

Brücken verknüpft; eines trägt noch den zweizähligen Glykolat-Liganden (Re1), während das andere (Re2) zwei Perrhenat-Gruppen aufweist (Re3/4). Luftsaurestoff bewirkt also neben der partiellen Glykolat-Abspaltung auch eine Oxidation von  $[(C_5Me_5)Re^V O_x]$ -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 absplittbar. 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  $[(\eta^5-C_5Me_5)ReCl_4]^{[2]}$ . 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<sup>[1,8]</sup>; 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. Küsthardt, J. Okuda, *Polyhedron*, im Druck; W. A. Herrmann, J. Okuda, *J. Mol. Catal.*, im Druck.
- [3] W. A. Herrmann, U. Küsthardt, 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 Filterwatte wird das klare Filtrat im Vakuum eingeeengt. Nach Extraktion des Rückstands mit *n*-Hexan und Umkristallisation (*n*-Hexan) erhält man 187 mg (94%) analysenreines **3a**. Rotviolette Kristalle,  $F_p = 53^\circ C$ . - IR ( $cm^{-1}$ , KBr): 907 vs ( $\nu ReO$ ); 629 s, 511 s ( $\nu ReOC$ ).  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $CDCl_3$ , 28°C):  $\delta(CH_3) = 1.96$  (s, 15H),  $\delta(CH_2) = 3.90$  (ddd, 2H),  $\delta(CH_2) = 3.54$  (ddd, 2H);  $^2J(H,H) = 15.6$  Hz;  $^3J(H,H;trans) = 11.2$  Hz;  $^3J(H,H;cis) = 6.8$  Hz.  $^{13}C$ -NMR (67.80 MHz,  $CDCl_3$ , 28°C):  $\delta(C_5Me_5) = 108.25$ ,  $\delta(CH_3) = 11.19$ ,  $\delta(CH_2) = 80.63$ .  $^{17}O$ -NMR (36.634 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 28°C):  $\delta(ReO) = 731.3$  (Glykolat-O nicht beobachtet wegen fehlender  $^{17}O$ -Anreicherung). EI-MS (70 eV; bezogen auf  $^{187}Re$ ):  $m/z$  398 ( $M^+$ , 22%), 370 ( $[M-C_2H_4]^+$ , 6%), 338 ( $[M-C_2H_4O_2]^+$ , 12%), 134 ( $[C_{10}H_{14}]^+$ , 100%), 28 ( $[C_2H_4]^+$ , 10%, Hochauflösung). Korrekte C,H,O,Re-Analysenwerte. - **3b** wird analog dargestellt; braune, metallglänzende Prismen,  $F_p = 115^\circ C$ . IR ( $cm^{-1}$ , KBr): 908 vs ( $\nu ReO$ ). -  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $CDCl_3$ , 28°C):  $\delta(CH_3) = 2.00$  (s, 15H),  $\delta(CH_2) = 2.53$  (ddd, 2H), 2.63 (ddd, 2H).  $^{13}C$ -NMR (67.80 MHz,  $CDCl_3$ , 28°C):  $\delta(C_5Me_5) = 102.13$ ,  $\delta(CH_3) = 12.38$ ,  $\delta(CH_2) = 41.48$ .  $^{17}O$ -NMR (36.634 MHz,  $CDCl_3$ , 28°C):  $\delta(ReO) = 769$ . - EI-MS (70 eV; bezogen auf  $^{187}Re$ ):  $m/z$  430 ( $M^+$ , 100%), 402 ( $[M-C_2H_4]^+$ , 80%), 384 ( $[C_5Me_5ReSe_2]^+$ , 20%), 352 ( $[C_5Me_5ReS]^+$ , 20%), 64 ( $S_2^+$ , 18%), 28 ( $[C_2H_4]^+$ , 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 ( $\nu ReO$ ); 606 m ( $\nu ReORE$ ); 543 m, 518 m ( $\nu ReOC$ ).  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $CDCl_3$ , 28°C):  $\delta(CH_3) = 2.161$  (s, 15H), 2.147 (s, 15H);  $\delta(CH_2) = 3.92$  (ddd, 2H), 4.40 (ddd, 2H).  $^{17}O$ -NMR (36.50 MHz,  $C_6D_6CD_3$ , 28°C):  $\delta(ReO_3) = 701$ ,  $\delta(ReO_2Re) = 657$ ; keine weiteren ReO-Signale wegen fehlender  $^{17}O$ -Markierung.

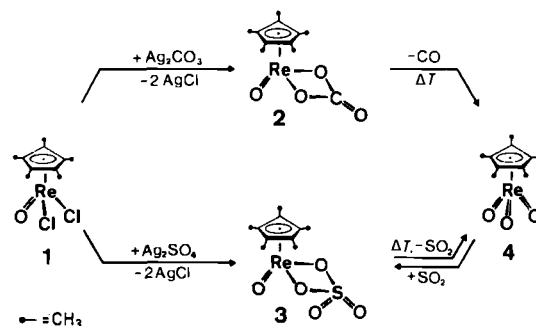
- [7] E. Herdtweck, W. A. Herrmann, M. Flöel, unveröffentlicht.
- [8] Auch Oxyaminierungs- und Diaminierungsreaktionen an  $Os^{VIII}$ -Komplexen scheinen diesem Mechanismus zu folgen; vgl. A. O. Chong, K. Oshima, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3420; entsprechende Reaktionen stehen wegen der Verfügbarkeit von Komplexen wie  $[(\eta^5-C_5Me_5)ReCl_2(=N-R)]$  [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 $^{17}O$ -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 Halogenaustausch im Rhenium(V)-Komplex **1** oder durch (reduktive) Cycloaddition am Rhenium(VII)-oxid **4**<sup>[1]</sup>. Die besondere Stabilität von ReO-Bindungen veranlaßt uns zur Überprüfung der Cyclisierungstendenzen von Carbonat- und Sulfat-Ionen an Lewis-sauren  $d^2$ -konfigurierten Rheniumzentren. Das Oxodichlorid **1** reagiert mit wasserfreien Silbersalzen ein- und mehrbasiger Oxosäuren in organischen Lösungsmitteln unter Ausfällung von Silberchlorid. So entsteht mit Silbercarbonat der Carbonato-Komplex **2** und mit Silbersulfat der Sulfato-Komplex **3** (Schema 1)<sup>[2]</sup>.



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<sup>[3]</sup>. 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  $[(\eta^5-C_5Me_5)(O)Re(\mu-$

[\*] 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].

$\text{O}_2\text{ReCl}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^{[4]}$  ähneln, bei der eine Faltung entlang des  $\text{O} \cdots \text{O}$ -Vektors vorliegt.

Bei der  $^{17}\text{O}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierung konnten wir am Metallacyclus **3** ein bisher unbekanntes Austauschphänomen nachweisen. Hierzu wurde der Startkomplex **1** zu ca. 10%  $^{17}\text{O}$ - und zu ca. 40%  $^{18}\text{O}$ -markiert, indem das Tetrachlorid  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$  der Partialhydrolyse mit einem Äquivalent markiertem Wasser unterworfen<sup>[5]</sup> und das in Substanz isolierte Isotopomerengemisch  $[\text{O}^*]\text{-1}$  dann mit *nichtmarkiertem* Silbersulfat gemäß Schema 1 umgesetzt wurde. Das in Abbildung 1 darge-

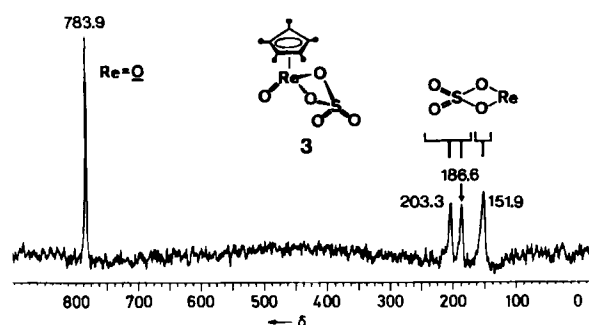
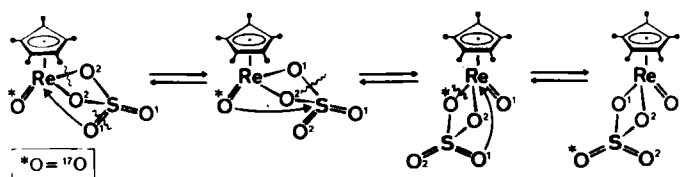


Abb. 1.  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektrum des aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{O}^*)\text{Cl}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  hergestellten Komplexes  $[\text{O}^*]\text{-3}$  (ca. 10%  $^{17}\text{O}$ -Gesamtanreicherung; MS-Bestimmung). – Meßparameter: 36.634 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 27°C, 10000 Scans, Acquisitionszeit 0.041 s, Puls-Delay 0.010 s, 90°-Puls;  $\delta$ -Werte bezogen auf externes  $\text{H}_2\text{O}$ .

stellte  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektrum des Produkts  $[\text{O}^*]\text{-3}$  beweist, im Einklang mit den Infrarot- und Massenspektren, daß die Sauerstoff-Markierung entgegen der Erwartung keineswegs auf die  $\text{ReO}$ -Gruppe beschränkt, sondern statistisch über die maximal möglichen fünf Positionen im Molekül verteilt ist. Dies bedeutet, daß ein Austausch aller rhenium- und schwefelständigen Sauerstoffatome erfolgt, welcher auf einen moleküldynamischen Prozeß zurückgeführt werden muß. Dabei genügt es nicht, daß die Rhenium-Sauerstoff-Bindungen des  $\text{ReO}_2\text{S}$ -Metallacyclus geöffnet werden, da es auf diese Weise nur zum Austausch der drei rheniumständigen Sauerstoffatome käme. Von Bindungsbruch und -schließung sind auch die Schwefel-Sauerstoff-Bindungen betroffen, was mit dem in Schema 2



Schema 2. Vorschlag für den Mechanismus des vollständigen Sauerstoffaustausches im Rhenium(v)-Metallacyclus **3** unter Annahme eines intramolekularen Prozesses. Die eingezeichneten Bindungsspaltungen beziehen sich auf die Bildung des jeweils folgenden Isotopomers.

vorgeschlagenen Austauschmechanismus erklärt werden kann. Offenbar initiiert die bereits anderweitig nachgewiesene Lewis-Acidität des  $d^2$ -konfigurierten Rheniumatoms diesen Austauschprozeß, indem eine der beiden endständigen  $\text{SO}$ -Gruppen intramolekular an das Metallatom koordiniert wird. Vergleichbare,

doch wesentlich beständigere Addukte dieser Art bilden sich bei Einwirkung der Lewis-Base Trimethylphosphan auf die  $\text{Re}^V$ -Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$  und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_3\text{Me}$ <sup>[6,7]</sup>;  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4(\text{PMe}_3)$  ist röntgen-strukturanalytisch charakterisiert (verzerrt oktaedrische Koordination) und hat eine zum  $\pi$ -gebundenen Ringliganden *trans*-ständige Phosphan-Gruppe<sup>[6]</sup>.

Temperaturerhöhung führt zu keiner wesentlichen Veränderung des Spektrums. Die hier vergleichsweise sehr rasche Zeitskala der  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie, bedingt durch die große Linienseparation, erlaubt keine Koaleszenz im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten. Austauschphänomene an  $\eta^2$ -Sulfato-Liganden konnten bisher nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>[8]</sup>.

Oxidische Organorhenium-Komplexfragmente bilden also mit einfachen Säure-Anionen beständige Chelat-Komplexe, deren überraschende Moleküldynamik auf die Lewis-Acidität des  $d^2$ -konfigurierten  $\text{Re}^V$ -Zentrums zurückzuführen ist. Zugleich stellen die Reaktionen von Schema 1 auch die (reversible) Komplexierung von Oxometallaten (z. B. Di- und Polychromaten) zum Aufbau ausgedehnter Metalloxid-Strukturen in Aussicht, in denen unterschiedliche Metallatome über Oxo-Brücken miteinander verknüpft sind.

Eingegangen am 23. Dezember 1986 [Z 2028]

- [1] a) W. A. Herrmann, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, T. Zahn, *Angew. Chem.* 97 (1985) 857; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 860; b) U. Küsthardt, W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, T. Zahn, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) 163; c) H. J. R. de Boer, B. J. J. van de Heistee, M. Flöel, W. A. Herrmann, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 88; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 73; d) W. A. Herrmann, D. Marz, E. Herdtweck, A. Schäfer, W. Wagner, H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 5.
- [2] *Arbeitsvorschrift: 3*: Eine Suspension von 100 mg (0.25 mmol) **1** und 156 mg (0.50 mmol)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  in 20 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) wird unter Lichtausschluß 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach  $\text{AgCl}$ -Abtrennung über ausgeheiztem Celite (D3-Fritte) wird die braune Lösung im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit 10 mL Toluol und 10 mL Ether gewaschen und zuletzt aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan umkristallisiert. Ausbeute 83 mg (78%) brauner, mikrokristalliner  $\eta^2$ -Sulfato-Komplex **3**. Zers. bei 150°C unter Grünfärbung (an Luft). – Komplex **2** wird analog dargestellt; rostfarbenes Pulver; Zers. bei 190°C. – Spektroskopische Daten des  $\eta^2$ -Sulfato-Komplexes **3**: IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ; in Klammer  $^{18}\text{O}$ -Satelliten der zu ca. 40% angereicherten Probe, vgl. Text): 1337 vs (1317), 1188 vs (1162), 1118 s (1100) ( $\nu\text{SO}$ ); 974 s, 954 m, 914 m ( $\nu\text{ReO}$ ); 852 vs (844), 830 vs, 808 s (801), 679 vs (667), 623 s (611).  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz, 30°C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{CH}_3)$  = 2.15 (s).  $^{13}\text{C}$ -NMR (67.80 MHz, 30°C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$  = 113.34,  $\delta(\text{CH}_3)$  = 12.11. EI-MS (70 eV; bezogen auf  $^{187}\text{Re}$ ):  $m/z$  434 ( $M^+$ , 8%), 370 ( $[M-\text{SO}_2]^+$ , 8%), 354 ( $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{ReO}_2]^+$ , 80%), 64 ( $[\text{SO}_2]^+$ , 33%). Korrekte C,H,O,Re-Analysenwerte.
- [3] Thermolyse von **3** bei 200°C, 1 Torr, 15 min; Perkin-Elmer-Sigma 3 B, Porapak Q, 2.6 m  $\cdot$  1/8", 80/100 mesh,  $T = 100^\circ\text{C}$ , isotherm, WLD-Detektor, 200°C; Trägergas Helium; Injektor 125°C.
- [4] Der Diederwinkel entlang des  $\text{O} \cdots \text{O}$ -Vektors beträgt  $127^\circ$ , weshalb sich die beiden Rheniumatome auf 269.1(0) pm nähern können; auch diese Verbindung dürfte in Lösung eine fluktuierende Struktur aufweisen, deren Ablauf hier rascher als die  $^{17}\text{O}$ -NMR-Zeitskala ist ( $\delta(\text{ReO}_2)$  = 469, scharfes Signal;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 23°C; Linienv verbreiterung bei  $-40^\circ\text{C}$ ): W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt, J. Okuda, *Polyhedron*, im Druck; J. Kulpe, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt am Main 1986.
- [5] H.-J. Kneuper, *Dissertation*, Technische Universität München 1986. – Markiertes  $\text{H}_2\text{O}$  der Fa. Amersham-Buchler, Braunschweig (ca. 10%  $^{17}\text{O}$ - und ca. 40%  $^{18}\text{O}$ -Markierung).
- [6] a) W. A. Herrmann, E. Voss, U. Küsthardt, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) C 37; b) W. A. Herrmann, *ibid.* 300 (1986) 111.
- [7] W. A. Herrmann, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, A. Schäfer, J. Okuda, *Angew. Chem.* 99 (1987) 466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 5.
- [8] a) R. W. Horn, E. Weissberger, J. P. Collman, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2367; b) J. Valentine, D. Valentine, Jr., J. P. Collman, *ibid.* 10 (1971) 219; c) S. P. Mehandru, A. B. Anderson, *ibid.* 24 (1985) 2570.