

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

LXII *. Alkin-Komplexe der Organorheniumoxide: Redox-Chemie und Nucleophilie der Oxo-Funktion von $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^2\text{-diphenylethin})\text{oxorhenium(III)}$

Wolfgang A. Herrmann *, Roland A. Fischer, Wolfgang Amslinger ** und Eberhardt Herdtweck

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

(Eingegangen den 25. Juli 1988)

Abstract

The novel Re^{III} oxo alkyne complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})$ (**3a–c**; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) are obtained almost quantitatively by alkaline hydrolysis of the dichloro precursor compounds $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})$ (**4a–c**). An X-ray diffraction study has revealed that in the phenyl derivative **3a** the alkyne group is best described as a two-electron ligand. ^{17}O NMR spectroscopy shows the remarkable electron deficiency of the terminal oxo group. This oxo function however is sufficiently nucleophilic to be converted into the hydroxo species $[(\eta^2\text{-diphenylalkyne})\text{hydroxo}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{rhenium(III)}]$ tetrafluoroborate (**5a**) and $[(\eta^2\text{-butyne(2)})\text{hydroxo}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{rhenium(III)}]$ tetrafluoroborate (**5b**) by *O*-protonation with HBF_4 . One-electron oxidation of **3a** leads to the dinuclear Re^{IV} species $[\{(\mu\text{-O})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)\}_2]^{2+}$ without loss of the alkyne ligand. The Re^{V} systems $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})_2(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})$ (**2**), generated oxidatively, are not stable as they decompose rapidly by eliminating the alkyne ligand.

Zusammenfassung

Die neuen Alkin(oxo)-Komplexe des dreiwertigen Rheniums vom Typ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})$ (**3a–c**; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) sind durch alkalische Hydrolyse aus den Dichloro-Vorstufen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})$ (**4a–c**) nahezu

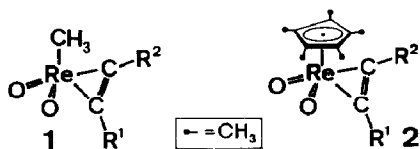
* LXI. Mitteilung vgl. Ref. 20.

** Arbeitsgruppe Angewandte Elektrochemie, Technische Universität München.

quantitativ darstellbar. Nach einer Kristallstrukturanalyse des Phenyl-Derivats **3a** kann das Alkin als 2e-Ligand beschrieben werden. ^{17}O -NMR-spektroskopische Befunde sprechen für eine ausgeprägte Elektronenarmut des terminalen Oxo-Liganden. Diese Oxo-Funktion ist jedoch noch ausreichend nucleophil, um mittels HBF_4 eine *O*-Protonierung zu der Hydroxo-Spezies $[(\eta^2\text{-Diphenylalkin})\text{hydroxo}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{rhenium(III)}]\text{-tetrafluoroborat}$ (**5a**) und $[(\eta^2\text{-Butin(2)})\text{hydroxo}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{rhenium(III)}]\text{-tetrafluoroborat}$ (**5b**) zu erfahren. Durch Einelektronen-Oxidantien wird **3a** in die zweikernige Re^{IV} -Spezies $\{[(\mu\text{-O})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]_2\}^{2+}$ ohne Abspaltung des Alkin-Liganden überführt. Oxidativ erzeugte Re^{V} -Systeme der Formel $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})_2(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})$ (**2**) sind jedoch insofern instabil, als sie unter rascher Abspaltung des Alkin-Liganden zerfallen.

Einleitung

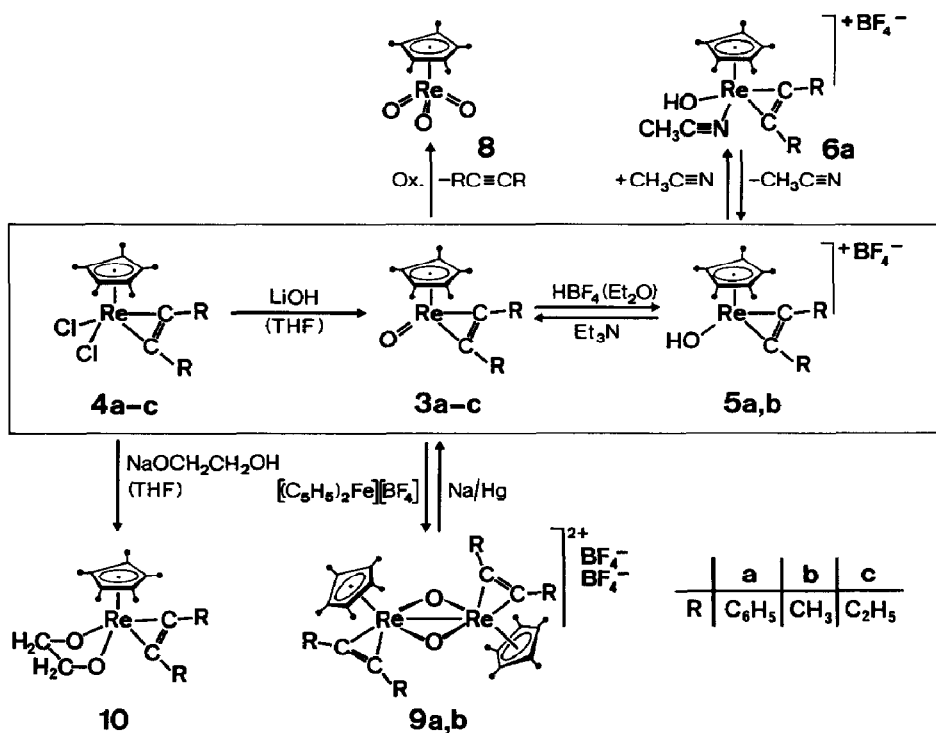
Alkine lassen sich auch an die elektronenarmen Übergangsmetalle von Organometalloxiden koordinieren. Ein Beispiel hierfür ist die einfache Verbindungsklasse $\text{CH}_3\text{Re}(=\text{O})_2(\eta^2\text{-R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2)$ (**1**) (R^1, R^2 : H, Alkyl, Aryl) des fünfwertigen Rheniums, über die wir unlängst berichtet haben [1]. Die verwandten Re^{V} -Derivate $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})_2(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})$ (**2**) wurden als mögliche Zwischenstufen der durch Organorheniumoxide vermittelten oxidativen Kupplung von Alkinen zu Furan-Derivaten diskutiert [2]. Wir berichten nachfolgend über die neuen Re^{III} -Komplexe **3a–c** der Formel $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})$ im Zusammenhang mit der Frage nach der Stabilität von Alkin-Komplexen, die $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})_x$ -Fragmente enthalten ($x = 1, 2$).



Synthese und Kristallstruktur von $(\eta^2\text{-Diphenylalkin})\text{oxo}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{rhenium(III)}$ (**3a**)

Ausgehend von der Schlüsselverbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ [3] sind die Re^{III} -Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})$ (**4a–c**) nach in vorangegangenen Publikationen beschriebenen Synthesewegen darstellbar [4]. **4a–c** lassen sich nach Schema 1 mit Lithiumhydroxid in Tetrahydrofuran-Lösung nahezu quantitativ zu den entsprechenden Oxo-Komplexen **3a–c** hydrolysieren.

Nach einer am Phenyl-Derivat **3a** durchgeführten Einkristall-Röntgenstrukturanalyse weist das Zentralatom eine für Halbsandwich-Komplexe des Rheniums bisher seltene trigonale Geometrie auf (Fig. 1), wobei Ring-, Alkin- und Oxo-Ligand formal je eine Koordinationsstelle besetzen (Winkelsumme am Re



Schema 1

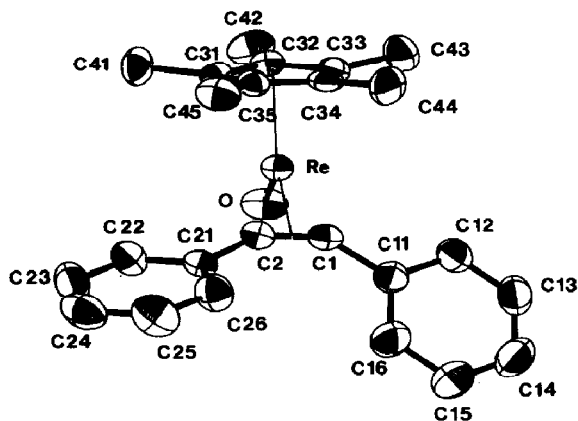


Fig. 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall (ORTEP-Darstellung ohne Wasserstoffatome). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

360°). Der C(1)–C(2)-Vektor steht auf der durch O, Re und Cp* definierten Ebene nahezu senkrecht (Torsionswinkel vgl. Tab. 2)**. Wohl als Folge von Packungseffekten im Kristall sind die Phenyl-Substituenten des Alkin-Liganden um 11.6°

* Cp: Schwerpunkt aus C(31), C(32) und C(33).

** Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53247, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

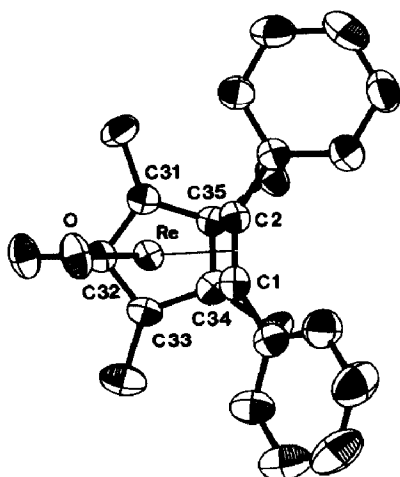


Fig. 2. Molekülstruktur von **3a** im Kristall: Projektion entlang des Re–Cp-Vektors (ORTEP-Darstellung ohne Wasserstoffatome). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 1

Atomparameter für Verbindung **3a**. Anisotrop verfeinerte thermische Parameter sind in der äquivalenten Form angegeben, definiert durch: $B_{\text{eq}} = (4/3)[a^2 \cdot \beta(1,1) + b^2 \cdot \beta(2,2) + c^2 \cdot \beta(3,3) + ab(\cos \gamma) \cdot \beta(1,2) + ac(\cos \beta) \cdot \beta(1,3) + bc(\cos \alpha) \cdot \beta(2,3)]^a$

Atom	x	y	z	B (Å ²)
Re	0.16647(1)	0.05085(3)	0.18384(1)	2.7(1)
O	0.1304(2)	−0.1305(5)	0.1229(2)	4.5(1)
C(1)	0.2916(2)	0.0408(6)	0.2166(2)	2.9(1)
C(2)	0.2670(2)	−0.0149(6)	0.2808(2)	2.9(1)
C(11)	0.3653(2)	0.0535(7)	0.1858(2)	3.3(1)
C(12)	0.3617(3)	0.1368(8)	0.1096(2)	4.3(1)
C(13)	0.4305(3)	0.1390(8)	0.0792(3)	5.3(1)
C(14)	0.5028(3)	0.0594(9)	0.1231(3)	6.0(1)
C(15)	0.5069(3)	−0.0249(8)	0.1977(3)	5.9(1)
C(16)	0.4388(3)	−0.0259(7)	0.2290(3)	4.6(1)
C(21)	0.2925(2)	−0.0792(6)	0.3685(2)	2.8(1)
C(22)	0.2376(3)	−0.1774(7)	0.3992(2)	3.9(1)
C(23)	0.2595(3)	−0.2326(7)	0.4825(3)	4.8(1)
C(24)	0.3354(3)	−0.1909(7)	0.5358(3)	5.0(1)
C(25)	0.3899(3)	−0.0917(8)	0.5068(3)	4.9(1)
C(26)	0.3694(3)	−0.0387(8)	0.4228(2)	4.2(1)
C(31)	0.0822(2)	0.1979(6)	0.2455(2)	3.0(1)
C(32)	0.0579(2)	0.2233(6)	0.1548(2)	3.1(1)
C(33)	0.1209(2)	0.3228(6)	0.1341(2)	3.0(1)
C(34)	0.1811(2)	0.3686(7)	0.2132(2)	3.2(1)
C(35)	0.1565(2)	0.2945(6)	0.2791(2)	2.7(1)
C(41)	0.0295(3)	0.1172(7)	0.2970(3)	4.3(1)
C(42)	−0.0215(3)	0.1567(9)	0.0943(3)	4.9(1)
C(43)	0.1172(3)	0.3989(7)	0.0485(3)	5.1(1)
C(44)	0.2547(3)	0.4841(7)	0.2192(3)	4.6(1)
C(45)	0.2009(3)	0.3122(7)	0.3716(2)	4.0(1)
Cp	0.0870	0.2480	0.1781	
Cm	0.2793	0.0129	0.2486	

^a Cp bezeichnet den Schwerpunkt aus C(31), C(32) und C(33); Cm bezeichnet den Schwerpunkt aus C(1) und C(2).

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen und Winkel des Alkin(oxo)-Komplexes **3a**

Bindungslängen (pm)		Winkel (°)	
C(1)–C(2)	130.9(4)	C(11)–C(1)–C(2)	142.2(3)
Re–C(1)	203.5(3)	C(21)–C(2)–C(1)	145.8(3)
Re–C(2)	203.9(3)	O–Re–C(1)	107.5(1)
Re–Cm	192.9	O–Re–C(2)	110.1(1)
Re–O	170.9(2)	O–Re–Cp	116.7
Re–C(31)	226.4(3)	O–Re–Cm	109.9
Re–C(32)	219.4(3)	Cp–Re–Cm	133.4
Re–C(33)	227.0(4)		
Re–C(34)	245.3(4)		
Re–C(35)	245.8(3)		
Re–Cp	199.4	Torsionswinkel (°)	
C(31)–C(32)	144.6(3)	O–Re–Cm–C(1)	85.7
C(31)–C(35)	142.5(4)	O–Re–Cm–C(2)	94.3
C(32)–C(33)	142.3(4)	C(11)–C(1)–C(2)–C(21)	12.1
C(33)–C(34)	145.2(4)		
C(34)–C(35)	138.6(4)		

^a Cp und Cm vgl. Tab. 1.

gegeneinander verdreht. In der zentrosymmetrischen Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/c$ treten die beiden Torsionsenantiomere paarweise auf. Die idealisierte C_5 -Symmetrie des Moleküls in Lösung äußert sich in NMR-spektroskopisch identischen Phenylresten und nur einer Resonanz für die acetylenischen C-Atome im Temperaturbereich $-80 \dots +100^\circ\text{C}$.

3a darf als erstes Beispiel eines strukturell charakterisierten Alkin-Komplexes C_5 -symmetrischer ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)ML-Fragmente gelten. Der Abstand C(1)–C(2) ist mit 130.9(4) pm gegenüber 119.8(3) pm im freien Alkin [5] stark aufgeweitet (vgl. Tab. 1 und Tab. 2). Die Re–C(1/2) Abstände sind bei einem Mittelwert von 203.7(3) pm im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch und deutlich länger als in den verwandten Re^{III} -Verbindungen ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{ReCl}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5)$ (196.5(3) pm) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReBr}(\eta^2\text{-CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3)_2][[\text{SbF}_6]]$ (200 pm, vgl. Tab. 3; Ref. [1,4–7]). Dieser Unterschied in der Koordination der Alkine muß auf den π -Donor-Effekt des Oxo-Liganden zurückgeführt werden, der sich zudem in einem starken *trans*-Einfluß auf die Koordination des Ringliganden niederschlägt (Re–C(34/35) 245.6(3); Re–C(31/32/33) 219.4(3) \dots 227.0(3) pm; Fig. 2). Einen stärkeren *trans*-Einfluß eines terminalen Oxo-Liganden findet man lediglich für den Re-Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Re}(=\text{O})\text{I}_2$ (kürzester Abstand Re–C(Ring) hier: 218.8(4) pm) [8]. Die ^{13}C -NMR-Resonanz von C(1) und C(2) in **3a** ist mit 132.6 ppm gegenüber 215.2 ppm für die entsprechenden C-Atome im Chloro-Komplex **4a** sehr deutlich hochfeldverschoben (vgl. Tab. 3). Klassifiziert man den Alkin-Liganden in **4a** unter Anwendung der Edelgas-Regel als *4e*-Liganden, so kann man den Alkin-Liganden in **3a** als *2e*-Ligand beschreiben.

Neue Oxo- und Hydroxo-Alkin-Komplexe des Rheniums

Die ^{17}O -NMR-Resonanz (718 ppm; H_2^{17}O ext. Standard) ordnet dem Oxo-Liganden qualitativ eine vergleichsweise ausgeprägte Elektronenarmut zu [9]. Es ist deshalb interessant, daß die Oxo-Gruppe in **3a** noch ausreichend nucleophil ist, um

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungabstände und ^{13}C -NMR-Resonanzen der Alkin-C-Atom einiger π -Alkin-Komplexe des Rheniums ^a

Verbindung	-C≡C- (pm)	M-C (pm)	$\delta(\text{C}\equiv\text{C})$ ^b (ppm)	Ref.
PhC≡CPh	119.8(3)	-	90	[5]
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})$	124.7(14)	218.5(10)	82	[6]
$\text{Re}(\text{=O})\text{I}(\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})_2$	127.8	205.1	138	[7]
			142	
$\text{CH}_3\text{Re}(\text{=O})_2(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})$ ^c	128.0(9)	203.5(7)	135	[1]
	130.1(9)	204.2(7)	143	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{=O})(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})$ (3a)	130.9(4)	203.7(3)	133	^e
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReBr}(\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})_2][\text{SbF}_6]$	136(2)	200	176	[4]
	124(2)		166	
$[(\mu\text{-O})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})_2][\text{BF}_4]_2$ (9a)	^d	^d	186	^e
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{OH})(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})][\text{BF}_4]$ (5a)	^d	^d	206	^e
$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{ReCl}_2(\eta^2\text{-EtC}\equiv\text{CEt})$ (4c-Et)	132.6(4)	196.5	221	[4]

^a Abkürzungen Ph = C₆H₅, Me = CH₃, Et = C₂H₅. Längenangaben ohne Standardabweichung sind Mittelwerte. ^b Die angegebenen Werte sind gerundet (verschiedene Lösungsmittel). ^c Zwei kristallographisch verschiedene Moleküle in der Elementarzelle. ^d Nicht bekannt. ^e Diese Arbeit.

mit den anderen nucleophilen Molekülzentren in Konkurrenz zu treten. Nach Schema 1 lassen sich nämlich **3a,b** in etherischer Lösung mit stöchiometrischen Mengen HBF₄ rasch und quantitativ zu den neuen kationischen Hydroxo-Spezies **5a,b** protonieren. Die Protonierung erweist sich als reversibel, wenn man in Substanz isoliertes **5a** mit der Base Triethylamin behandelt. Die spektroskopischen Daten beweisen, daß das Proton weder direkt am Metall noch am Alkin-, sondern vielmehr am Oxo-Liganden gebunden ist. So beobachtet man in CHCl₃-Lösung im IR-Spektrum eine $\nu(\text{OH})$ -Bande bei 3332 cm⁻¹ ($\nu(\text{OD})$ 2430 cm⁻¹). Im ¹H-NMR-Spektrum findet man bei 8.53 ppm intensitätsrichtig ein breites Signal ($\Delta_{1/2} = 18.5$ Hz), das auf Zusatz von D₂O verschwindet. Der monomere Charakter von **5a** wird durch eine IR-Valenzschwingung $\nu(\text{Re}-^{16}\text{O}$ terminal) bei 963 cm⁻¹ ($\nu(\text{Re}-^{17}\text{O})$ 912) (KBr) sowie den Molekülpeak des Kations bei $m/e = 517$ (bzgl. ¹⁸⁷Re) im FD-Massenspektrum untermauert (korrektes Isotopenmuster).

Im übrigen reagiert der Elektronenhaushalt am Alkin-Liganden sehr empfindlich auf die O-Protonierung: Die ¹³C-Resonanz der Alkin-C-Atome erfährt eine Tiefelfeld-Verschiebung um ca. 72 ppm (!) in den für 4e-Alkin-Liganden typischen Bereich nach 205 ppm (vgl. Tab. 3). Die O-Protonierung hat auch deutlichen Einfluß auf die Reaktivität von **5a** gegenüber Donorliganden. Während z. B. Acetonitril an **3a** nicht mehr koordiniert werden kann, führt dessen Zusatz zu einer Lösung von **5a** in CDCl₃ zu einem NMR-spektroskopisch charakterisierten Gleichgewicht zwischen **5a** und **6a**. Der Komplex **6a** entzog sich bisher seiner Reinisolierung. Gegenstand laufender Untersuchungen ist die Reaktivität der Re-O-Bindung gegen andere Elektrophile wie AlCl₃, BF₃ · O(C₂H₅)₂ oder F₃SO₃CH₃.

Neben der Untersuchung der Nucleophilie der Oxo-Funktion ist die Redoxchemie der Re^{III}-Komplexe **3a-c** besonders interessant. Behandlung von **3a-c** mit Sauerstoff-Transferreagenzien sollte intermediär zu den Oxidationsprodukten $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{=O})_2(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})$ (**2**) führen, Verwandten der unlängst von uns beschriebenen Re^V-Systeme $(\text{CH}_3)\text{Re}(\text{=O})_2(\eta^2\text{-R}^1\text{C}\equiv\text{CR}^2)$ (**1**) (R¹, R²: H, Alkyl, Aryl)

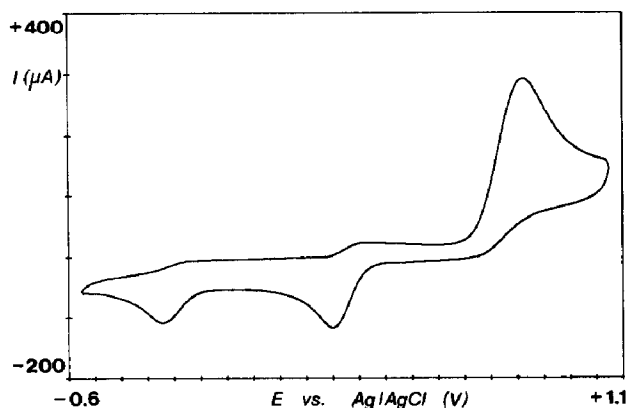


Fig. 3. Cyclovoltammogramm von **3a**. Spannungsvorschub 0.5 V/s (vgl. Exp. Teil).

[1]. **2** könnte eine Zwischenstufe der durch Re-Zentren vermittelten oxidativen Kupplung von Alkinen zu Furanen sein [2]. Pyridin-*N*-oxid, Iodosobenzol, Nitrosobenzol, Trimethylaminoxid und Luftsauerstoff ergaben jedoch mehr oder minder rasche und vollständige $\text{Re}^{\text{III}} \rightarrow \text{Re}^{\text{VII}}$ -Oxidation von **3a** zu $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ (**8**) unter Bildung von freiem Alkin (qualitativer $^1\text{H-NMR}$ -Nachweis). Offenbar sind die bisher unbekannt gebliebenen Re^{V} -Komplexe **2** instabil, indem sie leicht den Alkin-Liganden verlieren; das so resultierende Fragment $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re(=O)}_2\}$ dimerisiert entweder zum sehr oxidationsempfindlichen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4$ (**7**) (Re^{V}) [3], oder es wird sofort zu **8** (Re^{VII}) aufoxidiert. Die offenkundige Labilität von **2** deckt sich mit theoretischen Voraussagen, wonach "piano stool"-Komplexe der Formel $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re(=O)}_2\text{L}$ nicht stabil sein sollten [10].

Elektrochemische Untersuchungen

Cyclovoltammetrische Messungen zeigen, daß **3a** bei +710 mV (vs. Ag/AgCl) irreversibel oxidiert wird (Fig. 3). Im kathodischen Rückzyklus sind allerdings zwei weitere irreversible Wellen bei +10 und -200 mV beobachtbar. Offenbar sind der elektrochemischen Oxidation von **3a** noch chemische Reaktionen angekoppelt, deren Produkte dann ihrerseits zu Peaks im Cyclovoltammogramm führen (ECE-Mechanismus).

Präparativ läßt sich die Oxidation von **3a** mit den Einelektronen-Oxidantien Ag^+ , NO^+ oder am besten mit Ferricinium-Salzen erreichen. Nach Schema 1 isoliert man den Re^{IV} -Komplex **9a**, für dessen zweikernige Struktur neben dem beobachteten Diamagnetismus (NMR), dem $m/2e$ -Molekülion (FD-MS) (korrektes Isotopenmuster) auch das Fehlen von ReO -Valenzschwingungen $\nu(\text{Re-O})$ im IR-Spektrum und die auf verbrückende Oxo-Funktionen hindeutende $^{17}\text{O-NMR}$ -Resonanz bei 420 ppm [9] sprechen. Aufgrund der spektroskopischen Daten kann nicht entschieden werden, ob die Ringliganden in **9a** *cis* oder *trans* zueinander stehen. Die intramolekulare Spinabpaarung der beiden Re^{IV} -Zentren sollte Anlaß zu einer bindenden Re-Re -Wechselwirkung geben, die aus Gründen der Elektronenbilanz als Einfachbindung zu beschreiben wäre. Das Cyclovoltammogramm von **9a** zeigt erwartungsgemäß einen ähnlichen Habitus (z. B. übereinstimmende Peakpotentiale) wie das für **3a** beobachtete Spektrum. Qualitativ ist damit die Annahme eines ECE-Mechanismus bestätigt, indem **3a** einer elektrochemischen Einelektronenoxidation unterliegt und die vermutlich gebildeten Re^{IV} -Radikalkationen rasch zum

zweikernigen Dikation dimerisieren. Letzteres zerfällt anschließend in einer zwei-stufigen Reduktion bei negativeren Potentialwerten unter Rückbildung des mono-meren Neutralkomplexes zu **3a**. Präparativ läßt sich die Reduktion **9a** → **3a** mit Natriumamalgam bewerkstelligen.

Schlußfolgerung

Damit ist gezeigt, daß sich am System $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{O})\}$ durchaus höhere Oxidationsstufen als Re^{III} ohne Abspaltung des Alkin-Liganden realisieren lassen, vermeidet man nur die Bildung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})_2$ -Fragmenten (Re^{V}). Baut man z. B. den Glykolato(*O,O*)-Komplex **10** (Schema 1) thermisch unter Ethylen-Abspaltung ab (Toluol, 110 °C, 15 h), so kann die Re^{V} -Zwischenstufe **2** nicht abgefangen werden, da auch gleichzeitig der Alkin-Ligand abdissoziiert; man erhält deshalb vielmehr den zweikernigen Komplex **7** $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4$ in ca. 78% Ausbeute.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter rigoros sauerstoff- und wasserfreier Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Umkristallisation von Substanzen aus den im Einzelfall angegebenen Lösungsmittelgemischen erfolgte in der Regel bei -25 °C, gegebenenfalls bei Trockeneistemperatur. Für weitere Angaben zur Arbeitstechnik sei auf Ref. [11,12] verwiesen.

Ausgangsverbindungen: **4a–c** [4], Ferricinium-tetrafluoroborat [12], Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAPF₆) (Fluka Nr. 86879).

IR-Spektren: Nicolet FT-5DX. NMR-Spektren: JEOL JMX-GX-270 und JEOL JMX-GX-400. Massenspektren: Varian MAT 311-A. Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (unkorrigiert): Büchi SMP-200. Elementaranalysen wurden im institutseigenen Mikroanalytischen Laboratorium durchgeführt.

(η²-Diphenylalkin)oxo(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(III) (3a)

570 mg (1.0 mmol) **4a** werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 50 mg (2.1 mmol) festem Lithiumhydroxid versetzt. Die rotbraune Suspension rührt man 12 h intensiv. Danach filtriert man die nunmehr kirschrote Lösung und entfernt das Solvens im Vakuum. Den Rückstand extrahiert man wiederholt mit Diethylether/Dichlormethan (5 + 1 Vol.-Teile). Die vereinigten Extrakte bringt man zur Trockne und kristallisiert aus n-Hexan/Dichlormethan (3 + 1 Vol.-Teile) um. **3a** fällt analysenrein in rotvioletten Nadeln an. Ausb. 82% (Zers. 86 °C). Nach dieser Arbeitsvorschrift sind auch die Verbindungen **3b** und **3c** sinngemäß darstellbar [4]. Zur Präparation ¹⁷O/¹⁸O-angereicherten Proben verwendet man markiertes Lithiumhydroxid, das durch Umsetzung von Lithiummetall (Überschuß) mit der berechneten Mengen H₂*O (¹⁷O/¹⁸O-Anreicherung; ca. 10% ¹⁷O, ca. 40% ¹⁸O) in Tetrahydrofuran gewonnen wird.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 8.13 (m, 2H; C₆H₅), 7.49 (m, 2H; C₆H₅), 7.38 (m, 1H; C₆H₅), 1.89 (s, 15H; C₅Me₅). ¹³C-NMR (98 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 132.9 (s; C≡C), 132.6 (t, ²J(C,H) = 8 Hz; C₆H₅), 132.3 (dt, ¹J(C,H) = 159, ²J(C,H) = 7 Hz; C₆H₅), 129.2 (dt, ¹J(C,H) = 161, ²J(C,H) = 8 Hz; C₆H₅), 128.4 (dd,

$^1J(\text{C,H}) = 160$, $^2J(\text{C,H}) = 8$ Hz; C_6H_5), 99.9 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 11.9 (q, $^1J(\text{C,H}) = 128$ Hz; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). $^{17}\text{O-NMR}$ (54.3 MHz, $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$, 25°C): $\delta = 718$ ($\Delta_{1/2} = 115$ Hz). *IR* (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1732w; $\nu(\text{Re}-^{16}\text{O})$ 935s, $\nu(\text{Re}-^{17}\text{O})$ 910w, $\nu(\text{Re}-^{18}\text{O})$ 887s. *EI-MS* (70 eV) $m/e = 516$ ($[\text{M}]^+$, 100%), 338 ($[\text{M} - \text{C}_{14}\text{H}_{10}]^+$, 48.4%).

Elementaranalyse: Gef.: C, 55.34; H, 4.87; O, 2.84; Re, 35.76; $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ORe}$ (516.2) ber.: C, 55.90; H, 4.89; O, 3.10; Re, 36.11%.

[(η^2 -Diphenylalkin)(hydroxo)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(III)]-tetrafluoroborat (5a)

50 mg **3a** (0.1 mmol) werden in 30 ml Diethylether gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.1 mmol HBF_4 in Diethylether versetzt. Sofort fällt ein voluminöser, ockergelber, flockiger Niederschlag aus. Man läßt absetzen und dekantiert dann die überstehende, farblose Flüssigkeit ab. Nach mehrfachem Waschen mit Diethylether trocknet man das Produkt im Hochvakuum. **5a** fällt als gelbbraunes Pulver analysenrein an. Ausb. 96% (Zers. 174°C). **5b** ist nach dieser Vorschrift sinngemäß darstellbar.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 8.41$ (s, br, $\Delta_{1/2} = 18.5$ Hz; OH), 7.40 (d, 8H, $^3J(\text{H,H}) = 4.3$ Hz; C_6H_5), 7.21 (q, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 4.3$ Hz; C_6H_5), 1.90 (s, 15H; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). $^{13}\text{C-NMR}$ (98 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 205.8$ (s, $\text{C}\equiv\text{C}$), 133.4 (d, $^1J(\text{C,H}) = 159$ Hz, C_6H_5), 132.2 (s; C_6H_5), 132.1 (d, $^1J(\text{C,H}) = 165$ Hz; C_6H_5), 128.9 (d, $^1J(\text{C,H}) = 164$ Hz; C_6H_5), 107.0 (s, C_5Me_5), 11.6 (q, $^1J(\text{C,H}) = 129$ Hz; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). *IR* (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3370vs,br, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1655w, $\nu(\text{BF}_4)$ 1127s, 1083vs, 1033s, $\nu(\text{Re}=\text{O})$ 961. *FD-MS* (CHCl_3) $m/e = 517$ ($[\text{M}]^+$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 47.57; H, 4.45; F, 12.86; Re, 30.97; $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{ORe}$ (603.48) ber.: C, 47.77; H, 4.34; F, 12.59; Re, 30.85%.

[Bis{(μ -oxo)(η^2 -diphenylalkin)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(IV)(Re-Re)}]bis(tetrafluoroborat) (9)

50 mg **3a** (0.1 mmol) werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 24 mg (0.09 mmol) festem Ferricinium-tetrafluoroborat versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur entfernt man das Solvens im Vakuum und wäscht den Rückstand mehrfach mit je 10 ml Diethylether solange bis die Extrakte farblos erscheinen. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man aus Dichlormethan um. **9** fällt analysenrein in Form rotschwarz glänzender, würfelförmiger Kristalle an. Ausb. 95% (Zers. 188°C).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 8.82$ (d, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz; C_6H_5), 8.08 (t, 4H, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz; C_6H_5), 7.90 (t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz; C_6H_5), 7.81 (t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz; C_6H_5), 1.62 (s, 15H; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). $^{13}\text{C-NMR}$ (98 MHz, CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 186.5$ ($\text{C}\equiv\text{C}$); 137.0, 135.9, 132.2, 131.2, 130.6, 129.9 (C_6H_5); 115.1 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); 10.8 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). $^{17}\text{O-NMR}$ (54.3 MHz, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, 25°C): $\delta = 420$ ppm (breit). *IR* (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 1691vs, $\nu(\text{BF}_4)$ 1085s, 1064s, 1051vs, 1038s, $\nu(\text{Re}-\text{O}-\text{Re})$ 723w, 668w. *FD-MS* (CH_2Cl_2): $m/2e = 517$ ($[\text{M}^{2+}]$).

Elementaranalyse: Gef.: C, 48.10; H, 4.64; $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_2\text{Re}_2$ (1204.9) ber.: C, 47.85; H, 4.18%.

(η^2 -Diphenylalkin)[η^2 -glykolato(O,O)](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(III) (10a)

110 mg (0.2 mmol) **3a** werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 0.5 ml einer 1.0 M Lösung von Mononatriumglykolat in Glykol versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur gibt man wasserfreies Magnesiumsulfat zu und filtriert die nunmehr olivgrüne Lösung. Man bringt im Vakuum zur Trockne und extrahiert den

Rückstand mit 50 ml n-Hexan. Der filtrierte Extrakt wird auf ca. 10 ml eingengt und der Kristallisation bei -78°C überlassen. **10a** fällt analysenrein in Form dunkelgrüner Kristallquader an. Ausb. 87% (Zers. $> 105^{\circ}\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 7.78$ (d, 4H, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz; C_6H_5), 7.46 (t, 4H, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz; C_6H_5), 7.35 (t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz; C_6H_5), 3.31 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.03 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1.84 (s, 15H). $^{13}\text{C-NMR}$ (98 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 202.2$ (s; $\text{C}\equiv\text{C}$), 138 (s; C_6H_5), 130.7 (d, $^1J(\text{C,H}) = 162$ Hz, C_6H_5), 129.7 (d, $^1J(\text{C,H}) = 163$ Hz, C_6H_5), 128.3 (d, $^1J(\text{C,H}) = 160$ Hz; C_6H_5), 104.8 (s; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 75.3 (t, $^1J(\text{C,H}) = 140$ Hz; $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 11.4 (q, $^1J(\text{C,H}) = 128$ Hz; $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$). IR (KBr; cm^{-1}): $\nu(\text{Re-O-C})$ 628s, 571s. EI-MS (70 eV; 40°C): $m/e = 560$ ($[\text{M}]^+$, 0.4%), 516 ($[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$, 0.6%), 398 ($[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}]^+$, 16.9%), 336 ($[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O} - \text{C}_{14}\text{H}_{10}]^+$, 16.3%), 178 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]^+$, 28.2%), 134 ($[\text{C}_{10}\text{H}_{14}]^+$, 100%).

Elementaranalyse: Gef. C, 55.84; H, 5.29; $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Re}$ (559.7) ber.: C, 55.78, H, 5.22%.

Röntgenographische Daten von **3a**

Kristallisation aus warmem n-Hexan/Dichlormethan (10 + 3 Vol.-Teile) ergibt rotbraune Platten. Kristallformat: $0.02 \cdot 0.85 \cdot 0.35 \text{ mm}^3$; Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ORe}$; rel. Molmasse: 515.7 a.m.u.; $F_{000} = 1008$; systematische Auslöschungen: $h0l$: $l = 2n + 1$, $0k0$: $k = 2n + 1$; Raumgruppe: monoklin, $P2_1/c$ (Int. Tab. Nr.: 14); Gitterkonstanten bestimmt durch "least squares"-Verfeinerung von 43 Reflexlagen bei hohen Beugungswinkeln ($39.9^{\circ} < 2\theta < 45.5^{\circ}$, Mo- K_{α}) [13], a 1692.6(4), b 757.4(2), c 1645.6(3) pm, β 106.35(2) $^{\circ}$; V $2024 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 4$; ρ (ber.) 1.692 g cm^{-3} ; Gerät: CAD4 (Enraf-Nonius), Graphit-Monochromator (λ 71.07 pm, Mo- K_{α}); Meßtemperatur $22 \pm 1^{\circ}\text{C}$; Meßbereich: $2.0^{\circ} < \theta < 25.0^{\circ}$, (h : 0/20, k : $-9/9$, l : $-19/19$). Meßzeit max. 60 s; Meßmodus: ω -scan; Scanbreite: $(0.90 + 0.35 \cdot \text{tg}\theta)^{\circ} \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; Kontrollreflexe alle 3600 s je 3 auf Zersetzung, alle 150 Reflexe je 3 auf Orientierung; von 7262 gemessenen Reflexen wurden 747 Reflexe verworfen (309 ausgelöscht und 438 mit negativer Intensität), 3414 unabhängige Reflexe, 3253 Reflexe mit $I > 0.5 \cdot \sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt; Lösung mit Patterson Methode und Differenz-Fourier-Technik. 26 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren) wurden "full matrix least squares" verfeinert. Eine Differenzfouriersynthese ließ 17 von 25 Wasserstoffatomen erkennen. Auf dieser Basis wurden alle Wasserstofflagen berechnet (C-H 95 pm; pro Kohlenstoffatom ein kollektiv isotroper Temperaturfaktor) und in die Strukturfaktorberechnung einbezogen aber nicht verfeinert. Atomfaktoren für Neutralatome [14] und anomale Dispersion berücksichtigt [15]. Korrektur auf Zersetzung (in 119.8 h-10.8%) und numerische Absorptionskorrektur (μ 60.9 cm^{-1} , 8 Flächen, T_{\min} 0.1264, T_{\max} 0.8536, \bar{T} 0.7166); Gewichtung: $w = 1/\sigma^2(F_0)$; shift/error: < 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: $+1.16 e^-/\text{\AA}^3$, $-1.09 e^-/\text{\AA}^3$; $R = \Sigma(|F_0| - |F_c|)/\Sigma|F_0| = 0.026$; $R_w = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_0|^2]^{1/2} = 0.022$; $GOF = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2/(NO - NV)]^{1/2} = 2.175$. Verfeinert wurde der Ausdruck $\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2$. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem "STRUX-II" [15] mit den Programmen "SHELX-76" [16], "ORTEP" [17], "PARAM" [13] und "SDP" [18]; Rechner VAX 8200 und VAX 11/730 [19].

Cyclovoltammetrie

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte an einer rechnergesteuerten Anlage bestehend aus einem Potentiostaten EG&G-173/276 und Apple IIe-Com-

puter. Zur Ausgabe der aufbereiteten Daten dienten ein Plotter (HP-7090A) bzw. ein Drucker (Epson RX80). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in einer 0.1-molaren Lösung von TBAPF₆ in Dichlormethan, worin jeweils 0.05 mmol **3a** bzw. **9a** gelöst waren, in einer 50 ml-Zelle mit Standard-Dreielektrodenanordnung durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Glassy-Carbon-Elektrode (Metrohm Nr. 6.0804.010), als Gegenelektrode wurde ein Pt-Pleeh der geometrischen Oberfläche von ca. 2 cm² verwendet. Als Bezugslektrode fand ein Ag/AgCl-Element in Zweikammerbauweise mit Schliffdiaphragma (Metrohm Nr. 6.0726.100) Anwendung. Den Zwischenelektrolyten bildete die reine Leitsalzlösung. Unter den gegebenen Meßbedingungen wurde das Redoxpaar Ferrocen/Ferricinium bei 455 mV (vs. Ag/AgCl beobachtet).

Literatur

- 1 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.
- 2 E.J.M. de Boer, J. de With und A.G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 8271.
- 3 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 111; (b) W.A. Herrmann und J. Okuda, *J. Mol. Catal.*, 41 (1987) 109; (c) W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, *Polyhedron*, 6 (1987) 1165; (d) W.A. Herrmann, *Comm. Inorg. Chem.*, 7 (1988) 73; (e) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1297.
- 4 (a) W.A. Herrmann, R.A. Fischer und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) C1; (b) W.A. Herrmann, R.A. Fischer, J.K. Felixberger, R.A. Paciello und E. Herdtweck, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 1391.
- 5 (a) A. Mavridis und I. Moustakali-Mavridis, *Acta Crystallogr.*, B 33 (1977) 3612; (b) A.A. Espiritu und J.G. White, *Z. Kristallogr.*, 147 (1978) 177.
- 6 F.W.B. Einstein, K.G. Tyers und D. Sutton, *Organometallics*, 4 (1985) 489.
- 7 (a) J.M. Mayer, D.L. Thorn und T.H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7454; (b) J.M. Mayer, T.H. Tulip, J.C. Calabrese und E. Valencia, *ibid.*, 109 (1987) 157.
- 8 W.A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J.K. Felixberger und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 297.
- 9 H.-J. Kneuper, P. Härter und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 353.
- 10 B.E. Bursten and R.H. Cayton, *Organometallics*, 6 (1987) 2004.
- 11 R.A. Fischer, H.-J. Kneuper und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 365.
- 12 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, Enke-Verlag, Stuttgart, 1981, S. 1799 ff.
- 13 "XRAY76-SYSTEM", Programm "PARAM", angepaßt an die VAX 11/730 von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Technische Universität München (1986).
- 14 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham/England (1974), Tab. 2.2B.
- 15 D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham/England (1974), Tab. 2.3.1.
- 16 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof und E. Herdtweck: "STRUX-II, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten", Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985/87).
- 17 G.M. Sheldrick, "SHELX-76", A Program for Crystal Structure Determination, University Chemical Laboratory, Cambridge/England (1976).
- 18 C.K. Johnson: ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA) 1965.
- 19 B.A. Frenz: The ENRAF Nonius CAD4 SDP SYSTEM, *Computing in Crystallography*, S. 64-71, Delft University Press, Delft/Holland 1978.
- 20 W.A. Herrmann, E. Herdtweck und G. Weichselbaumer, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 321.