkter Vergleich der chemischen Verschiebung in Komplexen unterschiedlicher Geometrie bei einem Quadrupolkern wie ^{17}O problematisch.



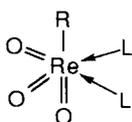
Der Übergang von tetraedrischer zu trigonal-bipyramidaler Koordinationsgeometrie dürfte bei den elektronenärmeren Organorhenium(VII)-oxiden wie **1–3** bereits in Donorsolventien auftreten. Dies zeigt sich bei den Basenaddukten anhand der Tieffeldverschiebung im ^{17}O -NMR-Spektrum (Tabellen 1–3 und vorhergehender Abschnitt) und an der Isolierung von **1** als THF-Addukt. Der Übergang von labilen zu stabilen Addukten in Lösung ist fließend.

Bei den fünffach koordinierten Addukten der Formel $R\text{-ReO}_3 \cdot L$ beeinflusst der organische Ligand **R** die chemische Verschiebung wiederum deutlich (Tabelle 2). Wie bereits diskutiert, sind die ^{17}O -NMR-Signale bei Komplexbildung mit einem Liganden **L** tieffeldverschoben. Die Stellung von Substituenten im aromatischen Ring des (Donor)-Liganden **L** ist offenbar von untergeordneter Bedeutung, wie das Beispiel des mit *o*-, *m*- bzw. *p*-Methoxyanilin komplexierten **3** zeigt (**3h–j**) [13]. Auch der Solvenseinfluß ist hier geringer. Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen oder elektronenreichen organischen Liganden **R** (z.B. **4** und **6–11** bzw. **13, 14, 16, 17**) bilden keine beständigen Basenaddukte. Nur elektronendefizitäre Systeme $R\text{-ReO}_3$ (z.B. **1–3, 5**) ohne sperrige organische Reste **R** und mit stabilen Re-Re -Bindungen sowie nicht an Bindungen beteiligten Orbitalen bilden stabile Basenaddukte. Sind an einen Donorliganden zwei Organorhenium(VII)-oxid-Moleküle gebunden, so zeigen die ^{17}O -NMR-Signale erwartungsgemäß vergleichsweise

starke Tieffeldverschiebung wie der Urotropin-Komplex (**3c**) und der Dimethylpiperazin-Komplex (**3d**) von **3** (vgl. Tabelle 2).

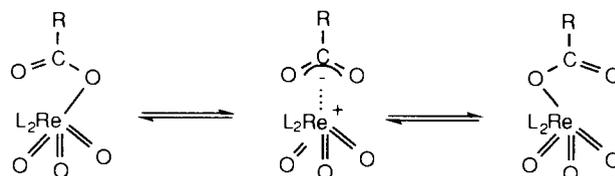
2.4. Sonderfall Perrhenat

Von allen untersuchten Oxorhenium(VII)-Spezies zeigen die ionischen *Perrhenate* die stärkste Hochfeldverschiebung (Tabelle 1), z.B. $\text{NH}_4[\text{ReO}_4]$ (**20**) und $\text{K}[\text{ReO}_4]$ (**21**). Alle vier Oxoliganden sind im ^{17}O -NMR-Spektrum äquivalent. Bei den *kovalenten* "Acylperrhenaten" sind die ^{17}O -NMR-Daten völlig anders. Diese Verbindungen können nicht solvensfrei isoliert werden, sondern sind—je nach Elektronenzug des Acylrestes—mit einem oder zwei Solvensmolekülen koordiniert [14]. Von den mit einem Lösungsmittelmolekül koordinierten Acylperrhenaten **G** (ein ^{17}O -NMR-Signal) zeigt die monochlorierte Verbindung $[\text{ClCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}]\text{ReO}_3 \cdot \text{L}$ (**23**) die stärkste Tieffeldverschiebung. Verantwortlich dafür ist die Anwesenheit des Chloratoms. Der Verschiebungsunterschied zu nichthalogenierten "Acylperrhenaten" (**24–26**) ist jedoch gering (Tabelle 2), groß ist hingegen der Unterschied zu perhalogenierten



K

"Acylperrhenaten" (**27–30**). Diese liegen im Feststoff koordiniert mit zwei Lösungsmittelmolekülen vor [14] und behalten diese Koordination auch in Lösung. Zwei Signale für die rheniumständigen Oxogruppen sind erkennbar (davon sind die Sauerstoffgruppen der Carboxylatgruppe klar unterscheidbar [14]). Außerdem sind die O-Atome deutlich elektronenärmer als in den nichthalogenierten Komplexen. Das Erscheinen von zwei ^{17}O -NMR-Signalen für den ReO_3 -Teil des Moleküls deutet auf eine *starre Oktaedergeometrie* mit *fac*-Anordnung der Oxo-Liganden hin. Der Austausch von Solvensmolekülen (CH_3CN) am stark Lewis-sauren Re-Zentrum ist langsam auf der NMR-Zeitskala. Die zum Solvensmolekül *trans*-ständigen Sauerstoffatome erscheinen bei $\delta(^{17}\text{O}) \approx 840$ ppm, das zum Carboxylat *trans*-ständige bei $\delta(^{17}\text{O}) \approx 810$ ppm. Diese Zuordnung wird durch Vergleich der perchlorierten mit den noch stärker elektronenziehenden perfluorierten Verbindungen möglich. Während alle halogenierten Derivate ein Signal bei $\delta(^{17}\text{O}) = 841$ ppm aufweisen, erscheint das zweite Signal bei *Trifluor*acetylperhenat bei $\delta(^{17}\text{O}) = 813$ ppm, bei *Trichlor*acetylperhenat dagegen bei $\delta(^{17}\text{O}) = 804$ ppm (elektronischer Effect). Dabei weist der zum Carboxylat *trans*-ständige Oxoligand eine



Schema 1.

deutlich größere Halbwertsbreite auf als die zu den Acetonitril-Liganden *trans*-ständigen Oxoliganden. Die unterschiedlichen Linienbreiten werden auf ein fluktuierendes Verhalten des Carboxylatliganden zurückgeführt (Schema 1 und [14b]). Die ^{17}O -NMR-Signale der mit einem Lösungsmittelmolekül koordinierten Acylperrhenate der Formel **G** (**23–26**) weisen dagegen Halbwertsbreiten um 100 Hz auf, was auf eine starre Geometrie hindeutet [14b]. Die beiden Carboxyl-Sauerstoffatome erscheinen bei allen Derivaten bei $\delta(^{17}\text{O}) \approx 260$ ppm mit *einem* Signal. Es tritt also *kein* Signal für ein einzelnes "Brückensauerstoffatom" auf. Die Signalthalbwertsbreite ist aber bei den perhalogenierten Derivaten (**27–30**) deutlich größer, ein Indiz für fluktuierendes Verhalten vgl. Schema 1 [14b]. Bei **23–26** dürfte der Carboxylligand wie im Festkörper [14b] zweizählig metallfixiert sein. Beide Gruppen von Acylperrhenaten (perhalogenierte und nichtperhalogenierte) stellen also auch in Lösung formal *18e*-Systeme dar. Zumindest **27–30** sollten (gemäß Schema 1) unter Berücksichtigung ihrer im Vergleich zu "üblichen" Perrhenaten starken Tieffeldverschiebung sowie den aus der Literatur [14b] bekannten experimentellen Befunden richtiger als "perrhenylcarboxylate" oder "Trioxorhenyl(VII)-carboxylate" bezeichnet werden.

Für die Betrachtungsweise von Molekülen der Art $\text{ROReO}_3 \cdot \text{L}$ mit starker Tieffeldverschiebung der ^{17}O -NMR-Signale der terminalen Oxoliganden als Perrhenylkomplexe sprechen auch am System $\text{O}_3\text{ReOReO}_3 \cdot \text{L}$ durchgeführte Untersuchungen. Aus Lösungen von Re_2O_7 in Donorsolventien wie Dimethoxyethan, THF, H_2O und Acetonitril können Addukte der allgemeinen Formel **H** isoliert werden [14b,15]. Bei diesen Verbindungen ist ein Rheniumzentrum im Festkörper oktaedrisch, das andere tetraedrisch koordiniert. In einer THF-Lösung von Re_2O_7 findet man dagegen nur zwei ^{17}O -NMR-Signale, eines für die endständigen Oxoliganden ($\delta(^{17}\text{O}) = 745$ ppm), eines für das Brückensauerstoffatom ($\delta(^{17}\text{O}) = 395$ ppm), was darauf hindeutet, daß in Lösung die koordinierenden Solvensmoleküle nicht fest an eines der beiden Rheniumzentren gebunden sind, sondern "austauschen". Ein "Einfrieren" dieser Fluktuation ist auch durch Abkühlen (-55°C) nicht möglich, dagegen durch Ersatz der Solvensmoleküle durch zweizählige Basenliganden.

Löst man die Verbindung der Formel **I** (**15**) in THF,

zeigt das ^{17}O -NMR-Spektrum drei Signale bei $\delta(^{17}\text{O}) = 791, 744$ und 661 ppm (Tabellen 1 und 2). Letzteres ist dabei das intensivste, das mittlere das schwächste. Das kleinste Signal ($\delta(^{17}\text{O}) = 744$ ppm) zeigt die größte Halbwertsbreite. Das Signal bei $\delta(^{17}\text{O}) = 791$ ppm kann in Analogie zu den vorher besprochenen Komplexen den zum zweizähligen Liganden *trans*-ständigen Oxoliganden zugeordnet werden, das Signal bei $\delta(^{17}\text{O}) = 744$ ppm dem zur Brücke *trans*-ständigen Sauerstoffliganden (Tabelle 2) und das Signal bei $\delta(^{17}\text{O}) = 661$ ppm den äquivalenten Oxoliganden am tetraedrisch koordiniertem Rhenium (*kein* ($\mu\text{-O}$)-Signal, "präformiertes" Perrhenat) (Tabelle 1).

Auch bei Trimethylsilylperrhenat (**18**) handelt es sich um kein typisches "Perrhenat". Mit $\delta(^{17}\text{O}) = 719$ ppm liegt die chemische Verschiebung um ca. 150 ppm tieffeldverschoben bezüglich der Perrhenate **20** und **21**, aber auch bezüglich der formelanalogen Zinnverbindung, Trimethylstannylperrhenat (**19**) (Tabelle 1). Im Gegensatz zu **19–21** ist in **18** auch ein Brückensauerstoffatom bei $\delta(^{17}\text{O}) = 203$ ppm identifizierbar; die

Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2} \approx 120$ Hz deutet auf gewisse Dynamik. Die Halbwertsbreite des dem ReO_3 -Rest zugeordneten Signals ist mit ca. 40 Hz deutlich geringer. **18** hat auch ein von Perrhenaten abweichendes chemisches Verhalten [14a,16].

Addukte $\text{R-ReO}_3 \cdot (\text{L})_2$ mit zwei Donorliganden zeigen in den ^{17}O -NMR-Spektren nur ein Signal (Tabelle 2). Für eine starre *fac*-Geometrie wären zwei Signale zu erwarten, was auch im Einklang mit Röntgenstrukturanalysen [13b] stünde, wie sie bei **27–30** vorhanden sind. Offenbar finden in Lösung im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnelle Austauschvorgänge statt. Dafür sprechen die z.T. außerordentlich großen Halbwertsbreiten der ^{17}O -NMR-Signale derartiger Verbindungen. (4,4'-*tert*-Butyl-2,2'-bipyridin)methyltrioxorhenium(VII) (**3k**) weist mit ca. 1340 Hz die größte Halbwertsbreite aller von uns untersuchten Re(VII) -Komplexe auf. Nach Abkühlung auf -30°C findet man dagegen zwei Signale bei $\delta(^{17}\text{O}) = 720$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 260$ Hz, und $\delta(^{17}\text{O}) = 644$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} \approx 670$ Hz. Offensichtlich sind bei dieser Temperatur die Austauschvorgänge deutlich verlangsamt. Temperaturerhöhung auf $+40^\circ\text{C}$ führt dagegen zu keinen wesentlichen Änderungen gegenüber dem bei $+25^\circ\text{C}$ erhaltenen Spektrum.

Rührt man Komplexe von Typ $\text{R-ReO}_3 \cdot \text{L}_n$ ($n = 1, 2$) in feuchten Lösungsmitteln, so erfolgt zumindest teilweise Zersetzung zu Perrhenat, im ^{17}O -NMR-Spektrum erkennbar an einem scharfen Signal bei $\delta(^{17}\text{O}) = 562\text{--}565$ ppm. Eine ^{17}O -Anreicherung der Komplexe durch Behandeln mit H_2^{17}O ist daher nur in jenen Fällen aussichtsreich, wo Wasserlöslichkeit und -beständigkeit gleichzeitig gegeben sind.

3. Schlussfolgerungen

Organorhenium(VII)-oxide zeigen in den ^{17}O -NMR-Spektren starke Verschiebungseinflüsse, die hauptsächlich aus der *Donorfähigkeit* der metallorganischen Liganden resultieren und bei den von uns untersuchten Verbindungen einen $\Delta\delta$ -Bereich von ca. 400 ppm umfassen (Abb. 1). Auch das verwendete Lösungsmittel beeinflusst in Abhängigkeit von seiner Donorfähigkeit die chemische Verschiebung ($\Delta\delta(^{17}\text{O})$ bis 56 ppm); bei Komplexverbindungen mit elektronenarmen und kleinen organischen Liganden sind diese Effekte am ausgeprägtesten. In Lösung liegen Gleichgewichte zwischen solvenskoordinierten und -freien Formen vor. Besonders elektronenziehende Liganden, wie sie in "perrhenylcarboxylaten" auftreten, liegen auch in Lösung fest koordiniert vor, mit einem oder zwei Solvensmolekülen pro Metallzentrum. Nur Komplexe R-ReO_3 , die stark tieffeldverschobene, lösungsmittelabhängige ^{17}O -NMR-Signale aufweisen, bilden stabile Basenaddukte. Diese Basenaddukte $\text{R-ReO}_3 \cdot$

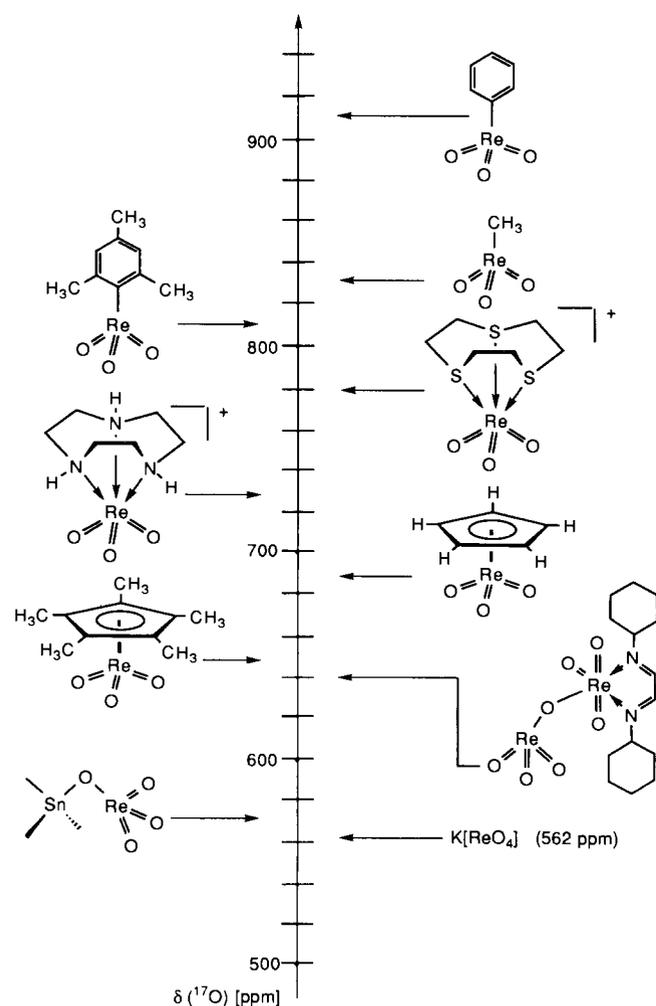


Abb. 1. Typische Stoffklassen mit ihren ^{17}O -NMR-Daten (Übersicht).

(L)_n (n = 1, 2) besitzen in Lösung bei Raumtemperatur keine starren Geometrien, der Solvenseinfluß ist geringer als bei den Stammverbindungen R–ReO₃.

Dank

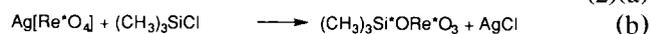
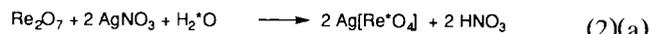
Diese Arbeit wurde durch die Hermann-Schlösser-Stiftung (Promotionsstipendium F.E.K.) und den Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium P.W.R.) gefördert. Der DEGUSSA AG (Prof. Offermanns und Dr. Gerhartz) danken wir für die großzügige Überlassung von Dirheniumheptaoxid, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachmittel und Herrn Dipl.-Chem. F.-R. Klingan für die Erstellung eines verbesserten ¹⁷O-NMR-Meßprogramms.

4. Experimenteller Teil

Alle untersuchten Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt [2b–d, 5, 9a, 9c, 13b, 14b]. Soweit nicht aus der zitierten Literatur entnommen, wurden die ¹⁷O-NMR-Spektren mit einem Spektrometer vom Typ JEOL-JMX-GX 400 bei 25°C aufgenommen (Spektrometerfrequenz 54.21 MHz, Fenster 172414 Hz, chemischer Verschiebungsbereich +1840 bis –1340 ppm). Mit einer Aquisition Time von 5 · 10⁻³ s und einem Puls-Delay von ca. 5 · 10⁻² s war es möglich, 1.000.000 Pulse in ca. 12 h zu erhalten. Fourier-Transformationen wurde sowohl mit einer exponentiellen (broadening factor 17 Hz) als auch mit einer "trapezoid"-Fensterfunktion ausgeführt (T1 0%, T2 0.2–0.5%, T3 70%, T4 100%). Die Messungen wurden in den in den Tabellen angegebenen Lösungsmitteln mit der gängigen "Inlet-Rohr-Technik" durchgeführt. Das Inlet-Rohr enthielt das Lock-Lösungsmittel (meist D₂O bzw. C₆D₆) und den internen Standard (H₂O). Soweit möglich wurden gesättigte Lösungen hergestellt (Meßzeit je nach Konzentration 0.5–14 h). Eine Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht festgestellt. Erforderlichenfalls wurde die Probelösung unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in trockener N₂-Atmosphäre mittels einer Kanüle in das NMR-Röhrchen überführt.

Bei Bedarf wurde eine ¹⁷O-Anreicherung der zu vermessenden Substanzen vorgenommen. Dazu wurde Re₂O₇ mit H₂¹⁷O und AgNO₃ in Ag[Re(¹⁷O)₄] überführt. Ag[Re(¹⁷O)₄] wurde dann mit (CH₃)₃SiCl zu (CH₃)₃Si(¹⁷O)Re(¹⁷O)₃ umgesetzt und durch THF-Zugabe in Re₂(¹⁷O)₇ · (THF)₂ übergeführt. Die einzelnen Syntheseschritte sind für nichtmarkierte Verbindungen (Gl. (2a)–(2c)) literaturbekannt [16]. Aus Re₂(¹⁷O)₇ wurden die Organorhenium(VII)oxide nach Literaturvorschriften hergestellt [2,5,8,9,13,14]. Durch

Verwendung von auf 10% ¹⁷O-anreichertem Wasser konnten Meßzeiten von 1–60 min erreicht werden. Der Anreicherungsgrad der vermessenen Proben lag bei ca. 5%.



Methyltrioxorhenium(VII) wurde durch mehrstündiges Rühren in mit der vierfachen stöchiometrischen Menge H₂¹⁷O (10% ¹⁷O) versetztem THF isotonen angereichert. Danach wurde das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. abgezogen und der Rückstand sublimiert (65°C 10⁻¹ Torr). Mit dem so erhaltenen CH₃Re(¹⁷O)₃ von ca. 6% Anreicherungsgrad wurden die Liganden zur Gewinnung der Basenaddukte **3b–k** umgesetzt.

Literatur

- [1] W.A. Herrmann, R.W. Fischer und J.D.G. Correia, *J. Molec. Catal.*, (1994) im Druck.
- [2] (a) W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem., Int. Edit. Engl.*, 23 (1984) 383; (b) W.A. Herrmann, C. Romão, R.W. Fischer, P. Kiprof und C. de Méric de Bellefon, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 183; *Angew. Chem., Int. Edit. Engl.*, 30 (1991) 185; (c) W.A. Herrmann, F.E. Kühn, R.W. Fischer, W.R. Thiel und C.C. Romão, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 4431; (d) W.A. Herrmann, P.W. Roesky, F.E. Kühn, W. Scherer und M. Kleine, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1768; *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, 32 (1993) 1714; (e) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1269; *Angew. Chem., Int. Edit. Engl.*, 28 (1988) 809; (f) W.A. Herrmann, *Comments Inorg. Chem.*, 7 (1988) 73; (g) W.A. Herrmann, F.E. Kühn, C.C. Romão und H. Tran Huy, *J. Organomet. Chem.*, (1994) im Druck.
- [3] (a) W.A. Herrmann, W. Wagner, U.N. Flessner, U. Volkhardt und H. Komber, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1704; *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.*, 30 (1991) 1636; (b) W.A. Herrmann, R.W. Fischer und D.W. Marz, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1706; *Angew. Chem., Int. Edit. Engl.*, 30 (1991) 1638; (c) W.A. Herrmann und M. Wang, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1709; *Angew. Chem., Int. Edit. Engl.*, 103 (1991) 1641.
- [4] W.A. Herrmann, R.W. Fischer, M.U. Rauch und W. Scherer, *J. Mol. Cat.*, 105 (1994) 1209.
- [5] (a) W.A. Herrmann, M. Ladwig, P. Kiprof und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 371 (1989), C13; (b) C. de Méric de Bellefon, W.A. Herrmann, P. Kiprof und C.R. Whitaker, *Organometallics*, 11 (1992) 1072.
- [6] A. Roodt, J.G. Leipoldt, L. Helm und A.E. Merbach, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 140.
- [7] (a) W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, J.K. Felixberger, E. Herdtweck und W. Wagner, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 420; *Angew. Chem., Int. Edit. Engl.*, 27 (1988) 394; (b) W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 351.
- [8] (a) K. Wieghardt, C. Pomp, B. Nuber und J. Weiss, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1659; (b) C. Pomp und K. Wieghardt, *Polyhedron* 7 (1988) 2537; (c) H.-J. Küppers, B. Nuber, J. Weiss und S.R. Cooper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 979; (d) W.A. Herrmann, P.W. Roesky, F.E. Kühn, M. Elison, W. Scherer, G. Artus, C.C. Romão und A. Lopes, unveröffentlichte

- Ergebnisse 1993/1994; (e) I.A. Degnan, W.A. Herrmann und E. Herdtweck, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1347.
- [9] (a) W.R. Thiel, R.W. Fischer und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 459 (1993) C9; (b) W.A. Herrmann, M. Taillefer, C. de Méric de Bellefon und J. Behm, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 3247; (c) F.E. Kühn, W.A. Herrmann, R. Hahn, M. Elison, J. Blümel und E. Herdtweck, *Organometallics*, 13 (1994) 1601.
- [10] (a) W.A. Herrmann, P. Kiprof, K. Rypdal, J. Tremmel, R. Blom, R. Alberto, J. Behm, R.W. Albach, H. Bock, B. Solouki, J. Mink, D. Lichtenberger und N.E. Gruhn, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, (1991) 6527; (b) C. Mealli, J.A. López, M. Calhorda C.C. Romão und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 1139.
- [11] (a) V. Gutmann, A. Steininger und E. Wychera, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 460; (b) V. Gutmann, *Coordination Chemistry in Non Aqueous Solutions*, Springer, Wien, 1968; (c) V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York, 1978; (d) M.S. Greenberg, R.L. Bodner und A.I. Popov, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 2449; (e) Y. Marcus, *J. Solution Chem.*, 13 (1984) 599.
- [12] (a) T. Szyperski und P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1271; *Angew. Chem., Int. Edit. Engl.*, 28 (1989) 1128; (b) R. Wiest, T. Leininger, G.-H. Jeung und M. Bénard, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 10800.
- [13] (a) W.A. Herrmann, G. Weichselbaumer und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 371; (b) W.A. Herrmann, P.W. Roesky, R. Alberto und G. Artus, unveröffentlichte Ergebnisse 1993/1994.
- [14] (a) P. Edwards und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2695; (b) W.A. Herrmann, W.R. Thiel, F.E. Kühn, R.W. Fischer, M. Kleine, E. Herdtweck, W. Scherer und J. Mink, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 5188.
- [15] (a) P. Kiprof, W.A. Herrmann, F.E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine, M. Elison, K. Rypdal, H.V. Volden, S. Gundersen und A. Haaland, *Bull. Soc. Chim. France* 129 (1992) 655; (b) H.H. Beyer, O. Glemser und B. Krebs, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 286; *Angew. Chem., Int. Edit. Engl.* 7 (1968) 295; (c) H.H. Beyer, O. Glemser, B.K. Krebs und W. Wagner, *Z. Anorg. Chem.*, 376 (1970) 87; (d) H.W. Roesky, D. Hesse und M. Noltemeyer, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 28 (1991) 809.
- [16] (a) M. Schmidt und H. Schmidbaur, *Inorg. Synth.*, 4 (1967) 149; (b) M. Schmidt und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 92 (1959) 2667.