

*Journal of Organometallic Chemistry*, 371 (1989) C13–C17  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM20044PC

**Preliminary communication**

**Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen  
 und Übergangsmetallen**

**LXX \*. Erste Arylrheniumoxide ( $\sigma$ -Aryl)ReO<sub>3</sub>**

**Wolfgang A. Herrmann \***, Monika Ladwig, Paul Kiprof und Jürgen Riede

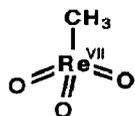
*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4,  
 D-8046 Garching bei München (Deutschland)*

(Eingegangen den 3. Mai 1989)

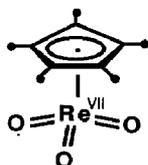
**Abstract**

The first examples of arylmetal oxides of general formula ( $\sigma$ -aryl)MO<sub>x</sub> have been synthesized, for M = Re. The compounds ( $\sigma$ -aryl)ReO<sub>3</sub> (3) are obtained in a simple, ostensibly general route by treatment of dirhenium heptoxide with the corresponding arylzinc compound Zn( $\sigma$ -aryl)<sub>2</sub>. As side product, the zinc perrhenate Zn(thf)<sub>2</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> formed and precipitated as insoluble material from the solution. (Mesityltrioxo)rhenium(VII) was characterized by an X-ray diffraction study (pyramidal geometry).

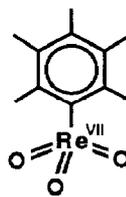
Das Methyltrioxorhenium(VII) (1) ist als Grundkörper der Organorheniumoxide durch Umsetzung von Dirheniumheptoxid mit Tetramethylzinn leicht zugänglich [1]. Auch wegen der einfachen Handhabbarkeit und der beträchtlichen Temperaturbeständigkeit dieser Substanz sind ihre unlängst entdeckten Katalysequalitäten hoch zu bewerten: Nicht nur daß sie als einzige Verbindung des Rheniums die Oxidation von Olefinen zu Epoxiden und Glykolen hochselektiv unter bequem handhabbaren Bedingungen katalysiert [2], sie gehört in trägerfixierter Form auch



1



2



3

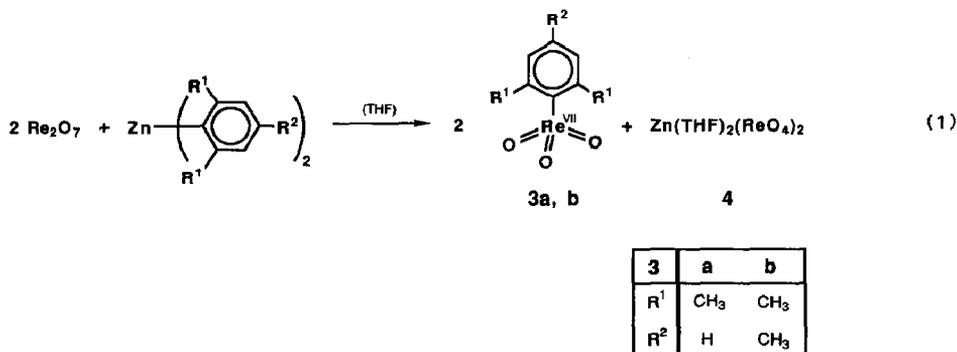
\* LXIX. Mitteil.: J. Takacs, P. Kiprof, J.G. Kuchler und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

zu den wenigen ohne Aktivatorsubstanzen auskommenden Katalysatoren zur Metathese funktionalisierter Olefine [3]. Ist die Katalyseignung des strukturanalogen  $\pi$ -Aromaten-Komplexes **2** für die genannten Prozesse unbedeutend [4\*], so liegt der Wert dieser 18e-Verbindung in ihrem Modellcharakter für die Aufklärung katalytischer Reaktionsmechanismen des viel reaktiveren 14e-Systems **1**.

Aus diesen Gründen ist die Erschließung neuer, einfach zusammengesetzter Organorheniumoxide von Bedeutung. Bisher unbekannt, wären die Arylrhenium(VII)-oxide **3** besonders interessant, weil über metallständige Arylgruppen sterische und elektronische Abstimmungen der  $\text{ReO}_3$ -Fragmente nicht schwerfallen sollten. Arylrhenium(VI)-oxide sind mitunter bekannt geworden (z.B.  $\text{Mes}_4\text{ReO}$ ,  $\text{Mes}_2\text{ReO}_2$ ), jedoch sind die angewandten Herstellungsverfahren und erzielten Ausbeuten durchwegs mangelhaft [5]. Auch gibt es Aryl-Komplexe des siebenwertigen Rheniums ebensowenig wie die ganze Stoffklasse ( $\sigma$ -Aryl) $\text{MO}_n$  ( $M = \text{Übergangsmetall}$ ).

Frühere Versuche zur Synthese der Aryl-Komplexe vom Typ **3** ( $\text{Re}^{\text{VII}}$ ) mithilfe von Lithium-, Zinn-, Magnesium- und Quecksilber-Reagenzien waren fehlgeschlagen. Es überraschte daher, daß die beabsichtigten Arylierungsreaktionen sehr übersichtlich verlaufen, wenn Aryl-Verbindungen der Zink-Reihe eingesetzt werden. Nach Gleichung 1 erhält man in der angegebenen Stöchiometrie beispielsweise die  $\text{Re}^{\text{VII}}$ -Komplexe **3a, 3b** als zitronengelbe, lichtbrechende Kristalle [6\*] und den THF-Komplex des Zinkperrhenats (**4**) als farbloses, mikrokristallines, wasserlösliches Pulver [7\*]; die Gesamtausbeute ist quantitativ.

Nach Ausweis der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren sind die Aryl-Liganden von **3a, 3b** in  $\sigma$ -Bindung metallfixiert. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [8\*] bestätigt am Beispiel von **3b** nicht nur diesen Koordinationstypus; sie weist auch auf die auffallend kurzen Rhenium-Aryl-Abstände hin. In der Elementarzelle liegt **3b** in zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen vor: Molekül 1 liegt auf der Spiegelebene bei  $y/b = 1/4$ , während Molekül 2 auf einer allgemeinen Lage gefunden wird. Der Rhenium-Aryl-Abstand ist bei Molekül 1 mit 200(1) pm (!) noch deutlich kürzer als bei Molekül 2 (205.8(1) pm).



\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

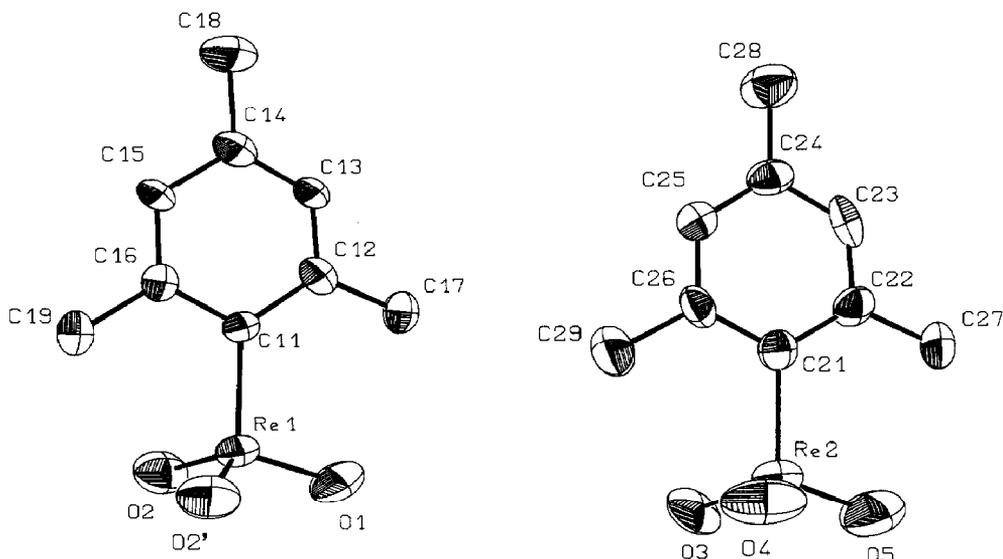


Fig. 1. Molekülstruktur (ORTEP) der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von ( $\eta^1$ -Mesityl)trioxorhenium(VII) (**3b**) (thermische Ellipsoide 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (grad): Molekül 1 (links): Re1–O1 168.3(8), Re1–O2 169.6(5), Re1–C11 200(1); O1–Re1–O2 111.6(2), C11–Re1–O1 108.2(3), C11–Re1–O2 107.5(3). Molekül 2 (rechts): Re2–O3 168.3(5), Re2–O4 168.5(3), Re2–O5 169.9(6), Re2–C21 206(1); O3–Re2–O4 109.8(3), O3–Re2–O5 111.8(3), O4–Re2–O5 112.0(3), C21–Re2–O3 107.9(3), C21–Re2–O4 107.9(3), C21–Re2–O5 108.3(5).

Die diamagnetischen Komplexe sind in allen gebräuchlichen organischen Solventien einschließlich *n*-Pentan ausgezeichnet löslich, sind luftbeständig und lassen sich im Hochvakuum unter Lichtausschluß bei 60–80 °C unzersetzt sublimieren.

Im Vergleich zur Methylgruppe von **1** üben die Aryl-Substituenten der Substanzklasse **3**, vornehmlich der Mesityl-Rest von **3b**, einen elektronenschiebenden Effekt auf die  $\text{ReO}_3$ -Fragmente aus, was in der niederfrequenten Verschiebung der  $\text{ReO}$ -Valenzschwingungen zum Ausdruck kommt (**1**: 1000st, 968sst; **3b**: 986sst, 953sst ( $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{CS}_2$ )). Dieser Effekt äußert sich auch in der  $^{17}\text{O}$ -NMR-Verschiebung (**3b**:  $\delta(\text{O})$  811 ppm; **1**:  $\delta(\text{O})$  829 ppm;  $\text{CDCl}_3$ ) und erklärt unter zusätzlicher Berücksichtigung der sterischen Ansprüche von orthoständigen Methylgruppen, warum der  $^{17}\text{O}$ -Austausch mit  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  bei **3b** erheblich langsamer ist als bei **1**; beim  $\pi$ -Komplex **2** bleibt dieser  $^{17}\text{O}$ -Austausch überhaupt aus. Trotzdem sind **3a,3b** noch lewissauer genug, um mit Aminen stabile Addukte zu bilden (z.B. Chinuclidin, dabco). Die Stoffklasse **3** ist in Lösung säurestabil, zerfällt aber im Alkalischen gemäß Gl. 2 rasch zu Perrhenat ( $^{17}\text{O}$ -NMR- und GC/MS/IR-Nachweis).



Mit der Synthese von **3a,3b** ist gezeigt, daß  $\sigma$ -Aryl-Komplexe des siebenwertigen Rheniums, die ersten ihrer Art, stabile Substanzen sind und daß die Organylzink-Route der für die Synthese von **1** idealen Organylzinn-Methode [1] überlegen ist. Die Vollständigkeit des Umsatzes nach Gleichung 1 läßt darauf schließen, daß der Abführung des  $[\text{ReO}_4]$ -Anteils des Dirheniumheptoxids als schwerlösliches Zinkper-

rhenat eine reaktionsfördernde Rolle zukommt. Es spricht nichts mehr gegen die Übertragung unseres Syntheseverfahrens auf die noch unbekanntes Allyl- und Cyclopentadienyl-Analoga der  $\text{Re}^{\text{VII}}$ -Serie 3. Die Herstellung von stabilen, isovalenzelektronischen  $\sigma$ -Allyl-Komplexen  $(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(=\text{NR})_3$  der Imid-Reihe ist bereits gelungen [9].

#### Typische Arbeitsvorschrift

( $\sigma$ -Mesityl)trioxorhenium(VII) (**3b**). Eine Lösung von 1.00 g (2.06 mmol)  $\text{Re}_2\text{O}_7$  in 30 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) wird bei  $-25^\circ\text{C}$  unter Rühren mit 10 ml einer Lösung von 626 mg (2.06 mmol) reinem Bis(2,4,6-trimethylphenyl)zink in THF versetzt. Sofort fällt ein reinweißer Niederschlag von 660 mg (0.93 mmol)  $\text{Zn}(\text{THF})_2(\text{ReO}_4)_2$  aus (IR,  $^1\text{H-NMR}$ , Totalanalyse) [7]. Die gelbe Lösung nimmt beim Erwärmen oberhalb  $-18^\circ\text{C}$  einen roten Farbton an. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, das rote Filtrat im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 60 ml n-Pentan extrahiert. Der filtrierte Extrakt wird auf ca. 30 ml Volumen eingengt und dann bei  $-30^\circ\text{C}$  der Kristallisation überlassen. Ausb. 679 mg **3b** (93%) nach Sublimation im Hochvakuum bei  $60\text{--}80^\circ\text{C}$  als zitronengelbe, manchmal oberflächlich grün erscheinende Kristalle; Fp.  $109\text{--}110^\circ\text{C}$  (ohne Zersetzung). Die Verbindung **3a** wird analog hergestellt. (**3b**: Gef.: C, 30.50; H, 3.18; O, 13.82; Re, 52.42.  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Re}$  ber.: C, 30.58; H, 3.15; O, 13.60; Re, 52.67%. Molmasse 353.4).

#### Literatur

- 1 W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, W. Wagner, J.K. Felixberger, E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 394.
- 2 (a) P 3902357.5 v. 27.1.1989 (HOECHST Aktiengesellschaft; Erf. W.A. Herrmann et al.); (b) W.A. Herrmann, D. Marz, G. Weichselbaumer, J.G. Kuchler, G.W. Wagner und R. Fischer, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- 3 P 3841733.2 v. 10.12.1988 und P 3902787.2 v. 31.01.1989 (HOECHST Aktiengesellschaft; Erf. W.A. Herrmann et al.).
- 4 Die Metathese offenkettiger und cyclischer Olefine ohne funktionelle Gruppen ist mit einer Vielzahl von Re-, Mo- und W-haltigen Katalysatoren möglich, auch mit den Verbindungen **1** und **2** (vgl. [1], zit. Lit.).
- 5 P. Stavropoulos, P.G. Edwards, T. Behling, G. Wilkinson, M. Motevalli, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1987) 169.
- 6 Spektroskopische Charakterisierung von **3b**: IR ( $\nu(\text{ReO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{CS}_2$ ): 986sst, 953sst (br). IR ( $\nu(\text{ReO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , KBr): 985sst, 954sst (br).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $28^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{CH}_3)$  1.83 [s, 3H], 2.23 [s, 6H];  $\delta(\text{CH})$  6.57 [s, 2H].  $^{17}\text{O-NMR}$  (54.21 MHz,  $28^\circ\text{C}$ ; ext.Ref.  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  0.00 ppm):  $\delta(\text{ReO}_3)$  836 (THF- $d_8$ ), 809 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (68.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{CH}_3\text{-}o)$  27.87,  $\delta(\text{CH}_3\text{-}p)$  21.19,  $\delta(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)$  129.10 (*m*), 145.98 (*p*), 147.91 (*o*), 161.6 (breit) (ReC). EI-MS (70 eV,  $T_Q$   $30^\circ\text{C}$ ;  $^{187}\text{Re}$ ): *m/e* 354 ( $M^+$ , rel. Int. 100%), 336 ( $[M-\text{H}_2\text{O}]^+$ , 29%), 324 ( $[M-2\text{CH}_3]^+$ , 21%), 306 ( $[M-3\text{O}]^+$ , 26%), 119 ( $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3]^+$ , 67%). Korrekte Totalanalyse.
- 7 Verbindung **4**: IR ( $\nu(\text{ReO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ; KBr):  $\approx$  920sst (br).  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $28^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$  1.69 [s, br], 3.55 [s, br].  $^{17}\text{O-NMR}$  (54.21 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $28^\circ\text{C}$ ; ext.Ref.  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  0.00 ppm):  $\delta(\text{ReO}_4)$  561 ppm.
- 8 Ein geeigneter Kristall wurde durch Kristallisation von **3b** aus n-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  gewonnen. Zitronengelbe Pyramiden; Größe des vermessenen Kristalls:  $0.16 \times 0.25 \times 0.25$  mm; systemat. Auslöschungen:  $0k0$  ( $k = 2n + 1$ ); Raumgruppe: monoklin,  $P2_1/m$  (Int. Tab. Nr. 11); Gitterkonstanten "least squares" verfeinert aus 15 Reflexlagen bei hohen Beugungswinkeln:  $a$  821.0(1) pm,  $b$  2292.4(3) pm,  $c$  814.4(1) pm,  $\beta$   $102.21(1)^\circ$ ;  $V$   $1498 \times 10^6$  pm $^3$ ; Summenformel:  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Re}$  (354.4 a.m.u.);  $Z = 6$ ;  $F(000) = 984$ ;  $\rho(\text{ber.})$   $2.282$  g  $\text{cm}^{-3}$ ; Gerät: Syntex P2 $_1$ , Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  71.073

pm; Graphit-Monochromator);  $T 23 \pm 1^\circ \text{C}$ ; Meßbereich:  $1.5^\circ \leq \theta \leq 24^\circ$   $\omega$ -scan; scan-Breite:  $0.9^\circ$ ;  $0.7^\circ$  vor und nach jedem Reflex zur stationären Untergrundbestimmung; Scangeschwindigkeit  $0.8\text{--}29.3^\circ/\text{min}$ ; 5083 gemessene Reflexe ( $\pm h, \pm k, \pm l$ ), 2426 unabhängige Reflexe, 3 Reflexe unterdrückt; 245 Parameter "full matrix least squares" verfeinert;  $R = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum |F_o| = 0.042$ ;  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2} = 0.027$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ). Strukturlösung: Patterson-Methode, Differenzfourier-Technik; Absorptionskorrektur: empirisch mit 10 Reflexen,  $\mu 116.3 \text{ cm}^{-1}$ . Während der Messung wurde keine Zersetzung des Kristalls beobachtet. 17 Wasserstoffatomlagen wurden sukzessive aus Differenzfourier-Synthesen entnommen und mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, 2 Wasserstoffatome sind auf idealen Positionen berechnet und in die Strukturfaktorberechnung einbezogen. Anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Shift/Error:  $< 0.01$  im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte:  $+0.85 \text{ e}_0^-/\text{\AA}^3$ ,  $-0.98 \text{ e}_0^-/\text{\AA}^3$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53905, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

9 W.A. Herrmann, R.A. Paciello, unveröffentlichte Ergebnisse, 1989.