

Tabelle 1. Physikalische Daten von (4RS,6S)-2 und (2RS,4S)-5 [a].

- [2] IR (Film):  $\bar{v} = 1735 \text{ cm}^{-1}$  (s);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.60-2.00$  (m, 17 H), 2.10-2.85 (m, 3 H); MS (70 eV):  $m/z$  156 ( $M^+$ , 0.3%), 127 (2), 99 (5), 86 (52), 71 (2), 69 (4), 57 (100), 43 (12), 41 (15);  $[\alpha]_D^{25} = +10.3^\circ$  ( $c = 4.90$  in Pentan);  $K_p = 76-78^\circ\text{C}/18 \text{ Torr}$  (Kugelrohr)
- [5] IR (Film):  $\bar{v} = 1710 \text{ cm}^{-1}$  (s);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.80-2.10$  (m, 14 H), 2.20-2.90 (m, 1 H), 12.25 (s, 1 H); MS (70 eV):  $m/z$  144 ( $M^+$ , 2%), 129 (2), 126 (4), 115 (23), 101 (24), 74 (100), 71 (98);  $[\alpha]_D^{25} = +13.3^\circ$  ( $c = 6.00$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ );  $K_p = 81-83^\circ\text{C}/0.5 \text{ Torr}$  (Kugelrohr)

[a] Korrekte Elementaranalysen.

Daraus resultiert, daß Manicon 1 aus *M. rubida* an C-6 ebenfalls (S)-konfiguriert ist und somit als (4E,6S)-4,6-Dimethyl-4-octen-3-on vorliegt.

Eingegangen am 17. Februar 1987 [Z 2107]

- [1] H. J. Bestmann, A. B. Attygalle, J. Schwarz, O. Vostrowsky, W. Knauf, *J. Chem. Ecol.* 13 (1987), im Druck.
- [2] H. M. Fales, M. S. Blum, R. M. Crewe, J. M. Brand, *J. Insect Physiol.* 18 (1972) 1077.
- [3] A. B. Attygalle, O. Vostrowsky, H. J. Bestmann, E. D. Morgan, M. C. Cammaerts, *Proc. Int. Congr. Union Study Soc. Insects 10th* (1986), München, im Druck.
- [4] H. J. Bestmann, A. B. Attygalle, J. Glasbrenner, R. Riemer, O. Vostrowsky, M. G. Constantino, unveröffentlicht.
- [5] V. Schurig, *Chromatographia* 13 (1980) 263.
- [6] Packard United Technologies 438A, 25 m  $\times$  0.2 mm FSCC OV 101 mit 0.1% Nickel(II)-bis[3-heptafluorbutyryl-(1R)-campheral], 80°C isotherm. Retentionszeiten der vier Isomere von rac-2: 12.12, 12.47, 14.75 und 15.21 min. Wir danken Herrn Prof. V. Schurig (Tübingen) für die leihweise Überlassung der GC-Säule.
- [7] A. B. Attygalle, M. Herrig, O. Vostrowsky, H. J. Bestmann, *J. Chem. Ecol.* 13 (1987) 1299.
- [8] E. D. Morgan, L. J. Wadham, *J. Chromatogr. Sci.* 10 (1972) 528.
- [9] A. B. Attygalle, E. D. Morgan, *Anal. Chem.* 55 (1983) 321.

## Reduktion von 2-Enoaten und Alkanoaten mit Kohlenmonoxid oder Formiat, Vioxygenen und *Clostridium thermoaceticum* zu gesättigten Säuren und ungesättigten bzw. gesättigten Alkoholen\*\*

Von Helmut Simon\*, Hiltrud White, Herbert Lebertz und Iordanes Thanos

Alle bisher bekannten biologischen Reduktionen von Carboxylaten zu Aldehyden verlaufen über eine Aktivierung der Carboxygruppe. Das Paar Carboxylat/Aldehyd hat mit  $E'_0 \approx -550 \text{ mV}$  ein stark negatives Redoxpotential. Die von Reduktasen üblicherweise verwendeten Cosubstrate oder prosthetischen Gruppen zeigen Redoxpotentiale von  $E'_0 = -320 \text{ mV}$  (Pyridinnucleotide) oder bis zu  $E'_0 = -400 \text{ mV}$  (einige Flavoenzyme oder Eisen-Schweifel-Cluster). Die Aktivierung besteht üblicherweise in der Bildung eines Thioesters, was in der Regel ein ATP erfordert. Diese Thioester sind mit NADH reduzierbar. Wir fanden nun ein vermutlich auch präparativ nutzbares System, das Carboxylate zu Alkoholen reduzieren kann. Aufgrund der pH-Abhängigkeit der Reduktion könnten auch die undissoziierten Säuren das Substrat sein. Die Säuren oder Carboxylate werden dabei anscheinend nicht aktiviert. Bei dieser Reaktion muß die Aldehydstufe durchlaufen werden.

[\*] Prof. Dr. H. Simon, Dr. H. White, Dr. H. Lebertz, Dr. I. Thanos  
Lehrstuhl für Organische Chemie und Biochemie  
der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 145) und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn H. Leichmann für excellente Mitarbeit und den Herren Dr. P. Rauschenbach und F. Wendling für HPLC-Analysen.

Der Übergang vom Aldehyd zum Alkohol wird vermutlich von einem anderen Enzym katalysiert. Da für die in *Clostridium thermoaceticum* vorkommende Kohlenmonoxid-Dehydrogenase, die die Reaktion



katalysiert, ein Redoxpotential von  $-560 \text{ mV}$  angegeben wird<sup>[1]</sup>, haben wir ruhende Zellen dieses Organismus mit ungesättigten Verbindungen in einer CO-Atmosphäre inkubiert. Eine Reaktion war kaum zu beobachten. Setzt man solchen Systemen<sup>[2]</sup> jedoch 1 mM Methylviologen zu, so wird Kohlenmonoxid verbraucht, und es werden gesättigte und ungesättigte Carboxylate sehr unterschiedlicher Struktur zu Alkoholen reduziert. Gibt man kein Carboxylat oder keinen sonstigen Elektronenacceptor dazu, so entsteht aus dem Kohlenmonoxid Methanol (siehe<sup>[4]</sup>). Bei 2-Enoaten kann die CC-Doppelbindung und/oder die Carboxylatgruppe reduziert werden.

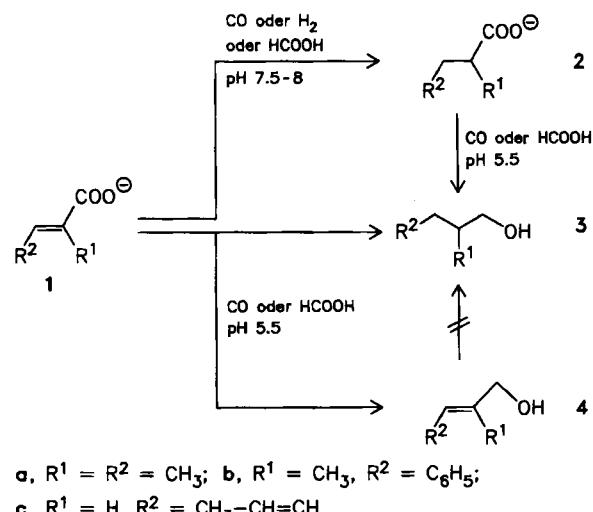


Tabelle 1. Substrate und ihre Reduktionsprodukte, die bei pH 5.5 unter den angegebenen Bedingungen [2] mit Kohlenmonoxid erhalten werden.  $\nu_{\text{rel}}$  = relative Geschwindigkeit.

Substrate	Produkte	$\nu_{\text{rel}}$ [a]
Acetat	Ethanol	55
Propionat	1-Propanol	100
Butyrat	1-Butanol	65
(E)-2-Methyl-2-butenoat 1a	2-Methyl-2-buten-1-ol 4a und 2-Methyl-1-butanol 3a [b]	60
(R)-2-Methylbutyrat 2a	(R)-2-Methyl-1-butanol 3a	110
(R)-2-Methyl-3-phenyl-propionat 2b	(R)-2-Methyl-3-phenyl-1-propanol 3b [c]	—
(R)-Lactat	1,2-Propandiol [d]	10
(S)-Lactat	1,2-Propandiol [d]	7
Succinat	1,4-Butandiol	85
Glutarat	1,5-Pentandiol	106
Adipat	1,6-Hexandiol	175
Benzozat	Benzylalkohol	115
(RS)-2-Phenylbutyrat	(S)-2-Phenyl-1-butanol [e]	30
(RS)-3-Phenylbutyrat	3-Phenyl-1-butanol [f]	20
3-Butenoat	3-Buten-1-ol	15
Sorbinat 1c	Sorbinol 4c und (E)-4-Hexen-1-ol	—

[a] Zur besseren Vergleichbarkeit sind die relativen Geschwindigkeiten pro Elektronenpaar angegeben. Die Bildung von Ethanol erfordert zwei, die von 2-Methyl-1-butanol aus (E)-2-Methyl-2-butenoat drei und die von 1,4-Butandiol aus Succinat vier Elektronenpaare. Ein Strich bei  $\nu_{\text{rel}}$  bedeutet: Nicht unter vergleichbaren Bedingungen gemessen. [b] Der gesättigte Alkohol kann auch quantitativ erhalten werden (siehe nächstes Beispiel). [c] 3b wurde mit den gleichen Zellen aus 1b und  $\text{H}_2$  bei pH 7 erhalten; > 95% ee, da stufenweise Reduktion 1b  $\rightarrow$  2b  $\rightarrow$  3b. [d] Enantiomerenüberschuss nicht bestimmt. [e] 62% ee. [f] Die Enantiomere wurden im Verhältnis 65:35 gebildet.

Tabelle 1 zeigt die große Substratbreite der Reduktion von Carboxylaten. Es werden sowohl Mono- als auch Di-carboxylate reduziert und auch solche Monocarboxylate wie z. B. 2-Phenylbutyrat, deren 2-Position mit stark raumerfüllenden Gruppen besetzt ist. Die relativen Geschwindigkeiten in Tabelle 1 sind als ungefähre Angaben zu verstehen, da nicht alle Reduktionen in einer Serie von Parallelversuchen durchgeführt wurden. Die Geschwindigkeitsangabe 100 bedeutet, daß bei 40°C unter den angegebenen Bedingungen<sup>[2]</sup> pro Stunde etwa 30 µmol 1-Propanol aus Propionat entstehen. Bei 50°C sind es etwa 40 µmol.

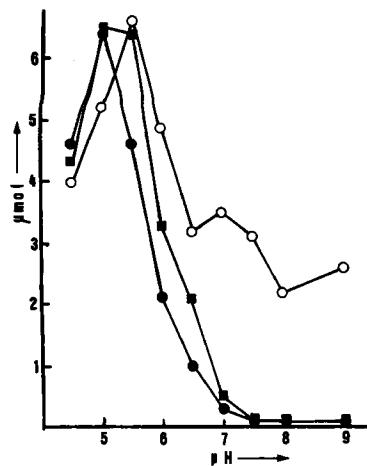


Abb. 1. pH-Abhängigkeit der Reduktion von (E)-2-Methyl-2-butenoat **1a** (30 µmol) mit Kohlenmonoxid bei 40°C in Gegenwart von 1 mM Methylviologen. Nach 20 min wurden gebildet: **2a** ○—○, **3a** ●—● und **4a** ■—■.

Mit *C. thermoaceticum* sind Reduktionen auch mit Wasserstoffgas oder Formiat als Elektronendonoren möglich. Abbildung 1 und Tabelle 2 zeigen, daß die Carboxylatgruppe von **1a** bei pH 8.0 praktisch von keinem der drei Reduktionsmittel (CO, H<sub>2</sub>, HCOOH) angegriffen wird. Aufgrund der unterschiedlichen pH-Abhängigkeit der Alkanoat- und der Enoat-Reduktion ist es z. B. möglich, ein Enoat **1** bei pH 7.5–8.0 mit Kohlenmonoxid zunächst zum Alkanoat **2** zu reduzieren. Nach pH-Verschiebung auf 5.5 kann aus **2** mit Formiat oder Wasserstoffgas der gesättigte Alkohol **3** gewonnen werden. Auf diese Weise ließen sich (*R*)-2-Methyl-3-phenyl-1-propanol **3b** und (*R*)-2-Methyl-1-butanol **3a** mit ee-Werten > 95% erhalten<sup>[5]</sup>.

Tabelle 2. Nach 20 min bei 40°C erhaltene Reduktionsprodukte [µmol] von (E)-2-Methyl-2-butenoat **1a** (100 µmol) in Abhängigkeit von den Reduktionsmitteln Wasserstoffgas oder Formiat bei pH 5.0 oder 8.0 in Gegenwart von 80 mg (Trockengewicht) *C. thermoaceticum*. Gesamtvolume 3.0 mL; 0.3 M Puffer.

Produkte pH	<b>2a</b>		<b>4a</b>		<b>3a</b>	
	5.0	8.0	5.0	8.0	5.0	8.0
Reduktionsmittel: H <sub>2</sub>	1.5	1.5	0.3	0.1	0.05	0.1
Formiat	7.0	1.7	7.0	0.1	4.0	0.05

Wird ein Enoat **1** bei pH 5.5 mit CO reduziert, so kommt es zu einer Reaktionsverzweigung, bei der ein gesättigter Alkohol **3** und ein Allylalkoholderivat **4** entstehen, das nicht weiter reduziert wird. Sorbinat **1c** ließ sich unter den angegebenen Bedingungen<sup>[2]</sup> zu über 80% zu Sorbinol **4c** reduzieren; daraus geht die hohe Chemoselektivität der Reduktion von Enoaten **1** hervor.

Die Reduktionsgeschwindigkeiten von (*RS*)-**2a** und (*S*)-**2a** in einer CO-Atmosphäre verhalten sich wie 1.6 : 1.0. Bei (*R*)- und (*S*)-Lactat beträgt das Verhältnis 1.4 : 1.0.

Das heißt, die Reduktion von Enoaten **1** mit CO, die bisher auch noch nicht beschrieben wurde, zeigt in hohem Maße Produkt-Enantioselektivität für die Bildung der Alkanoate **2**. Die Reduktion eines racemischen Alkanoats vom Typ **2a** oder **2b** zum Alkohol **3** zeigt dagegen keine hohe Stereoselektivität.

Das Besondere der beschriebenen Reduktion liegt darin, daß bisher weder chemische noch biokatalysierte Reaktionen bekannt sind, die es ermöglichen, in wässriger Lösung Carboxylate zu reduzieren. Bei den bisherigen Beispielen<sup>[6–9]</sup> ist es entweder bekannt, daß die Carboxylate intermediär aktiviert werden, oder die Aktivierung ist aufgrund der angewendeten Bedingungen wahrscheinlich.

Daß die Carboxylate vor der Reduktion nicht in üblicher Weise aktiviert werden, läßt sich aus folgenden Beobachtungen schließen: 1) Die Reaktion findet mit gewaschenen, ruhenden Zellen auch in phosphatfreien Puffern statt, wobei 80 mg Zellen (Trockengewicht) über 430 µmol Propionat zu 1-Propanol reduzieren. Auch dann bleibt die Reaktion vermutlich nur deshalb stehen, weil durch die gleichzeitige Bildung von Ameisensäure der pH-Wert, trotz des Puffers, auf 4.2 gesunken ist. Wird der pH-Wert zwischendurch wieder auf 5.5 gebracht, so lassen sich bis zu 1520 µmol 1-Propanol gewinnen. Würde die Aktivierung durch Abbau von endogenem Material erfolgen, müßte schon bei der Bildung von 430 µmol 1-Propanol mehr als die Hälfte der Zellen z. B. aus Kohlenhydraten bestehen, und es wären entsprechende Mengen an Acetat zu erwarten. Ein solcher Versuch ergab jedoch weniger als 5% des dann zu erwartenden Acetats. Auch die für die Aktivierung nötigen Enzyme wurden nicht gefunden. 2) Verwendet man einen diaultrafiltrierten Rohextrakt, von dem alle Verbindungen mit einem Molekulargewicht kleiner 5000 zu mehr als 95% abgetrennt sind, so ergibt sich fast die gleiche Geschwindigkeit der Reduktion. Auch Lipidmembranen sind nicht erforderlich, da die Carboxylatgruppe nach zweimaliger Säulenchromatographie des Rohextrakts noch reduziert wird. Folglich handelt es sich nicht um eine Reduktion von Acyl-CoA wie bei der Bildung von 1-Butanol aus Butyrat z. B. durch *Clostridium acetobutylicum*<sup>[6–8]</sup>. Die Substratbreite dieser Acyl-CoA-Reduktase ist auch sehr gering<sup>[6]</sup>. Die kürzlich beobachtete Erhöhung der Butanolbildung aus Butyrat durch *C. acetobutylicum* in Gegenwart von CO ist durch die Hemmwirkung von CO auf die Hydrogenase zu erklären. Da die Reduktionsäquivalente somit nicht als H<sub>2</sub> abgegeben werden können, werden sie vermehrt zur Reduktion von Acyl-CoA benutzt<sup>[10]</sup>. Von uns gereinigte Kohlenmonoxid-Reduktase zeigt keine Alkanoat- und Enoatreduktaseaktivität. Folglich scheint die Reduktion von Carboxylaten sehr verschiedener Struktur eine bisher nicht bekannte Enzymreaktion zu sein. Die von Howe et al.<sup>[9]</sup> beschriebene Reduktion von 2-(4-Chlorphenyl)thiazol-4-ylsäure zum entsprechenden Alkohol durch verschiedene Mikroorganismen wird mit wachsenden Zellen durchgeführt. Die Autoren vermuten dabei einen Mechanismus, der dem der Bildung von Zimtalkohol entspricht, d. h. durch die Sequenz Cinnamat → Cinnamoyl-CoA → Zimtaldehyd → Zimtalkohol. Im übrigen verlaufen die von Howe et al.<sup>[9]</sup> beschriebenen Reduktionen etwa mit 1% der Geschwindigkeit, mit der z. B. 2-Phenyl-1-butanol durch ruhende Zellen von *C. thermoaceticum* aus 2-Phenylbutyrat ohne Zusatz von energieliefernden Substraten gebildet wird.

Angew. Chem. 99 (1987) Nr. 8  
Eingegangen am 2. März,  
ergänzte Fassung am 1. April 1987 [Z 2120]

- [1] G. Dicker, G. Fuchs, R. K. Thauer, *Spec. Publ. Soc. Gen. Microbiol.* 14 (1985) 115, zit. Lit.
- [2] Ein Warburg-Gefäß unter einer CO-Atmosphäre, das bei 40°C geschüttelt wird, enthält in 3.0 mL Gesamtvolumen 0.3 M Puffer (pH 5.5), 80 mg (Trockengewicht) *Clostridium thermoaceticum* [3], 10–500 mM Substrat und 1 mM Methylviologen. Bei Verwendung von Formiat als Reduktionsmittel wurde unter N<sub>2</sub> gearbeitet.
- [3] Die Anzucht der Zellen erfolgte im 200-L-Maßstab nach L. G. Ljungdahl, J. R. Andreesen, *Methods Enzymol.* 53 (1978) 360. – 4 h und 0.5 h vor der Ernte wurden nochmals je 5 mM Glucose, 5 mM Formiat, 26 mM NaHCO<sub>3</sub> und 0.03 mM Eisenammoniumsulfat zugesetzt.
- [4] H. White, H. Lebertz, I. Thanos, H. Simon, *FEMS Microbiol. Lett.*, im Druck.
- [5] 3a und 3b wurden im Maßstab von 10 und 1.5 mmol dargestellt; anschließend wurden die Drehwerte gemessen. Der Enantiomerenüberschuss von (R)-3b wurde außerdem auf einer Chiral-I-Säule (Machery und Nagel) bestimmt. Diese Säule trennt beide Enantiomere gut.
- [6] J. B. Jewell, J. B. Coutinho, A. M. Kropinski, *Curr. Microbiol.* 13 (1986) 215.
- [7] M. G. N. Hartmanis, T. Klason, S. Gatenbeck, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 20 (1984) 66.
- [8] C. L. Meyer, J. W. Roos, E. T. Papoutsakis, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 24 (1986) 159.
- [9] R. Howe, R. H. Moore, B. S. Rao, A. H. Wood, *J. Med. Chem.* 15 (1972) 1040.

## $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CH}_3)_4]$ , die erste Organorhenium(v)-Verbindung ohne Heteroatomliganden\*\*

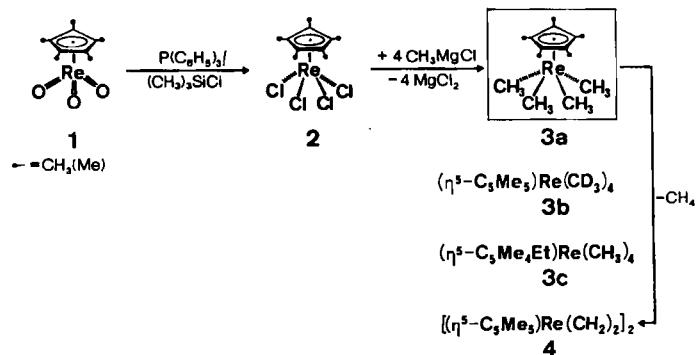
Von *Martina Flöel, Eberhardt Herdtweck, Werner Wagner, Jürgen Kulpe, Peter Härtter und Wolfgang A. Herrmann\**

Trotz der Oxidationsstufenvielfalt des Rheniums ist das explosive Hexamethylrhenium,  $\text{Re}(\text{CH}_3)_6$ , bis heute das einzige homoleptische Alkyl-Derivat dieses Metalls geblieben<sup>[1]</sup>. Die paramagnetische Verbindung (d<sup>1</sup>-Konfiguration) entsteht nach Wilkinson et al. bei Einwirkung von Trimethylaluminium auf Tetramethyl(oxo)-rhenium und läßt sich mit Methylolithium in das nach ESR- und PE-Daten vermutlich quadratisch-antiprismatische  $\text{Re}^{\text{VI}}$ -Dianion  $[\text{Re}(\text{CH}_3)_8]^{2-}$  überführen<sup>[2,3]</sup>; strukturchemisch einwandfrei gesichert ist nur das  $\text{Re}^{\text{III}}$ -Dianion  $[\text{Re}_2(\text{CH}_3)_8]^{2-}$ <sup>[4]</sup>. Interessanterweise ist Pentamethylrhenium unbekannt, und auch das 1934 von Druce<sup>[5a]</sup> postulierte „Trimethylrhenium“ ließ sich durch Gilman et al.<sup>[5b]</sup> nicht reproduzieren. Uns ist jetzt die Synthese von 3a gelungen, der ersten Organorhenium(v)-Verbindung, die keinen Heteroatomliganden enthält.

Die Titelverbindung 3a entsteht in 40–50% Ausbeute, wenn der Tetrachloro-Komplex 2 – zugänglich aus dem Trioxid 1 – unter strengstem Licht-, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß mit exakt 4.0 Moläquivalenten Methylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran (THF) bei –78°C umgesetzt wird. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie bei –30°C ergibt die Tieftemperaturkristallisation leuchtend rote Kristalltafeln, die nur bei Trockeneistemperatur längere Zeit lagerfähig sind.

3a zersetzt sich langsam bereits bei Raumtemperatur, schlagartig bei 68°C. Der thermische Zerfall ist nach einer GC/MS-Studie durch stufenweise, selektive Methan-Ab-

spaltungen geprägt; bis zum Zersetzungspunkt werden exakt 2.0 Moläquivalente  $\text{CH}_4$  freigesetzt<sup>[6]</sup>; dabei bildet sich als Kupplungsprodukt der intermediär anzunehmenden  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CH}_2)_2]$ -Fragmente der massenspektrometrisch charakterisierte zweikernige Tetramethylen-Komplex 4<sup>[7]</sup>. Bei ca. 160°C werden nochmals 0.5 Moläquivalente  $\text{CH}_4$  abgespalten. Andere Kohlenwasserstoffe treten bei diesen Thermolysen höchstens spurenweise auf ( $\text{C}_2\text{H}_6 < 0.5\%$ ). Entsprechend läßt sich 3a bei Raumtemperatur im Hochvakuum nur unter starken Verlusten sublimieren.



Methan wird aus 3a auch in Lösung abgespalten, wie das oberhalb ca. 0°C auftretende <sup>1</sup>H-NMR-Signal bei  $\delta = 0.17$  belegt ( $[\text{D}_3]\text{Toluol}$ ). Belichtung von *n*-Pentan-Lösungen führt zu entsprechenden Ergebnissen.

Elementaranalyse und EI-Massenspektrum<sup>[7]</sup> bewiesen die empirische Molekülformel  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{Re}$  von 3a. NMR-Spektren können wegen der Zersetzung von 3a nur bei tiefen Temperaturen erhalten werden. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren weisen nur ein einziges, etwas verbreitertes Signal auf ( $\delta = 15.2$ ;  $[\text{D}_3]\text{Toluol}$ , –40°C), dessen Lage temperaturabhängig ist. Durch Kontrollmessungen konnte sichergestellt werden, daß es sich hierbei um das Signal der *ringständigen*  $\text{CH}_3$ -Gruppen handelt: Das aus 2 und  $[\text{D}_3]\text{Methylmagnesiumiodid}$  (>99% D) analog synthetisierte  $[\text{D}_{12}]$ -Derivat 3b ergibt prinzipiell dasselbe <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $\delta(\text{CCH}_3) = 17.2$ , Singulett;  $[\text{D}_3]\text{Toluol}$ , –40°C), während der Komplex 3c ein entsprechend modifiziertes Signalmuster liefert<sup>[8]</sup>. Die metallständigen Methylgruppen sind im Verschiebungsbereich –200...+200 ppm (!) bei keinem der Komplexe 3 auffindbar. Dies trifft auch auf die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zu, in denen keines der direkt an das Metallatom gebundenen Kohlenstoffatome sichtbar ist (3a:  $\delta(\text{CCH}_3) = 56.16$ ; 3c:  $\delta(\text{CCH}_3) = 62.00$  und 54.00,  $\delta(\text{C}_2\text{H}_5) = 41.98$  und 40.84,  $[\text{D}_3]\text{Toluol}$ , –80°C). Unter Berücksichtigung früherer Beobachtungen an Organorhenium(v)-Komplexen<sup>[9]</sup> interpretieren wir diese Befunde mit den paramagnetischen Effekten eines Triplet-Zustands der d<sup>2</sup>-Konfiguration des fünfwertigen Rheniums. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des verwandten  $\text{Re}^{\text{V}}$ -Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_3\text{CH}_3]$  läßt sich die metallständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe dagegen beobachten; die Signallage ist aber stark temperaturabhängig ( $\delta = 13.5$  bei –50°C; 36.5 bei +50°C in  $\text{CDCl}_3$ )<sup>[10]</sup>.

Zwar können fehlordnungsbedingt keine präzisen Abstände und Winkel angegeben werden, doch hat 3a nach einer Tieftemperatur-Röntgen-Strukturanalyse im Kristall eine quadratisch-pyramidal Struktur (Abb. 1) wie  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_3\text{CH}_3]$ <sup>[10]</sup>. Die Abstände  $\text{Re}-\text{C}(1\cdots 4)$ , die im Mittel 217(3) pm betragen, und  $\text{CH}_3\text{ReCH}_3$ -Winkel ( $4 \times 81(1)^\circ$ ;  $2 \times 136(1)^\circ$ ) entsprechen denen im Dianion  $[\text{Re}_2(\text{CH}_3)_8]^{2-}$ <sup>[4]</sup>.

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, M. Flöel, Dr. E. Herdtweck, W. Wagner, J. Kulpe, Dr. P. Härtter  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] 66. Mitteilung der Reihe „Übergangsmetall-Methylen-Komplexe“. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), den Fonds der Chemischen Industrie sowie das Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert. – 65. Mitteilung: W. E. Geiger, T. Gennett, W. K. McVicar, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, im Druck.