

mmol) 1 wurden zu 2.74 g (13.3 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 50 mL Hexan gegeben. Die Lösung wurde ca. 12 h auf -20°C gehalten und danach filtriert. Das Filtrat ergab nach 2 d bei Raumtemperatur eine Mischung von kristallinem 1 und 2, die abfiltriert wurden. Aus der Mutterlauge konnten nach ca. 12 h rote Kristalle von 3 isoliert werden (0.40 g, 32%). MS: m/z 740. Die Resultate waren vom Molverhältnis Co/Carbodiimid unabhängig. – 2 und 3, R = *p*-Tolyl statt Cyclohexyl, kristallisierten gleichzeitig und ließen sich nur mechanisch unter dem Mikroskop trennen. In welcher Form Wasserstoff eliminiert wird, wie es die Stöchiometrie erfordert, wurde nicht geprüft.

- [6] 3 ist triklin, Raumgruppe $\overline{P}1$, $a = 11.118(3)$, $b = 14.696(5)$, $c = 9.804(3)$ Å; $\alpha = 97.78(3)$, $\beta = 98.93(3)$, $\gamma = 93.65(2)^{\circ}$; $V = 1562.0(8)$ Å 3 , $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.574$ g cm $^{-3}$; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 21.1$ cm $^{-1}$; Kristallgröße 0.32 \times 0.48 \times 0.66 mm 3 . 4882 Reflexe mit $3^{\circ} < \theta < 24^{\circ}$ wurden bei Raumtemperatur auf einem Philips-PW-1100-Diffraktometer gemessen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung). Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop (Vollmatrix, kleinste Quadrate) verfeinert; SHELX-76-Programm, 3591 beobachtete unabhängige Reflexe mit $(I) > 3\sigma(I)$, $R = 0.052$ [12].
- [7] D. W. Macomber, R. D. Rogers, *Organometallics* 4 (1985) 1485.
- [8] J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhml, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadebold, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2582; W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 943.
- [9] Arbeitsvorschrift für 5: 1.12 g (6.25 mmol) 1 in Hexan wurden mit 1.36 g (12.5 mmol) Cyclohexylisocyanid umgesetzt. Das erhaltene Öl weist zwei CN-Banden bei $\tilde{\nu} = 2090$ und 1975 cm $^{-1}$ (Hexan) auf. Bei Zusatz von 1 g (5.60 mmol) 1 entstand eine braune Lösung, aus der in 2 d 1.1 g (60%) 5 auskristallisierten. IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N}) = 1765, 1710$ cm $^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.84$ (s, 20 H), 2.1–1.3 (m, 33 H). MS: m/z 824.
- [10] 5 kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.620(3)$, $b = 13.533(3)$, $c = 20.567(6)$ Å; $\beta = 93.03(3)^{\circ}$; $V = 3786(2)$ Å 3 , $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.445$ g cm $^{-3}$; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 17.5$ cm $^{-1}$; Kristallgröße 0.25 \times 0.45 \times 0.59 mm 3 . Datensammlung und Strukturlösung wie bei 3. 7028 Reflexe mit $6^{\circ} < \theta < 47^{\circ}$ bei Raumtemperatur gemessen, davon 2407 unabhängige Reflexe mit $(I) > 3\sigma(I)$; $R = 0.052$ [12].
- [11] a) W. I. Bailey, F. A. Cotton, J. D. Jamerson, B. W. S. Kolthammer, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3131; b) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Organomet. Chem.* 296 (1985) C6; c) S. Gambarotta, S. Stella, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Angew. Chem.* 98 (1986) 283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 254.
- [12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

Eine neue Klasse von Organozirconium(IV)-Verbindungen: Alkylderivate von Tetramethyltetraazabibenzo[14]annulenatozirconium(IV)*

Von Carlo Floriani*, Stefano Ciurli, Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

Zirconium-Kohlenstoff-Funktionen sind Prototypen für das Studium grundlegender Organometall-Reaktionen^[1]. Solche Funktionen werden durch Hilfsliganden stabilisiert, normalerweise durch Cyclopentadienyl- und substituierte Cyclopentadienyl-^[1,2], aber auch durch einige Alkoxy- und Amidoliganden^[3,4]. Makrocyclische und vielzählige Liganden für quadratisch-planare Koordination sind in der Eisen- und Cobaltchemie als Stabilisatoren für Me-

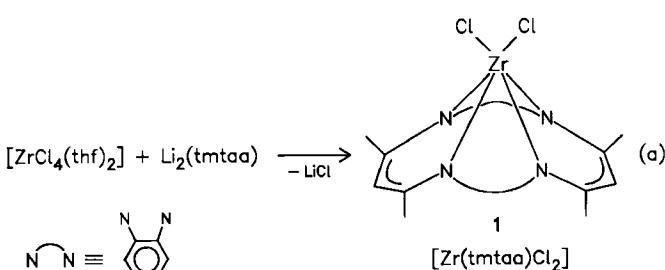
[*] Prof. Dr. C. Floriani [*], S. Ciurli
Chemistry Department, Columbia University
New York, NY 10027 (USA)

Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Guastini
Istituto di Strutturistica Chimica
Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del CNR
Università di Parma, I-43100 Parma (Italien)

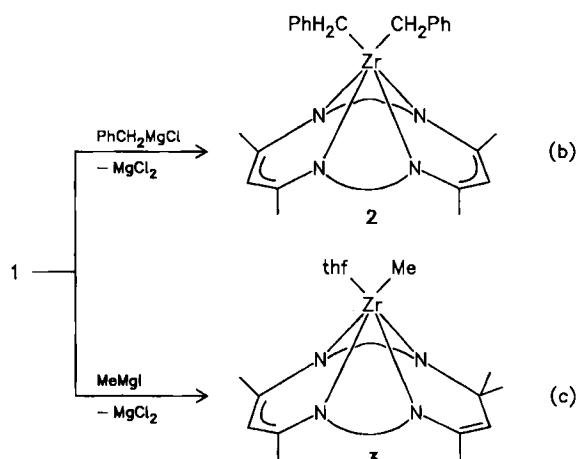
[+] Neue Adresse:
Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne
3 Place du Château, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE-8512660, Columbia University) und vom Italienischen CNR (Università di Parma) gefördert.

tall-Kohlenstoff-Funktionen wohlbekannt^[5]. In der Chemie der frühen Übergangsmetalle ist über einen solchen Effekt von Makrocyclen bis auf eine Ausnahme nichts mitgeteilt worden^[6]. Wir berichten nun über leicht zugängliche Zirconiumverbindungen, die zur Gewinnung elektronenreicher Komplexe und Organozirconiumderivate dienen können. Wir verwendeten dazu den Liganden Tetramethyltetraazabibenzo[14]annulen (H_2TMTAA)^[7].



Der Komplex 1 wurde nach Reaktion (a) in Tetrahydrofuran (THF) hergestellt^[8]. 1 kristallisiert mit zwei Molekülen THF. Der Ligand hat die übliche Sattelkonformation, in der das Metallatom um 1.070(2) Å über die N₄-Ebene herausragt und die Chloratome *cis* zueinander angeordnet sind [$\text{Cl-Zr-Cl } 85.6(1)^{\circ}$]. Eine ähnliche Struktur wurde für den analogen Titankomplex mitgeteilt^[9]. 1 konnte mit Grignard-Verbindungen alkyliert werden^[10, 11].



Der nach Reaktion (b) erhaltene Komplex 2 ist ein stabiler Feststoff, der sich in Lösung in noch unbekannter Weise umlagert. Dabei könnte eine Alkylverschiebung zum Liganden wie bei der Synthese von 3 eine Rolle spielen. Obwohl Reaktion (c) bei tiefer Temperatur ausgeführt wurde, ließ sich nur 3 identifizieren^[11], das sich selbst in siedendem THF nicht weiter umsetzt.

Die Strukturen von 2^[12] und 3^[13] sind in Abbildung 1 bzw. 2 gezeigt. 2 hat C_m -Symmetrie mit dem TMTAA-Liganden in einer Sattelkonformation. Das Zirconiumatom ist 1.019(2) Å von der N₄-Ebene entfernt. Die Zr-N-Bindungen sind etwa so lang wie in 1. Die Zr-C-Bindungslänge [2.371(12) Å] liegt – wie üblich bei sterisch anspruchsvollen Substituenten – im oberen Bereich der Zr-C-Bindungslängen^[14]. Die beiden Benzylgruppen sind *cis* zueinander angeordnet und bilden einen Winkel von 80.1(4) $^{\circ}$ miteinander, der dem in der $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrR}_2$ -Reihe entspricht^[14]. Die Strukturdaten des TMTAA-Liganden^[15] sind nicht ungewöhnlich bis auf kleine Änderungen der

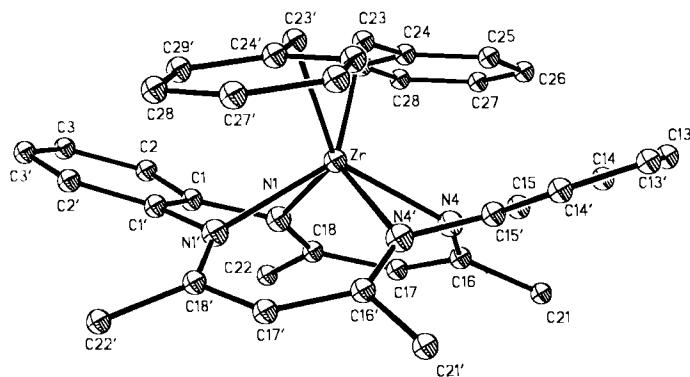


Abb. 1. Struktur des Komplexes 2 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Zr-N1 2.195(8), Zr-N4 2.184(8), Zr-C23 2.371(12); C23-Zr-C23' 80.1(4), N1-Zr-N1' 72.6(3), N1-Zr-N4 82.6(3), N1-Zr-N4' 124.5(3).

und den N4-N4'-Vektoren, während bei 3 die Ebene O1-Zr-C24 praktisch senkrecht zu den Vektoren N1-N2 und N3-N4 angeordnet ist.

Die Struktur von 3 legt nahe, nach dem Verlauf der Alkylierung des Liganden zu fragen. Es könnte sich entweder um eine direkte Alkylierung der C=N-Gruppierung oder um eine Methylverschiebung vom Metall zum Liganden handeln. Die Insertion einer C=N-Gruppierung in eine M-C-Bindung ist bekannt^[16]; im vorliegenden Fall ist das entsprechende C-Atom aber zu weit vom Metallatom entfernt.

Die Organometallverbindungen 2 und 3 dürften es ermöglichen, eine Chemie aufzubauen, die mit der Cyclopentadienylderivate bezüglich der Zirconium-Kohlenstoff-Funktionen vergleichbar ist.

Eingegangen am 11. August,
veränderte Fassung am 16. Oktober 1986 [Z 1901]

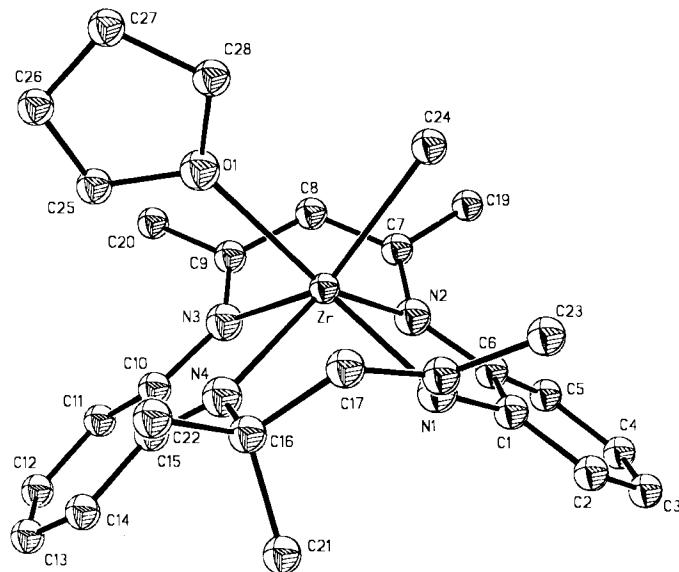


Abb. 2. Struktur des Komplexes 3 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Zr-N1 2.135(5), Zr-N2 2.188(5), Zr-N3 2.191(4), Zr-N4 2.129(6), Zr-C24 2.418(6), Zr-O1 2.387(5); C24-Zr-O1 80.3(2), N1-Zr-N2 70.7(2), N1-Zr-N4 85.2(2), N3-Zr-N4 71.5(2), N2-Zr-N3 77.8(2).

Bindungslängen und -winkel in der Nähe des Metallatoms; dies lässt sich auf die große Verschiebung von Zirconium aus der N₄-Ebene zurückführen.

Bei 3 verändert sich die Gesamtgeometrie des Liganden durch die Methylierung sehr stark, während das Zirconiumatom eine ähnliche Koordination behält; es ragt um 1.049(1) Å aus der N₄-Ebene heraus, und THF und die Methylgruppe sind *cis* zueinander angeordnet [C24-Zr-O1 80.3(2)]. Die Zr-C-Bindung ist mit 2.418(2) Å deutlich länger als in den entsprechenden Cyclopentadienylderivaten^[14]. TMTAA wird durch die Methylierung an einer C=N-Gruppierung in einen dreifach negativ geladenen Liganden umgewandelt. Die beiden Zr-N-Bindungen im stärker gesättigten Teil des Liganden [Zr-N1] und [Zr-N2] werden deutlich kürzer als die beiden anderen. Die Alkylierung des Liganden verringert die Elektronendelokalisation in der Kohlenstoffkette zwischen N1 und N4, und zwei der C-N-Bindungen – C16-N4 [1.430(1) Å] und auch C18-N1 [1.361(8) Å] – nähern sich den Längen von Einfachbindungen.

Ein signifikanter Unterschied zwischen 2 und 3 ist die Orientierung der Ebene, die durch die L₂Zr-Gruppierung definiert ist. Bei 2 ist C23-Zr-C23' parallel zu den N1-N1'-

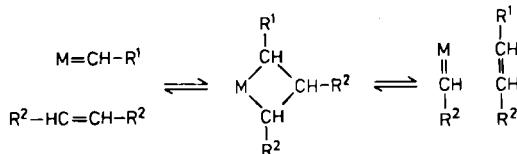
- [1] G. Erker, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 103; P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *ibid.* 13 (1980) 121; J. Schwartz, F. T. Dayrit, J. S. Temple in B. M. Trost, C. R. Hutchinson (Hrsg.): *Organic Synthesis – Today and Tomorrow*, Pergamon Press, Oxford 1981; J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* 88 (1976) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 333; B. Weidmann, D. Seebach, *ibid.* 95 (1983) 12 bzw. 22 (1983) 31; H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 99.
- [2] D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston: *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*, Ellis Horwood, Chichester 1986; P. C. Wailes, R. S. P. Coutts, H. Weigold: *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium*, Academic Press, New York 1974; D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, P. I. Riley in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 549–646; R. R. Schrock, G. W. Parshall, *Chem. Rev.* 76 (1976) 219; P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 209.
- [3] T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, G. D. van Duyne, *Organometallics* 3 (1984) 977; T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 701; A. K. McMullen, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *ibid.* 107 (1985) 1072; S. L. Latesky, A. K. McMullen, G. P. Niccolai, I. P. Rothwell, *Organometallics* 4 (1985) 902, 995.
- [4] R. P. Planalp, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7774; M. Fryzuk, H. D. Williams, S. J. Rettig, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 863.
- [5] J. M. Pratt, P. J. Craig, *Adv. Organomet. Chem.* 11 (1973) 404; V. L. Goedken, S. M. Peng, Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 284.
- [6] S. Gambarotta, M. Mazzanti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 829.
- [7] A. R. Cutler, C. S. Alleyne, D. Dolphin, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2276, zit. Lit.
- [8] *Arbeitsvorschrift* für 1: 32.7 g (95.0 mmol) H₂TMTAA in 300 mL THF wurden mit 190.0 mmol MeLi, in Ether gelöst, umgesetzt. Nach Abziehen des Ethers wurde eine Lösung von 35.8 g (95.0 mmol) ZrCl₄(thf)₂ in 250 mL THF zugefügt. Die Suspension, die einen gelben, kristallinen Feststoff enthielt, wurde 12 h unter Rückfluss erhitzt; Ausbeute 46.6 g 1·2THF (75%). ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.78 (m, 8 H), 2.44 (s, 12 H), 3.68 (m, 8 H), 5.59 (s, 2 H), 7.45 (m, 4 H), 7.56 (m, 4 H). Die Struktur ist durch eine Röntgen-Strukturanalyse gesichert.
- [9] V. L. Goedken, J. A. Ladd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 142.
- [10] *Arbeitsvorschrift* für 2: 2.10 g (3.24 mmol) 1, in 500 mL Ether suspendiert, wurden bei –50°C mit 6.53 mmol PhCH₂MgCl umgesetzt. Die Suspension wurde 36 h bei –20°C gerührt. Nach Zusatz von 1.2 mL Dioxan wurde die rotorange Lösung noch 2 h gerührt und dann vollständig eingedampft. Der Rückstand wurde bei –20°C mit 200 mL Toluol aufgenommen, die resultierende Lösung filtriert und auf –50°C abgekühlt. Nach 2 d hatten sich 0.46 g (23%) orangefarbene Kristalle von 2 abgeschieden. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.88 (s, 4 H), 1.89 (s, 12 H), 4.77 (s, 2 H), 6.85 (m, 10 H), 7.12 (m, 4 H), 7.25 (m, 4 H).
- [11] *Arbeitsvorschrift* für 3: Die Synthese wurde analog wie bei 2 durchgeführt; es entstanden 62% 3 als orangefarbene Kristalle. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = –0.39 (s, 3 H), 1.53 (s, 3 H), 1.93 (s, 3 H), 2.02 (s, 3 H), 2.13 (s, 3 H), 2.16 (s, 3 H), 4.58 (s, 1 H), 5.10 (s, 1 H), 6.68–7.16 (m, 8 H), 7.35 (m, 4 H), 7.54 (m, 4 H).
- [12] 2, Raumgruppe *Pnma*, *a* = 16.028(3), *b* = 20.666(4), *c* = 9.018(2) Å, *V* = 2987(1) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.37 g cm^{–3}; *F*(000) = 1280, $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ = 0.71069 Å, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 3.91 cm^{–1}. Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst und anisotrop verfeinert. Alle H-Atome wurden durch Differenzmethoden lokalisiert und bei der endgültigen Verfeinerung mit festen Beiträgen berücksichtigt ($U_{\text{iso}} = 0.10 \text{ \AA}^2$). 1063 unabhängige beobachtete Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ wurden bei Raumtemperatur gesammelt ($< 2\theta < 45^\circ$); *R* = 0.063. Die Intensitäten sind absorptionskorrigiert [17].

- [13] 3, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 19.895(5)$, $b = 14.771(5)$, $c = 9.072(4)$ Å, $\beta = 93.85(3)^\circ$, $V = 2655(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{her}} = 1.34$ g cm $^{-3}$; $F(000) = 1120$, $\lambda(\text{Mox}_{\text{K}\alpha}) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mox}_{\text{K}\alpha}) = 4.32$ cm $^{-1}$. Strukturlösung wie bei 2. 2430 unabhängige beobachtete Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ wurden bei Raumtemperatur gesammelt ($6 < 2\theta < 48^\circ$); $R = 0.044$ [17].
- [14] W. E. Hunter, D. C. Hrcic, R. V. Bynum, R. A. Penttila, J. L. Atwood, *Organometallics* 2 (1983) 750; G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J. L. Petersen, *ibid.* 5 (1986) 668, zit. Lit.; S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 654.
- [15] M. C. Weiss, B. Bursten, S. M. Peng, V. L. Goedken, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8021; V. L. Goedken, J. J. Pluth, S. M. Peng, B. Bursten, *ibid.* 98 (1976) 8014; V. L. Goedken, S. M. Peng, J. Molin-Norris, Y. Park, *ibid.* 98 (1976) 8391; M. C. Weiss, V. L. Goedken, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 819.
- [16] M. Bottrell, P. D. Gavens, J. M. Kelland, J. McEaking in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 271–279.
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

Erste Vierring-Metallacyclen mit Rhenium**

Von Henricus J. R. de Boer,
Bartholomeus J. J. van de Heisteeg, Martina Flöel,
Wolfgang A. Herrmann*, Otto S. Akkerman und
Friedrich Bickelhaupt*

Vierring-Metallacyclen mit Rhenium waren bisher nicht bekannt. Das vor einiger Zeit synthetisierte Rhenacyclopentan $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2]$ ist das bisher kleinste stabile Ringsystem dieses Metalls^[1]; sein niedrigeres Homologes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Re}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2]$ wurde als instabiles Zwischenprodukt postuliert, konnte aber nicht eindeutig charakterisiert werden^[1a]. Diese Lücke inmitten der großen und schnell wachsenden Zahl von Metallacyclobutanen^[2,3] ist um so auffallender, als oxidische Rheniumverbindungen neben jenen des Molybdäns und Wolframs zu den wirksamsten Katalysatoren der Olefin-Metathese gehören, wenn die Metalle in mittleren oder hohen Oxidationsstufen vorliegen^[4]. Hierbei müssen nach dem allgemein akzeptierten Mechanismus dieser industriell wertvollen Reaktion Rhenacyclobutane als Zwischenstufen eine wichtige Rolle spielen (Schema 1), insbesondere wenn sie am Metallatom eine Oxo-Funktion tragen. Wir berichten

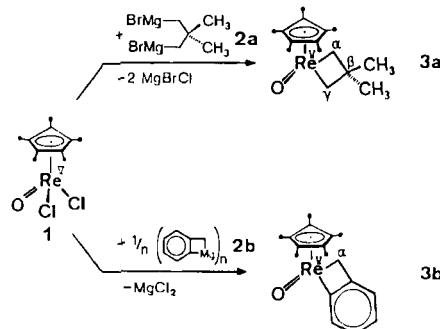


Schema 1.

- [*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Dr. H. J. R. de Boer, Dr. B. J. J. van de Heisteeg, Dr. O. S. Akkerman Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)
Prof. Dr. W. A. Herrmann, M. Flöel Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
- [**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 35. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Stiftung für Chemische Forschung in den Niederlanden (SON) mit finanzieller Unterstützung (H. J. R. de Boer), durch die niederländische Organisation für Grundlagenforschung (ZWO), durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und das Bundesministerium für Forschung und Technologie (Bonn) gefördert. – 34. Mitteilung: W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, U. Küsthhardt, J. Kulpe, J. Okuda, *Polyhedron*, im Druck.

nun über die ersten stabilen Vierringverbindungen des Rheniums: das Rhena(v)-cyclobutan 3a und das Rhena(v)-cyclobutabenzol 3b als Derivat eines (bisher noch unbekannten) Rhena(v)-cyclobutens.

Wie Schema 2 zeigt, wählten wir zur Synthese der Rhenacyclen 3a und 3b den Weg über 1,3-Di-Grignard-Verbindungen, der sich für Metallacyclobutane der Haupt- und Nebengruppenmetalle bewährt hat^[4,5]. Für das dazu benötigte Dichlorid 1 war kürzlich eine einfache Synthese mit hoher Ausbeute entwickelt worden^[6]. 3a lässt sich am besten aus 1 und dem 1,3-Di-Grignard-Reagens 2a^[7] in Diethylether bei Raumtemperatur herstellen. Man erhält nach der in der Grignard-Chemie üblichen Aufarbeitung (vgl. Arbeitsvorschrift) ein dunkelrotes Pulver, das sich in Benzol mit violettröter Farbe löst. Aufgrund der spektroskopischen Daten^[8] handelt es sich hierbei um 3a, das noch ca. 7% einer Verunreinigung enthält^[9]. Besonders charakteristisch ist das AX-Muster für die diastereotopen geminalen Methylenprotonen an α - und γ -C ($\delta(A) = 3.42$, $\delta(X) = 1.08$; $^2J(AX) = 11.2$ Hz). Grund für die Diastereotropie sind die beiden unterschiedlichen Substituenten am Rhenium ($C_5\text{Me}_5$ und O), derentwegen Ober- und Unterseite des Vierrings nicht äquivalent sind.



Schema 2.

Die Verbindung 3b wird analog aus 1 und dem Organo-magnesium-Reagens 2b^[5] in Tetrahydrofuran (THF) bei -78°C als leicht verunreinigtes braunes Pulver erhalten. Auch hier folgt die Konstitution schlüssig aus den spektroskopischen Daten^[8], insbesondere aus dem AX-Muster für die geminalen Methylenprotonen an C_α ($\delta(A) = 3.61$, $\delta(X) = 1.88$; $^2J(AX) = 13.9$ Hz).

Thermisch sind die neuen Rhenacyclen stabil; vor allem die hohe Stabilität von 3a überrascht: In Benzol wurde nach 3 h bei 80°C oder nach $1 \frac{1}{2}$ h bei 100°C keine Zersetzung beobachtet. Im Massenspektrometer hingegen wird 3a metathetisch unter Bildung von Isobuten abgebaut. Die Beständigkeit von Rhenacyclen des Typs 3 lässt die Synthese solcher Rhenium(v)-Komplexe auch auf anderen Wegen möglich erscheinen. Im Hinblick auf künftige Katalysestudien sind dabei die metallzentrierte Öffnung von Cyclopropabenzol und seinen Derivaten^[10] sowie die [2 + 2]-Addition von Olefinen an intermediär gebildete Fragmente wie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})(=\text{CH}_2)]$ von besonderem Interesse.

Arbeitsvorschriften

- 3a: In einem geschlossenen Hochvakuumssystem wurde bei Raumtemperatur zu 101.8 mg (0.25 mmol) 1 die Lösung von 0.25 mmol 2a [7] in 35 mL Diethylether zugefügt. Nach 1 h Röhren bei Raumtemperatur wurde Dioxan zugegeben. Der Niederschlag von Magnesiumsalzen wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der dunkelrote Rückstand wurde in $C_6\text{D}_6$ gelöst und die Produktausbeute durch quantitative $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ($C_6(\text{CH}_3)_6$ als interner Standard) zu 50% bestimmt [8].