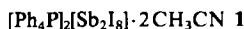


[Ph₄P]₂[Sb₂I₈]: Schwache Wechselwirkungen zwischen Phenylgruppen des Kations und Antimonatomen des Anions**

Von Siegfried Pohl*, Wolfgang Saak und Detlev Haase

Aren-SbCl₃-Addukte sind schon sehr lange bekannt^[1,2]. In den letzten Jahren wurde auch eine größere Zahl vergleichbarer Komplexe von Gallium(I)^[3], Zinn(II) und Blei(II)^[4] sowie von Halogeniden dreiwertiger Elemente der fünften Hauptgruppe^[5-7] mit neutralen Arenen synthetisiert oder erstmals charakterisiert. Wir berichten hier über den Komplex



in dem wir ähnliche Wechselwirkungen fanden, deren Besonderheit darin besteht, daß Phenylgruppen des Kations als Donor gegenüber dem Metallatom im Anion fungieren. 1 wird durch Umsetzung äquimolarer Mengen Tetraphenylphosphoniumiodid mit Antimontriiodid in Acetonitril bei 81°C in quantitativer Ausbeute erhalten; bei Einengen der Lösung bilden sich orangefarbene, prismenförmige Kristalle.

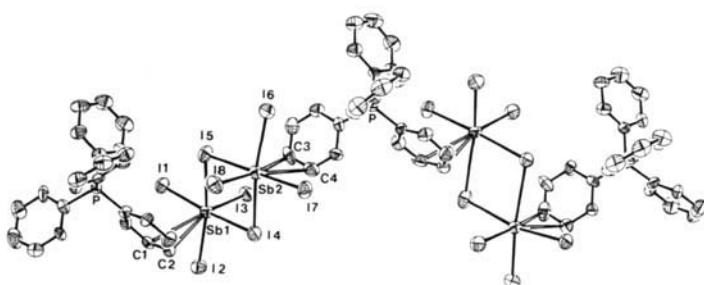


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur von 1 [8]. Die gezeigte Einheit hat kristallographische C₂-Symmetrie. Das vierte Kation ist nicht abgebildet (siehe Text). Ausgewählte Abstände [pm]: Sb1-I1 286.4, Sb1-I2 288.3, Sb1-I3 277.3, Sb1-I4 324.7, Sb1-I5 328.8, Sb2-I4 335.3, Sb2-I5 318.7, Sb2-I6 287.3, Sb2-I7 287.2, Sb2-I8 276.7 (Standardfehler jeweils 0.2 pm); Sb1-C1 350, Sb1-C2 358, Sb2-C3 345, Sb2-C4 343 (Standardfehler jeweils 2 pm); Winkel zwischen den Normalen auf den Ebenen durch Sb1,C1,C2 und den Phenylring: 114.7°; Sb2,C3,C4 - Phenylring: 115.3°.

Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von 1, die durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestimmt wurde^[8]. Die abgebildete Gruppierung ist einfach negativ geladen. Das vierte, nicht gezeigte Tetraphenylphosphonium-Ion weist keine Wechselwirkungen mit den Anionen auf. Die Acetonitril-Moleküle sind stark fehlgeordnet. Die Antimonatome in den [Sb₂I₈]²⁻-Ionen sind quadratisch-pyramidal von Iod koordiniert; vergleichbare Struktur haben die Ionen [As₂Cl₈]²⁻, [As₂Br₈]²⁻ und [Sb₂Br₈]²⁻^[9]. Während dort jedoch die nichtbindenden Elektronenpaare jeweils die sechste Koordinationsstelle besetzen, ergänzen in 1 π^2 -gebundene Phenylringe der Kationen die Koordinationspolyeder um Antimon(III). Damit sollte das nichtbindende Elektronenpaar hier stereochemisch weitgehend inaktiv sein.

Obwohl ein weicher Ligand wie Iod einerseits die Lewis-Acidität von Antimon verringert, begünstigt er

wahrscheinlich andererseits den Inertpaar-Effekt und damit die Bildung der Phenyl-Antimon-Wechselwirkung. Infolge der geringen Acidität sind die Aczeptoreigenschaften von Sb in [Sb₂I₈]²⁻ nicht sehr ausgeprägt. Die Sb-C-Abstände sind mit Werten zwischen 343 und 358 pm etwas größer als in C₆H₆·2SbCl₃, wo Abstände von 336 bis 343 pm registriert wurden^[6]. Die Bindungsverhältnisse im [Sb₂I₈]²⁻-Ion entsprechen denen in anderen Iodoantimonaten^[10,11]. Daß die Abstände zwischen Antimon und den Iodatomen in trans-Stellung zu den Phenyl-Antimon-Kontakten am kürzesten sind, weist darauf hin, daß das π -System der Phenylgruppe hier ein schwächerer Donor als Iod ist. Die C-C-Abstände sind im Rahmen der Fehlergrenzen gleich lang.

Eingegangen am 10. Dezember 1986,
veränderte Fassung am 23. Februar 1987 [Z 2004]

- [1] W. Smith, G. W. Davies, *J. Chem. Soc.* 41 (1882) 411; B. N. Menshutkin, *Zh. Russ. Fiz. Khim.* 43 (1911) 1298, 1786.
- [2] H. H. Perkampus: *Wechselwirkungen von π -Elektronensystemen mit Metallhalogeniden*, Springer, Berlin 1973, zit. Lit.
- [3] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 97 (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 893.
- [4] P. F. Rodesiler, T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7405; P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 751; A. G. Gash, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *ibid.* 13 (1974) 2429.
- [5] A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 98 (1986) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 757.
- [6] D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 533 (1986) 23, zit. Lit.
- [7] R. Hulme, J. T. Szymanski, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 753.
- [8] Monoklin, $C2/c$, $a = 4562.9(5)$, $b = 1408.6(2)$, $c = 1987.3(3)$ pm, $\beta = 105.97(1)$, $V = 12290.4 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 8$; 8337 unabhängige Reflexe wurden vermessen, davon 5146 mit $I > 2\sigma(I)$. Diffraktometer: Siemens AED2; Lösung über Patterson-Methoden, $R = 0.053$, $R_w = 0.052$ (SHELX-76). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52390, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] J. Kaub, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1252, 1257; A. T. Mohammed, U. Müller, *ibid.* 40 (1985) 562; *Acta Crystallogr. C* 41 (1985) 329.
- [10] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1984.
- [11] S. Pohl, W. Saak, P. Mayer, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 98 (1986) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 825.

Glykolat- und Thioglykolat-Komplexe des Rheniums und ihre oxidative Ethylen- sowie Glykol-Eliminierung**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Dieter Marz, Eberhard Herdtweck, Adolf Schäfer, Werner Wagner und Heinz-Josef Kneuper

Professor Gerhard Quinkert zum 60. Geburtstag gewidmet

Selendioxid und Osmiumtetraoxid sind wirksame Reagenzien und Katalysatoren für die Olefin-Oxidation, wenngleich ihre Toxizität als Anwendungsvorbehalt bestehen

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, D. Marz, Dr. E. Herdtweck, Dr. A. Schäfer, W. Wagner, Dr. H.-J. Kneuper
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

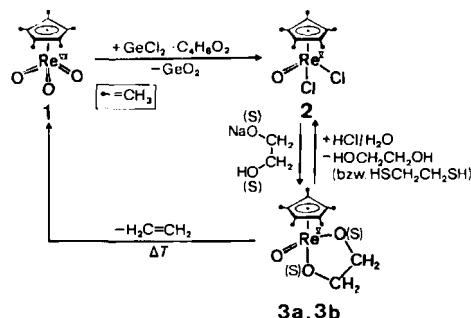
[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 40. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG, der Degussa AG, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. – 39. Mitteilung: W. A. Herrmann, B. Koumbouris, E. Herdtweck, M. L. Ziegler, T. Zahn, *Chem. Ber.*, im Druck.

[*] Prof. Dr. S. Pohl, W. Saak, D. Haase
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

bleibt^[1]. Wir suchen daher nach leichter handhabbaren, in organischen Solventien löslichen Metallociden, die sich in der stereospezifischen *cis*-Hydroxylierung von Olefinen dem Osmiumtetraoxid als ebenbürtig erweisen sollen. Als günstiges Studienobjekt bietet sich das mittlerweile bequem zugängliche Rhenium(VI)-oxid **1** an^[2].

In einer übersichtlichen Redoxreaktion lässt sich **1** mit Germaniumdichlorid (als Dioxan-Addukt) nach Schema 1 in das Oxodichlorid **2** überführen^[3], das bei Behandlung mit Glykolat- oder Dithioglykolat-Lösungen (Natrium-Salze) praktisch quantitativ die neuartigen Metallacyclen **3a** bzw. **3b** ergibt^[4].



Schema 1.

Eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse des Glykolat-Komplexes **3a** (Abb. 1) ergab Folgendes: Das Molekül weist neben einem zentrisch π -koordinierten Fünfringgliedern und einer doppeltgebundenen Oxogruppe ($\text{Re}-\text{O}_3$ 169.6(2) pm) einen gefalteten $\text{Re}_2\text{O}_2\text{C}_2$ -Fünfring auf (Twist-Konformation), in dem die Atomabstände im Bereich von Einfachbindungen liegen. Im Metallacyclus schließen die durch die Atome O1/Re/O2 und C1/Re/C2 definierten Ebenen einen Winkel von 23.6° ein.

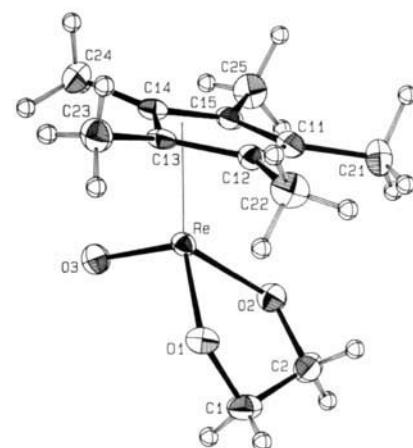


Abb. 1. ORTEP der Molekülstruktur des Glykolat-Komplexes **3a** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind röntgenstrukturanalytisch lokalisiert. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit, für die H-Atome sind sie willkürlich angenommen. – **3a** kristallisiert aus *n*-Hexan (-30°C) orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 788.0(1)$, $b = 1258.0(1)$, $c = 1278.6(1)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z = 4$, $V = 1267 \cdot 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 2.083$ g cm $^{-3}$, 2496 Reflexe gemessen, davon 2145 unabhängig, 221 Parameter, $R = 0.016$, $R_w = 0.017$, GOF = 2.314. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Re}-\text{O}(1)$ 196.6(2), $\text{Re}-\text{O}(2)$ 196.3(2), $\text{Re}-\text{O}(3)$ 169.6(2), $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 149.8(5), $\text{C}(1)-\text{O}(1)$ 143.7(4), $\text{C}(2)-\text{O}(2)$ 143.0(4); $\text{O}(1)-\text{Re}-\text{O}(2)$ 80.2(1), $\text{O}(1)-\text{Re}-\text{O}(3)$ 108.3(1), $\text{O}(2)-\text{Re}-\text{O}(3)$ 110.9(1) [5].

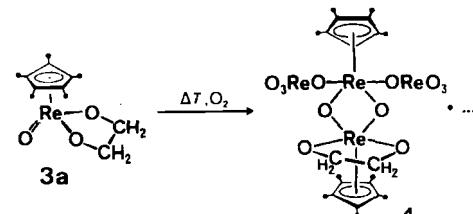
Besonders interessant ist das thermische Verhalten des Glykolat-Komplexes **3a**: Erhitzen des Feststoffs auf 150°C (15 min, Vakuum) oder einer Toluol-Lösung unter Rückfluß bewirkt in Abwesenheit von Sauerstoff *quantita-*

tive

 Abspaltung von Ethylen unter Regenerierung des Trioxorhenium(VII)-Edukts **1** (Schema 1). Dieser in der metallorganischen Chemie bisher unbekannte Spezialfall einer Cycloreversion^[9] ist als oxidative Eliminierung des Typs (a) aufzufassen, weil ein formaler Oxidationsstufenwechsel von Re^{V} nach Re^{VII} stattfindet. Dieser Abbaupro-


zeß ist NMR-spektroskopisch verfolgbar; erhitzt man **3a** in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ unter strengem O_2 -Ausschluß auf 100°C , so treten die Signale für **1** ($\delta = 1.98$) und Ethylen ($\delta = 5.28$) auf.

Der Dithioglykolat-Komplex **3b** ist thermisch stabiler als **3a**, verliert aber bei 200°C in 30 min ebenfalls quantitativ Ethylen. Der **3a** entsprechende 2,3-Butandiolato-Komplex **3c** (hergestellt aus 2*R*,3*R*-Butandiol und **2**; rotviolette Kristalle) zerfällt oberhalb 150°C unter Abspaltung von *trans*-Buten (100%) zu **1**. Das analog synthetisierte 1,3-Propanediolat-Derivat $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4]^+$ **3d** (violettes Öl) verhält sich analog, indem es schon bei Raumtemperatur (!) Propen abspaltet und deshalb nur unterhalb von 0°C unzersetz handhabbar ist.



Schema 2.

Unter Luftzutritt wandelt sich **3a** nach Schema 2 in das kompliziertere Oxidationsprodukt **4** um^[6], welches sich nach einer Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse konstitutionell vom Komplex $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4]^+$ **3d** ableitet (Abb. 2). Die beiden ungleichen $\text{Re}(\text{v})$ -Fragmente sind über Oxo-

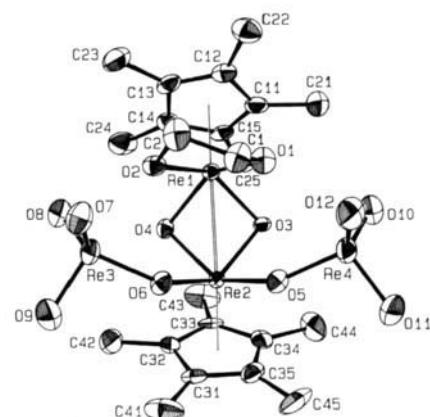


Abb. 2. ORTEP der Molekülstruktur des vierkernigen Glykolat-Komplexes **4** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). – **4** kristallisiert aus Toluol triklin in zwei Molekülen des Lösungsmittels in der Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$. $a = 938.2(1)$, $b = 1452.3(1)$, $c = 1543.7(1)$ pm, $\alpha = 81.42(1)$, $\beta = 82.60(1)$, $\gamma = 72.88(1)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1980 \cdot 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 2.381$ g cm $^{-3}$, 7005 Reflexe gemessen, davon 6008 unabhängig, 469 Parameter, $R = 0.028$, $R_w = 0.031$, GOF = 3.934. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Re}(1)-\text{Re}(2)$ 260.2(<1), $\text{Re}(1)-\text{O}(1)$ 199.6(3), $\text{Re}(1)-\text{O}(2)$ 203.0(3), $\text{O}(1)-\text{C}(1)$ 143.2(5), $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 148.8(6), $\text{C}(2)-\text{O}(2)$ 143.2(5), $\text{Re}(1)-\text{O}(3)$ 193.4(2), $\text{Re}(1)-\text{O}(4)$ 192.1(3), $\text{Re}(2)-\text{O}(3)$ 192.7(2), $\text{Re}(2)-\text{O}(4)$ 193.7(2), $\text{Re}(2)-\text{O}(5)$ 208.1(3), $\text{Re}(2)-\text{O}(6)$ 204.0(3); $\text{Re}(1)-\text{O}(3)-\text{Re}(2)$ 84.7(1), $\text{Re}(1)-\text{O}(4)-\text{Re}(2)$ 84.8(1), $\text{Re}(2)-\text{O}(5)-\text{Re}(4)$ 139.7(2), $\text{Re}(2)-\text{O}(6)-\text{Re}(3)$ 134.6(2), $\text{Re}(1)-\text{O}(1)-\text{C}(1)$ 116.2(3), $\text{Re}(1)-\text{O}(2)-\text{C}(2)$ 112.0(2) [5].

Brücken verknüpft; eines trägt noch den zweizähnigen Glykolat-Liganden (Re1), während das andere (Re2) zwei Perrhenat-Gruppen aufweist (Re3/4). Luftsauerstoff bewirkt also neben der partiellen Glykolat-Abspaltung auch eine Oxidation von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_3]$ -Fragmenten unter Ablösung des Ringliganden. Der in **4** noch vorhandene ReO_2C_2 -Metallacyclus zerfällt selbst bei 250°C (Vakuum) nicht mehr unter Ethylen-Eliminierung (GC-Nachweis).

Der Glykolat-Ligand in **3a** ist aber auch intakt abspaltbar. So führt einerseits die Behandlung von **3a** mit verdünnter wässriger Salzsäure in Umkehrung der Bildungsweise schlagartig zum Oxodichlorid **2** (IR- und MS-Nachweis) bei quantitativer Glykol-Ausbeute (GC-Nachweis, Schema 1); mit HCl/Ether entsteht der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4]$ ^[2]. Ferner gelingt eine oxidative Spaltung der ReO -Bindungen in **3a** mit Wasserstoffperoxid; hierbei bildet sich neben Glykol erneut das Rhenium(VII)-oxid **1**.

Die Abbaumechanismen der hier vorgestellten oxidischen Glykolat-Komplexe des Rheniums bekräftigen einerseits die Anschauung, wonach die in der Praxis zur Olefin-Oxidation genutzten Permanganat- und Osmiumtetroxid-Systeme (Criegee- bzw. Sharpless-Reaktion) strukturell analoge Zwischenstufen durchlaufen^[1,8]; andererseits legen sie eine neuartige Anwendungsperspektive des Organometalloxids **1** nahe. Dafür ist jedoch dessen direkte Addition an CC-Doppelbindungen nötig.

Eingegangen am 23. Dezember 1986 [Z 2027]

- [1] Zur Verwendung von OsO_4 für die Olefin-Hydroxylierung vgl. M. Schröder, *Chem. Rev.* 80 (1980) 187.
- [2] a) W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383. b) Neuere Zusammenfassungen: W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 111; W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthhardt, J. Okuda, *Polyhedron*, im Druck; W. A. Herrmann, J. Okuda, *J. Mol. Catal.*, im Druck.
- [3] W. A. Herrmann, U. Küsthhardt, M. Flöel, J. Kulpe, E. Herdtweck, E. Voss, *J. Organomet. Chem.* 314 (1986) 151.
- [4] Arbeitsvorschrift: 200 mg (0.5 mmol) **2** in 40 mL Tetrahydrofuran (THF) werden bei 25°C mit 1.0 mL einer 0.1 M Lösung von Ethylenglykol-Mononatriumsalz in Glykol versetzt, wobei sofortiger Farbumschlag von grün nach rotviolett eintritt. Nach Abtrennen des NaCl -Niederschlags über Filterwolle wird das klare Filtrat im Vakuum eingengeht. Nach Extraktion des Rückstands mit *n*-Hexan und Umkristallisation (*n*-Hexan) erhält man 187 mg (94%) analysenreines **3a**. Rotviolette Kristalle, $F_p=53^\circ\text{C}$. - IR (cm^{-1} , KBr): 907 vs (νReO); 629 s, 511 s (νReOC). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 28°C): $\delta(\text{CH}_3)=1.96$ (s, 15 H), $\delta(\text{CH}_2)=3.90$ (ddd, 2 H), $\delta(\text{CH}_2)=3.54$ (ddd, 2 H); $\delta^2(\text{H},\text{H})=15.6$ Hz; $\delta^3(\text{H},\text{H};\text{trans})=11.2$ Hz; $\delta^3(\text{H},\text{H};\text{cis})=6.8$ Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, CDCl_3 , 28°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)=108.25$, $\delta(\text{CH}_3)=11.19$, $\delta(\text{CH}_2)=80.63$. $^{17}\text{O-NMR}$ (36.634 MHz, CD_2Cl_2 , 28°C): $\delta(\text{ReO})=731.3$ (Glykolat-O nicht beobachtet wegen fehlender ^{17}O -Anreicherung). EI-MS (70 eV; bezogen auf ^{187}Re): m/z 398 (M^+ , 22%), 370 ($(M-\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$, 69%), 338 ($(M-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2^+$, 12%), 134 ($[\text{C}_{10}\text{H}_{14}]^+$, 100%), 28 ($[\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 10%, Hochauflösung). Korrekte C,H,O,Re-Analysenwerte. - **3b** wird analog dargestellt; braune, metallglänzende Prismen, $F_p=115^\circ\text{C}$. IR (cm^{-1} , KBr): 908 vs (νReO). - $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 28°C): $\delta(\text{CH}_3)=2.00$ (s, 15 H), $\delta(\text{CH}_2)=2.53$ (ddd, 2 H), 2.63 (ddd, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, CDCl_3 , 28°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)=102.13$, $\delta(\text{CH}_3)=12.38$, $\delta(\text{CH}_2)=41.48$. $^{17}\text{O-NMR}$ (36.634 MHz, CDCl_3 , 28°C): $\delta(\text{ReO})=769$. - EI-MS (70 eV; bezogen auf ^{187}Re): m/z 430 (M^+ , 100%), 402 ($(M-\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$, 80%), 384 ($[\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReS}_2]^+$, 20%), 352 ($[\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReS}]^+$, 20%), 64 (S^0 , 18%), 28 ($[\text{C}_2\text{H}_4]^+$, Hochauflösung). Korrekte C,H,S-Analysenwerte.
- [5] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52337, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Grüne Kristalle; kein F_p bis 250°C . IR (cm^{-1} , KBr): 910 vs (νReO); 606 m (νReORe); 543 m, 518 m (νReOC). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 28°C): $\delta(\text{CH}_3)=2.161$ (s, 15 H), 2.147 (s, 15 H); $\delta(\text{CH}_2)=3.92$ (ddd, 2 H), 4.40 (ddd, 2 H). $^{17}\text{O-NMR}$ (36.50 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_3$, 28°C): $\delta(\text{ReO}_3)=701$, $\delta(\text{ReO}_2\text{Re})=657$; keine weiteren ReO -Signale wegen fehlender ^{17}O -Markierung.

- [7] E. Herdtweck, W. A. Herrmann, M. Flöel, unveröffentlicht.

- [8] Auch Oxyaminierungs- und Diaminierungsreaktionen an Os^{VIII} -Komplexen scheinen diesem Mechanismus zu folgen; vgl. A. O. Chong, K. Oshima, B. K. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3420; entsprechende Reaktionen stehen wegen der Verfügbarkeit von Komplexen wie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2(=\text{N}-\text{R})]$ [2b] auch für rheniumhaltige Systeme in Aussicht.

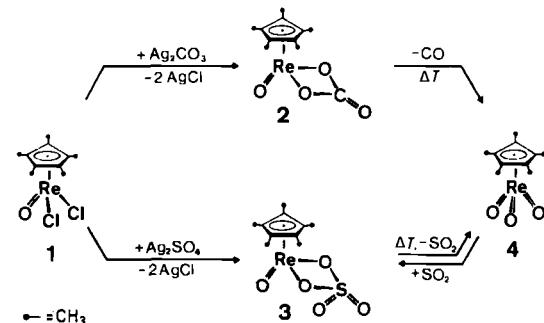
- [9] Ein Beispiel aus der Wolfram-Chemie ist bekannt, setzt aber die Gegenwart zusätzlicher Reaktionspartner voraus: R. R. Schrock, S. F. Petersen, M. R. Churchill, J. W. Ziller, *Organometallics* 3 (1984) 1574.

Neuartige Rhenium(V)-Carbonato- und Sulfato-Chelatkomplexe: Synthesen und $^{17}\text{O-NMR}$ -spektroskopisch untersuchte Moleküldynamik**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Karin A. Jung,
Adolf Schäfer und Heinz-Josef Kneuper

Professor Heinz Harnisch zum 60. Geburtstag gewidmet

Oxidische Rhenacyclen mit vier, fünf und sechs Ringgliedern sind neuerdings zugänglich, und zwar entweder durch cyclisierenden Halogen austausch im Rhenium(V)-Komplex **1** oder durch (reduktive) Cycloaddition am Rhenium(VII)-oxid **4**^[1]. Die besondere Stabilität von ReO -Bindungen veranlaßte uns zur Überprüfung der Cyclisierungstendenz von Carbonat- und Sulfat-Ionen an Lewis-sauren d^2 -konfigurierten Rheniumzentren. Das Oxodichlorid **1** reagiert mit wasserfreien Silbersalzen ein- und mehrbasiger Oxo-säuren in organischen Lösungsmitteln unter Austritt von Silberchlorid. So entsteht mit Silbercarbonat der Carbonato-Komplex **2** und mit Silbersulfat der Sulfato-Komplex **3** (Schema 1)^[2].



Schema 1.

Die beiden neuen Metallacyclen **2** und **3** sind nicht nur feuchtigkeitsempfindlich, sondern zerfallen auch bei thermischer Belastung. Dabei bildet sich unter Abspaltung von Kohlenmonoxid bzw. Schwefeldioxid (GC- und MS-Nachweis) quantitativ das Rhenium(VII)-oxid **4**; andere Spaltprodukte treten nicht auf^[3]. Der Sulfato-Komplex **3** kann auch aus dem Oxid **4** hergestellt werden, wenn man es in heißem Toluol (80°C) einige Stunden mit trockenem SO_2 behandelt. Die Strukturen von **2** und **3** dürften der Struktur des verwandten Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{O})\text{Re}(\mu-$

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, K. A. Jung, Dr. A. Schäfer, Dr. H.-J. Kneuper
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 41. Mitteilung. – 40. Mitteilung: [1d].