

- [1] G. Diekert, 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 N₂ 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 NaHCO₃ 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**

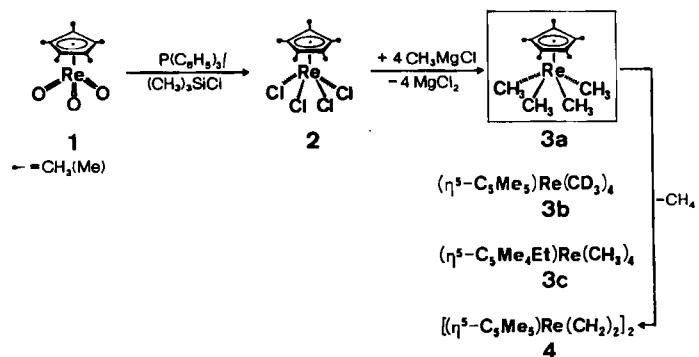
Von Martina Flöel, Eberhardt Herdtweck, Werner Wagner, Jürgen Kulpe, Peter Härtter und Wolfgang A. Herrmann*

Trotz der Oxidationsstufenvielfalt des Rheniums ist das explosive Hexamethylrhenium, Re(CH₃)₆, bis heute das einzige homoleptische Alkyl-Derivat dieses Metalls geblieben^[1]. Die paramagnetische Verbindung (d¹-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 Re^{VI}-Dianion [Re(CH₃)₈]²⁻ überführen^[2,3]; strukturchemisch einwandfrei gesichert ist nur das Re^{III}-Dianion [Re₂(CH₃)₈]²⁻^[4]. Interessanterweise ist Pentamethylrhenium unbekannt, und auch das 1934 von Druce^[5a] postulierte „Trimethylrhenium“ ließ sich durch Gilman et al.^[5b] 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 Trockenheitstemperatur 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 CH₄ freigesetzt^[6]; 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^[7]. Bei ca. 160°C werden nochmals 0.5 Moläquivalente CH₄ abgespalten. Andere Kohlenwasserstoffe treten bei diesen Thermolysen höchstens spurenweise auf (C₂H₆ < 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 ¹H-NMR-Signal bei δ = 0.17 belegt ([D₈]Toluol). Belichtung von n-Pentan-Lösungen führt zu entsprechenden Ergebnissen.

Elementaranalyse und EI-Massenspektrum^[7] bewiesen die empirische Molekülformel C₁₄H₂₇Re von 3a. NMR-Spektren können wegen der Zersetzung von 3a nur bei tiefen Temperaturen erhalten werden. Die ¹H-NMR-Spektren weisen nur ein einziges, etwas verbreitetes Signal auf (δ = 15.2; [D₈]Toluol, –40°C), dessen Lage temperaturabhängig ist. Durch Kontrollmessungen konnte sichergestellt werden, daß es sich hierbei um das Signal der ringständigen CH₃-Gruppen handelt: Das aus 2 und [D₃]Methylmagnesiumiodid (>99% D) analog synthetisierte [D₁₂]-Derivat 3b ergibt prinzipiell dasselbe ¹H-NMR-Spektrum (δ(CCH₃) = 17.2, Singulett; [D₈]Toluol, –40°C), während der Komplex 3c ein entsprechend modifiziertes Signalmuster liefert^[8]. Die metallständigen Methylgruppen sind im Verschiebungsbereich –200...+200 ppm (!) bei keinem der Komplexe 3 auffindbar. Dies trifft auch auf die ¹³C-NMR-Spektren zu, in denen keines der direkt an das Metallatom gebundenen Kohlenstoffatome sichtbar ist (3a: δ(CCH₃) = 56.16; 3c: δ(CCH₃) = 62.00 und 54.00, δ(C₂H₅) = 41.98 und 40.84, [D₈]Toluol, –80°C). Unter Berücksichtigung früherer Beobachtungen an Organorhenium(v)-Komplexen^[9] interpretieren wir diese Befunde mit den paramagnetischen Effekten eines Triplet-Zustands der d²-Konfiguration des fünfwertigen Rheniums. In den ¹H-NMR-Spektren des verwandten Re^V-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_3\text{CH}_3]$ läßt sich die metallständige CH₃-Gruppe dagegen beobachten; die Signallage ist aber stark temperaturabhängig (δ = 13.5 bei –50°C; 36.5 bei +50°C in CDCl₃)^[10].

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 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_3\text{CH}_3]$ ^[10]. Die Abstände Re–C(1...4), die im Mittel 217(3) pm betragen, und CH₃–Re–CH₃-Winkel (4 × 81(1)[°]; 2 × 136(1)[°]) entsprechen denen im Dianion [Re₂(CH₃)₈]²⁻^[4].

[*] 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.

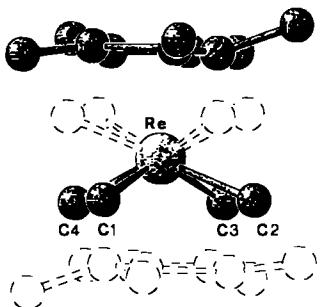


Abb. 1. Molekülstruktur (SCHAKAL-Darstellung) von **3a** im Kristall (ohne Wasserstoffatome; Blick parallel zur zweizähligen Achse [0, y, 1/4]; gestrichelt ist das durch 180°-Drehung um Re identische Molekül wiedergegeben [11]. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52581, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Arbeitsvorschrift

3a: Eine Lösung von 3.48 mmol Methylmagnesiumchlorid in 50 mL THF wird bei -78°C mit 400 mg (0.87 mmol) **2** versetzt. Innerhalb weniger Minuten färbt sich die Lösung rot. Nach dem Erwärmen auf -15°C (Eis/Kochsalz) wird das Lösungsmittel bei dieser Temperatur im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (silanisiertes Kieselgel, 0.063–0.200 mm, Merck 77719; -30°C) gereinigt, wobei **3a** mit *n*-Pentan als leuchtend rote Zone entwickelt wird. Nach Kristallisation des Eluatrückstands (*n*-Pentan) erhält man analysenreines **3a** als rote Kristalle, die sich in der abgeschmolzenen Kapillare unter Schutzgas bei 68°C spontan zersetzen; typische Ausbeuten: 130–165 mg (40–50%).

Eingegangen am 23. März,
ergänzte Fassung am 11. Mai 1987 [Z 2153]

- [1] N. M. Boag, H. D. Kaesz in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 161 ff.
- [2] K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 607; 1976, 1488.
- [3] a) J. F. Gibson, G. M. Lack, K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1492; b) J. C. Green, D. R. Lloyd, L. Galyer, K. Mertis, G. Wilkinson, *ibid.* 1978, 1403.
- [4] F. A. Cotton, L. D. Gage, K. Mertis, L. W. Shive, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6922.
- [5] a) J. F. Druce, *J. Chem. Soc.* 1934, 1129; b) H. Gilman, R. G. Jones, F. W. Moore, M. Y. Kobezan, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 2525. – Es handelt sich vermutlich um ein Polymer der Formel $[\text{Re}_3(\text{CH}_3)_6]_n$; vgl. [1].
- [6] Gaschromatograph Hewlett-Packard 5890 mit massenselektivem Detektor 5970. – Fused-silica-Kapillarsäule, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$; Innendurchmesser 0.32 mm, Länge 50 m; Temperaturprogramm 5 min bei 50°C , $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $T_E = 180^{\circ}\text{C}$.
- [7] EI-MS (70 eV; ^{187}Re): **3a**: m/z 382 (M^+), 367 ($(M-\text{CH}_3)^+$), 342 ($(M-2\text{CH}_3)^+$), 337 ($(M-3\text{CH}_3)^+$). – **4**: m/z 698 (M^+) mit korrektem Isotopenmuster. – Die Massenlinien des Molekül-Ions von **4** tritt im Massenspektrum von **3a** bei niedriger Einlaßtemperatur nicht auf ($T_E = 10^{\circ}\text{C}$), gewinnt aber bei Erhöhung der Quellentemperatur stark an Intensität. – Die Synthese von reinem **4** durch gezielte Thermolyse ist bisher nicht gelungen, vermutlich wegen der Empfindlichkeit von **4** gegenüber den üblichen chromatographischen Trägermaterialien. Der thermische Abbau des CD_3 -Derivats **3b** zeigt allerdings, daß fast ausschließlich die metallständigen CH_3 - bzw. CD_3 -Gruppen betroffen sind: Erhitzt man **3b** 1 h zwischen 30 und 68°C , so enthält der Gasraum 90% CD_4 (!) und 10% CD_3H ; vgl. [6].
- [8] **3c**: $^1\text{H-NMR}$ ($D_6\text{J}$ Toluol, -80°C): $\delta(\text{CH}_3)$ (Ring) = 10.95 und 10.11 [2 × 6 H], $\delta(\text{CH}_2)$ = 2.29 [2 H], $\delta(\text{CH}_3)$ (C_2H_5) = 4.30 [3 H]; alle Signale sind verbreitert, so daß die $^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$ -Kopplungen nicht aufgelöst sind.
- [9] Zusammenfassungen: a) W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthadt, J. Okuda, *Polyhedron* 6 (1987) 1165; b) J. Okuda, W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal.* 41 (1987) 109.
- [10] W. A. Herrmann, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, A. Schäfer, J. Okuda, *Angew. Chem.* 99 (1987) 466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 466.
- [11] **3a**: Rote Tafeln aus *n*-Hexan bei -78°C ; orthorhomatisch, Raumgruppe $P222_1$ (Nr. 17), $Z=2$; $a=674(1)$, $b=773(1)$, $c=1401(1)$ pm; $V=730 \cdot 10^6$ pm 3 ; $T=173$ K; $\rho_{\text{her}}=1.74$ g · cm $^{-3}$. Re besetzt die spezielle Lage 2c, wodurch sich für die Methylgruppen und den C_5Me_5 -Liganden rotationsymmetrische Lagen ergeben. Überstrukturreflexe bzw. Verdoppelung einer Achse wurden nicht beobachtet. 586 gemessene Reflexe, 482 unab-

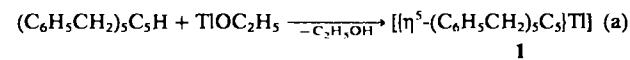
hängige Reflexe mit $I > 1\sigma(I)$; Enraf-Nonius-CAD4, Graphit-Monochromator, ω -Scan, $2^{\circ} < \theta < 18^{\circ}$; $h \pm 5$, $k + 6$, $l + 12$; $F_{000}=372$. Lösung und Verfeinerung durch Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, anisotroper Temperaturfaktor für Re, gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren für C(1···4) und C(11···15), individuelle isotrope Temperaturfaktoren für die ringsständigen Methylkohlenstoffatome C(21···25); anomale Dispersion berücksichtigt, empirische Absorptionskorrektur $\mu=84.2$ cm $^{-1}$; $R=\Sigma \|F_0 - |F_c\| / \Sigma |F_0|$: 0.040; $R_w=[\sum w(F_0 - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2]^{1/2}$: 0.046. Zahl der Parameter: 55. – Shift/Error < 0.00 im letzten Verfeinerungscyclus; Restelektronendichte: +1.52 e/Å 3 . Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt.

Pentabenzylcyclopentadienylthallium(I): Synthese und Struktur einer „dimeren“ Organothallium-Verbindung mit Tl-Tl-Wechselwirkung**

Von *Herbert Schumann**, *Christoph Janiak*,
Joachim Pickardt und *Ute Börner*

Cyclopentadienylthallium(I) ist als mildes Reagens zur Synthese schwer isolierbarer Cyclopentadienyl-Derivate von Hauptgruppenelementen, Übergangsmetallen und Lanthanoiden geschätzt^[1, 2]. Einige Organometallverbindungen mit substituierten Cyclopentadienyl-Liganden können überhaupt nur aus den entsprechenden Cyclopentadienylthallium(I)-Reagentien erhalten werden^[3]. Die Anwendungsbreite dieser Reagentien ist aber durch die von den Ringsubstituenten abhängende, sehr unterschiedliche Stabilität und Löslichkeit limitiert, die ihrerseits von der Molekül- und Kristallstruktur dieser Verbindungen beeinflußt werden. Bis heute sind allerdings nur von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Tl}$ ^[4] und $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Tl}$ ^[5] Röntgen-Strukturanalysen durchgeführt worden; beide Verbindungen haben eine polymere Struktur mit Zickzack-Ketten.

Mit Pentabenzylcyclopentadienylthallium **1** konnten wir erstmals eine Cyclopentadienylthallium(I)-Verbindung in dimerer Form im festen Zustand erhalten. **1** entsteht in zwei reversibel ineinander überführbaren, luft- und lichtstabilen Modifikationen durch Zugabe von Thalliummethoxid zu Pentabenzylcyclopentadien in Hexan^[6] [Gl. (a)].



Während die schnell kristallisierenden Nadeln eine Kettenstruktur zeigen^[8], weisen die langsam kristallisierenden, thermodynamisch stabileren Parallelepipede eine neuartige Molekülstruktur auf (Abb. 1). Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[9] sind die beiden Hälften der quasi-dimenen Moleküle über ein zwischen den beiden Tl-Atomen liegendes Symmetriezentrum miteinander verknüpft. Die beiden Tl-Atome haben einen Abstand von 3.632 Å, was für eine konventionelle Bindung sicherlich zu lang ist. Wie in $[\text{In}_6(\text{C}_5\text{Me}_5)_6]$ ^[10] wird aber auch in **1** eine bindende Wechselwirkung nötig sein, um einer elektronischen Abstoßung der $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_5\text{C}_5\text{H}]$ -Dipolenden entgegenzuwirken. Ein Vergleich mit den Wechselwirkungen in $d^{10}-d^{10}$ -Übergangsmetallkomplexen wie $\text{Cu}^1-\text{Cu}^{1+}$ ^[11] und $\text{Au}^1-\text{Au}^{1+}$ -Komplexen^[12], die mit einem s+p_z+d_{z²}-„Mischen“ theoretisch gedeutet wurden^[13], bietet sich an.

Der Winkel am Thallium (Ringmittelpunkt-Tl1-Tl1*) ist mit 131.8° etwas kleiner als der Cp-Tl-Cp-Winkel

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dr. C. Janiak, Prof. Dr. J. Pickardt, U. Börner
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

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