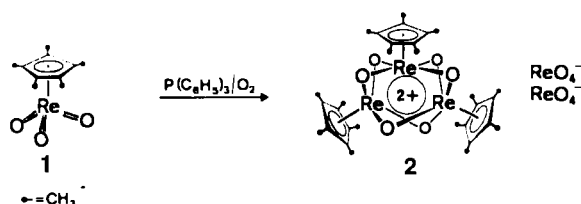


**Reduktive Trimerisierung des  
Trioxo-Halbsandwichkomplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3]$   
unter Desoxygenierung:  
Das Elektronenmangel-Clusterion  
 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3(\mu\text{-O})_6]^{2+}$**

Von Wolfgang A. Herrmann\*, Ricardo Serrano,  
Manfred L. Ziegler, Heike Pfisterer und Bernd Nuber  
Professor Gerhard Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet

Der leicht zugängliche, ungewöhnlich stabile  $\text{Re}^{\text{VII}}$ -Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3]$  **1**<sup>[1]</sup> wird von Lewis-Säuren und -Basen unter partieller Desoxygenierung und Reduktion des Übergangsmetalls funktionalisiert<sup>[2,4]</sup>. Als präparativ besonders wertvoll hatte sich die reduktive Kuppelung von **1** mit  $\text{PPh}_3$  zum zweikernigen  $\text{Re}^{\text{V}}$ -Derivat  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4]$  erwiesen, dessen Synthese allerdings nur unter rigorosem Luftausschluß gelingt<sup>[2,3]</sup>. Wir haben jetzt gefunden, daß bei Umsetzung von **1** mit  $\text{PPh}_3$  in Gegenwart von Luftsauerstoff überraschend ein weiterer Reaktionstyp auftritt, bei dem über Zwischenstufen eine ungewöhnliche Elektronenmangel-Clusterverbindung entsteht.



Versetzt man eine Lösung von **1** in luftgesättigtem Tetrahydrofuran (THF) mit  $\text{PPh}_3$  im Überschuß, so tritt rasch eine allmähliche Farbvertiefung von gelb nach braun ein, bis nach ca. 20 min blaugrüne Kristalle der neuen, oxidationsbeständigen Komplexverbindung **2** auszufallen beginnen. Daß es sich hierbei um ein Salz handeln mußte, ging aus der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda = 134 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (verdünnte Nitromethan-Lösung,  $25^\circ\text{C}$ ) hervor, die für vollständig dissoziierte 2:1-Elektrolyte charakteristisch ist. Der in 70–90% Ausbeute isolierbare Komplex ist diamagnetisch und weist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) nur ein scharfes Methylsignal bei  $\delta = 2.22$  auf; auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) ist nur der einfache Signalsatz chemisch äquivalenter  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden beobachtbar ( $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 118.75$ ,  $\delta(\text{CH}_3) = 11.18$ ). Da sich aus einer Totalanalyse die Summenformel  $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{O}_{14}\text{Re}_5$  ergab und im FD-Massenspektrum reproduzierbar das intensitätsrichtige Signalmuster für die dreikernige Cluster-Spezies  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3\text{O}_6]$  auftrat ( $m/z$  1056,  $^{185}\text{Re}$ ), lag der Verdacht nahe, daß es sich dabei um ein Dikation handelt, dem zwei Perhenat-Ionen gegenüberstehen. Erhärtet wurde diese Vermutung durch eine Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall der Zusammensetzung

$[(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3\text{O}_6] \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Dichlormethan/THF).

Das dreikernige Dikation von **2** besteht aus drei chemisch äquivalenten  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2]$ -Baugruppen, die über gewinkelte, symmetrische Oxo-Brücken derart verknüpft sind, daß ein leeres,  $\text{C}_3$ -symmetrisches trigonales Trigonprisma entsteht (Abb. 1, 2). Die sechs Brückenligan-

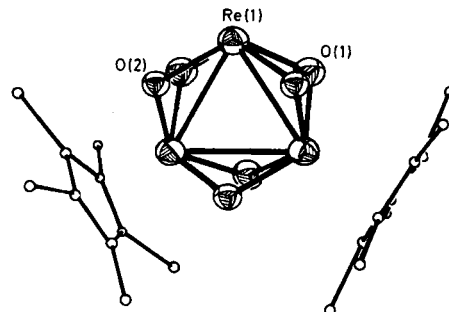


Abb. 1. Struktur des  $\text{C}_3$ -symmetrischen Clusterions  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3(\mu\text{-O})_6]^{2+}$  im Komplex **2** (aus THF/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); kubisch, Raumgruppe  $T^h\text{-P}2_13$ ;  $a = b = c = 1613(1) \text{ pm}$ ,  $V = 4197 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $R_{\text{int}} = 0.052$ ,  $R_w = 0.035$ . Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : Re-Re 274.7(2), Re-O(1) 197(2), Re-O(1') 195(2), Re-O(2) 197(2), Re-O(2') 193(2), Re-C( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ) 219–237, C-C 130.7–141.0 (C<sub>5</sub>-Ringe); O(1)-Re-O(1') 89(1), O(1)-Re(1)-O(2) 72.5(9), O(1)-Re(1)-O(2') 132(2), O(1')-Re(1)-O(2) 131.0(9), O(1')-Re(1)-O(2') 74.0(10), O(2)-Re(1)-O(2') 88.3(13), Re-O-Re 89.3 (Mittelwert). – Die beiden Perhenat-Gegenionen sowie das Solvensmolekül weisen keine bindenden intermolekularen Wechselwirkungen untereinander oder mit dem Kation auf. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51024, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

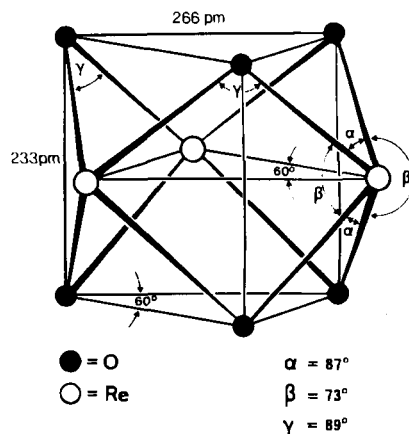


Abb. 2. Die  $\text{Re}_3\text{O}_6$ -Gerüstgeometrie des Clusterions von **2** besteht aus einem trigonal-prismatischen Koordinationspolyeder von sechs Sauerstoffatomen, dessen drei Rechtecksflächen durch jeweils ein Rheniumatom symmetrisch überbrückt sind (trigonales Trigonprisma). Die  $\text{ReORe}$ -Dreiecksflächen schließen mit dem  $\text{Re}_3$ -Gerüst Winkel von  $123^\circ$  ein; der Interplanarwinkel der Ebenen  $\text{ReORe}$  und  $\text{ReO'Re}$  beträgt  $114^\circ$ .

den besetzen die Ecken eines trigonalen Prismas, dessen Flächen zwei gleichseitige Dreiecke und drei Rechtecke mit fast quadratischem Grundriß bilden. Zwischen den Oxo-Liganden bestehen keine bindenden Wechselwirkungen ( $d(\text{O} \cdots \text{O}) = 263 \text{ pm}$ , Mittelwert). Über jedem Rechteck ist symmetrisch ein Rheniumatom angeordnet, das unter Berücksichtigung der zur dreizähligen Drehachse des Moleküls nahezu parallel orientierten Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden im Zentrum eines nur wenig verzerr-

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. R. Serrano  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

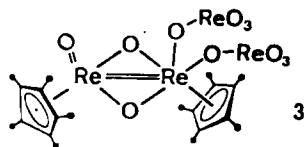
Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. H. Pfisterer, Dr. B. Nuber  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Degussa AG, der Herbert-Quandt-Stiftung, der Varta AG und dem Spanischen Erziehungsministerium (Stipendium für R. S., 1982–84) unterstützt. – 13. Mitteilung: W. A. Herrmann, J. Rohrmann, H. Nöth, C. K. Nanila, I. Bernal, M. Draux, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

ten quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeders liegt. Jeweils vier Sauerstoffatome ergeben mit einer Winkelsumme von  $320.1^\circ$  den basalen Ligandensatz. Die Winkel an den Oxo-Brücken betragen im Mittel  $89.3^\circ$ , und die Bindungslängen zwischen den Rhenium- und den Sauerstoffatomen fallen mit 193–197 pm in den für solche Strukturelemente bekannten Bereich<sup>[2–5]</sup>.

Hinsichtlich ihrer Bindungsordnung derzeit noch nicht schlüssig interpretierbar sind die Metall-Metall-Abstände (274.7(2) pm), die der Länge von Doppelbindungen oder von verkürzten Einfachbindungen entsprechen<sup>[3]</sup>. Da das Komplexkation  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3(\mu\text{-O})_6]^{2+}$  von **2** mit nur 46 Valenzelektronen eine Elektronenmangelspezies ist, verbleiben nach Berücksichtigung der neun Liganden für die  $\text{Re}_3$ -Inselstruktur vier Bindungselektronen; formal ergibt sich damit eine Re-Re-Bindungsordnung von 2/3. Ob trotz der relativ kurzen Metall-Metall-Abstände überhaupt eine bindende Wechselwirkung zwischen den Metallatomen vorliegt, muß mit einer MO-Rechnung geprüft werden. Die Metallatome des Clusterions haben formal die Oxidationsstufe  $+5\frac{2}{3}$ .

Trotz der einfachen Bildung von **2** ist der Reaktionsmechanismus unklar. Aufgrund von Kontrollexperimenten ist auszuschließen, daß der aus **1**,  $\text{PPh}_3$  und wenig Sauerstoff entstehende Komplex **3**<sup>[2]</sup> mit überschüssigem **1** reagiert.



Das elektronisch ungesättigte Clusterion von **2** ist nicht nur das erste Beispiel eines quadratisch-pyramidalen Komplexes vom Typ  $\text{LReO}_4$ , es bietet auch eine in der Organometall-Chemie neuartige  $\text{M}_3\text{O}_6$ -Gerüstgeometrie.

Eingegangen am 24. August,  
ergänzt am 8. Oktober 1984 [Z 973]

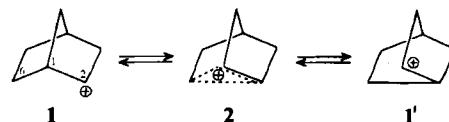
- [1] a) W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383; b) siehe auch R. Dagani, *Chem. Eng. News* 62 (1984) Nr. 30, S. 28; c) A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics* 3 (1984) 1313.  
[2] W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn, *Angew. Chem.* 96 (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 515.  
[3] W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 55.  
[4] W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.  
[5] Neuere Beispiele: a) W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1105; b) P. G. Edwards, G. Wilkinson, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 2467.

## Destabilisierte 2-Norbornyl-Kationen

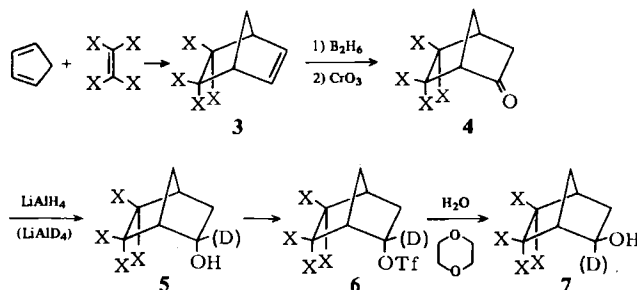
Von Wolfgang Kirmse\*, Uwe Mrotzek und  
Rainer Siegfried

Eine auffallende Eigenschaft des 2-Norbornyl-Kations (**1**) ist die Gleichwertigkeit von C-1 und C-2 in seinen Spektren und Reaktionen<sup>[1]</sup>, ausgedrückt durch die  $\sigma$ -delokalisierte („nichtklassische“) Struktur **2**. Befindet sich ein Acceptor-Substituent an C-6, so scheinen Wagner-Meerwein-Umlagerung und Lösungsmittelangriff zu konkurrieren;

[\*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dipl.-Chem. U. Mrotzek, Dr. R. Siegfried  
Abteilung für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

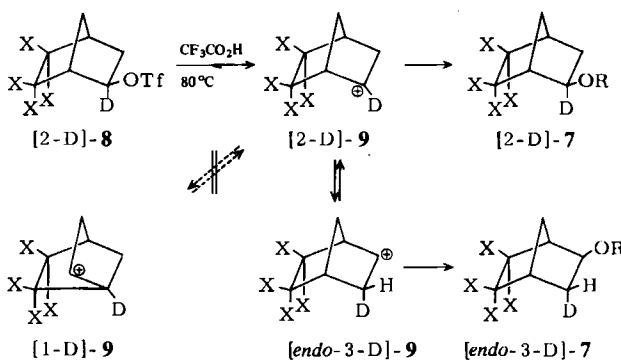


ren; derartige Norbornyl-Kationen gelten als unsymmetrisch verbrückt<sup>[2]</sup>. Vier Fluoratome oder vier Trifluormethylgruppen<sup>[3]</sup> an C-5 und C-6 sollten den Elektronenmangel verstärken und zugleich die Symmetrie des Stammsystems bewahren. Wir fanden, daß die Wagner-Meerwein-Umlagerung durch ein solches Substitutionsmuster völlig unterbunden wird – bei weitgehender Erhaltung der *exo*-Selektivität.



Schema 1. a, X = F; b, X =  $\text{CF}_3$ . Tf = Trifluormethylsulfonat.

Die in Schema 1 skizzierten Umwandlungen der substituierten Norbornene **3**<sup>[4]</sup> verliefen mit guten Ausbeuten. Solvolysen der *endo*-Trifluormethylsulfonate (Triflate) **6** in Dioxan-Wasser ergaben überwiegend die *exo*-Alkohole **7** (Tabelle 1) ohne Verteilung einer 2-D-Markierung. Das *exo*-Triflat **8a** (Schema 2) reagierte nur drei- bis viermal



Schema 2. a, X = F; b, X =  $\text{CF}_3$ .

Tabelle 1. Produktverteilung bei Solvolysen der Triflate **6** und **8**.

Edukt	Bedingungen	3	7	5	exo:endo
<b>endo-Reihe</b>					
6a	Dioxan-H <sub>2</sub> O (1:1), 80°C	8.6	91.2	0.2	
6a	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H, CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na, 110°C	1.9	96.1	2.0	
6b	Dioxan-H <sub>2</sub> O (1:1), 100°C	1.3	98.7	—	
6b	HCO <sub>2</sub> H, HCO <sub>2</sub> Na	Spur	> 99	—	
<b>exo-Reihe</b>					
8a	Dioxan-H <sub>2</sub> O (7:3), 80°C	69.0	5.3	25.7	0.21
8a	Dioxan-H <sub>2</sub> O (1:1), 80°C	71.8	6.4	21.7	0.29
8a	Dioxan-H <sub>2</sub> O (3:7), 80°C	60.0	14.4	25.6	0.56
8a	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H, CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na, 80°C	58.1	36.6	5.3	6.85
8b	Dioxan-H <sub>2</sub> O (1:1), 100°C	> 99	Spur		
8b	HCO <sub>2</sub> H, HCO <sub>2</sub> Na, 100°C	36.3	62.4	1.3	48
8b	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H, CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na, 65°C	59.2	40.7	Spur	> 100