

Organometallchemie in hohen Oxidationsstufen, eine Herausforderung – das Beispiel Rhenium**

Von Wolfgang A. Herrmann*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Homogenkatalyse als wichtiges industrielles Ventil der metallorganischen Grundlagenforschung hat großen Nutzen aus jenen Organoübergangsmetall-Verbindungen gezogen, die Verknüpfungsreaktionen zwischen Kohlenwasserstoff-Fragmenten vermitteln. Die meisten kommerziell wichtigen Prozesse zur Herstellung organischer Grundchemikalien spielen sich auffälligerweise an Metallzentren niedriger Oxidationsstufen ab; Beispiele sind die Synthese linearer α -Olefine (Shell Higher Olefins Process) und linearer Aldehyde (Hydroformylierung) sowie die Herstellung von Acetaldehyd (Wacker-Hoechst), Essigsäure (Monsanto) und Adiponitril (DuPont-Verfahren der Hydrocyanierung von Butadien). Schon deshalb ist es kaum überraschend, daß die metallorganische Forschung der vergangenen Jahrzehnte vorzugsweise auf das Verständnis und die Verbesserung dieser Katalysereaktionen sowie auf die damit zusammenhängende stöchiometrische Chemie ausgerichtet gewesen ist. Vergleichsweise dürftig sind folglich unsere Kenntnisse über Organometall-Verbindungen, in denen die Metallatome in hohen Oxidationsstufen vorliegen. So wissen wir selbst innerhalb einer Verbindungsklasse recht wenig über Beziehungen zwischen hohen und niedrigen Oxidationsstufen. In diesem Aufsatz wird die Chemie von Organorhenium-Verbindungen in hohen Metall-Oxidationsstufen exemplarisch beschrieben, und es werden aktuelle Herausforderungen für die metallorganische Forschung aufgezeigt.

1. Vorrede und Einführung

Wenn ein Chemiestudent heutzutage zum ersten Mal metallorganischen Verbindungen begegnet, mag er über die Vielfalt nach Zusammensetzung und Struktur, nach Ei-

genschaft und Reaktivität erstaunt sein^[1–3]. Gleichwohl wird er sie nicht mehr als Laboratoriumskuriositäten ansehen, wie dies der Verfasser dieses Aufsatzes vor gut zwanzig Jahren noch tat, als er seine ersten Chemievorlesungen an der Technischen Universität München hörte. In der damaligen „time of excitement“^[3a] war die Kenntnis über die Existenz von Metall-Metall-Mehrfachbindungen (Cotton et al.)^[4,5] und von Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen (Fischer et al.)^[6,7] brandneu, die ausgezeichneten katalytischen Eigenschaften von Rhodium-Komplexen soeben entdeckt (Alderson et al., Osborn und Wilkinson et al.)^[8,9], und Wilke et al. waren gerade im Begriffe, das nullwertige

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Zweiter Essay über Metallorganische Chemie. – Erster Essay: W. A. Herrmann, *Comments Inorg. Chem.* 7 (1988) 73.

„nackte“ Nickel zum Maßschneiden cyclischer Oligomere von Butadien erfolgreich zu nutzen^[10]. Strukturen, Reaktionsmechanismen und Katalysezyklen wurden dank neuartiger instrumenteller Techniken schneller und präziser aufgeklärt. Kurz vorher hatten *Ziegler* und *Natta*^[11] den Nobel-Preis für Chemie erhalten (1963), erstes sichtbares Symbol einer Blüte der noch jungen Metallorganischen Chemie. Das enorme Synthesepotential der Metall-Kohlenstoff-Bindung verdeutlichte der Wacker-Prozeß, die großtechnische palladiumkatalysierte Ethylen-Oxidation zur Produktion von Acetaldehyd^[12]. Damit büßte Acetylen, das erst in den vierziger Jahren durch die von *Reppe* et al. bei der Badischen Anilin- & Sodafabrik entwickelten metallkatalysierten CC-Verknüpfungsreaktionen zu einer wichtigen Grundchemikalie geworden war, wieder an Bedeutung für die großindustrielle Organische Chemie ein.

Viele weitere, nicht weniger typische Beispiele könnte man hier in Erinnerung rufen, um die Behauptung zu belegen, daß das Schicksal der Metallorganischen Chemie in jenen Jahren bei den Verbindungen mit Metallatomen in niedrigen Oxidationsstufen lag^[14–16]. Gerade weil Organübergangsmetall-Komplexe so überaus erfolgreich bei der Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen eingesetzt worden waren (und immer noch werden), verschmolz die damalige metallorganische Forschung zum erheblichen Teil mit der organischen Synthese. Auch heute sind metallorganische „Shortcut“-Synthesen für komplizierte Pharmaka, Insektizide, Duftstoffe etc. ein intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet, das in besonderem Maße der Zusammenarbeit von Organikern und Metallorganikern bedarf^[17,18].

Während sich die metallorganische Grundlagenforschung also zunehmend der Synthese organischer Verbindungen gewidmet und jene Reagentien hervorgebracht hat, die der Organiker heute standardmäßig verwendet^[17], vertiefte sich der Graben zwischen der Metallorganischen und der klassischen Anorganischen Chemie einschließlich der anorganischen Festkörperchemie. Diese Entwicklung ist aus heutiger Sicht um so bedauerlicher, als die aktuelle Suche nach „neuen Materialien“ – Stichworte Keramik, Gläser, Legierungen, schwerschmelzende Stoffe, anorganische Polymere, Chemikalien für die Elektronikindustrie – nur dann zum Erfolg führen kann, wenn wir die Strukturen, die Bindungsverhältnisse und das Reaktionsverhalten rein anorganischer und metallorganischer Verbindungen verstehen^[19]. *Ronald Hoffmann* hat die Bedeutung von Festkörperchemie und -physik für die gesamte Chemie und ihre aktuellen Fragestellungen unlängst überzeugend herausgestellt^[20]. Auch müssen die Augen wieder für die Chemie der Metalle in hohen Oxidationsstufen geöffnet werden.

Dies Ziel dürfte im übrigen auch den Bedürfnissen des Synthesechemikers entgegenkommen: Wer würde etwa ernsthaft behaupten, daß man die Mechanismen metallkatalysierter Oxidationsprozesse wirklich kennt^[21]? Exemplifiziert: Welches Reagens verwendet man am besten, um ein bestimmtes Alkin, Alken oder Alkan zu oxidieren? Unter welchen Bedingungen wird ein Sauerstoffatom auf einen zu oxidierenden Kohlenwasserstoff übertragen? Wie funktioniert „Chromperoxid“ (CrO_5) in Oxidationsprozessen, was ist das eigentliche Oxidans, welche Organometall-Intermediate treten auf, und wie ist der genaue Reaktionsmechanismus^[22–24]? Der Mechanismus des industriell so

wichtigen SOHIO-Verfahrens („Ammonoxidation“) zur Umwandlung von Propylen in Acrylonitril an Bismut-molybdat-Katalysatoren ist noch immer nicht in allen Einzelheiten bekannt^[25]. Diese wenigen Beispiele offener Fragen fordern eine Phalanx von Metallorganikern, die sich mit Dutzenden von Problemen alleine auf dem Gebiet der *Oxidationschemie* zu befassen haben. Jährlich werden weltweit ca. 14 Millionen Tonnen chemischer Verbindungen in oxidativen Prozessen hergestellt. Dagegen kann selbst der Riese aller Kohlenmonoxid-Reaktionen, die Hydroformylierung, mit acht Millionen Tonnen pro Jahr nicht an, und Hydrierreaktionen sind mit etwa 1.4 Millionen Tonnen pro Jahr wenigstens mengenmäßig schon fast unbedeutend.

2. Organorhenium-Verbindungen als Beispiele

Zur Verdeutlichung sind jetzt Einzelheiten und Beispiele nötig. Es soll das Element Rhenium herausgegriffen werden, aus dem einfachen Grund, daß wir einige unerwartete Verbindungen mit möglichen Anwendungsvorteilen in verschiedenen Bereichen der Katalyse gefunden haben, nicht zuletzt für katalytische Kohlenwasserstoff-Oxidationen. Darüber hinaus eröffnet das Element Rhenium, das erst 1925 durch *Walther* und *Ida Noddack* gefunden wurde, nicht weniger als elf Oxidationsstufen, von +7 bis –3. So dürfen wir dieses Metall als anorganisches und metallorganisches „Chamäleon“ ansehen (Abb. 1)^[26]. In binären Oxiden und Halogeniden liegt Rhenium erwartungsgemäß in hohen Oxidationsstufen vor, in Carbonylkomplexen dagegen in niedrigen. Dirheniumheptaoxid und Rheniumheptafluorid einerseits, das Anion Tetracarbonylrhenat(–III) andererseits sind die Endglieder. Während die Vielfalt von Metallcarbonyl-Verbindungen uns Metallorganikern seit langem wohlbekannt ist, haben wir weder (einfache?) Oxide, Halogenide oder Halogenidoxide gebührend berücksichtigt, noch haben wir daran gedacht, diese mit organischen Substanzen in Verbindung zu bringen. Dennoch sind schon ihre Strukturen interessant und aufregend. Im Dirheniumheptaoxid Re_2O_7 , beispielsweise begegnen wir sowohl tetraedrischer als auch oktaedrischer Metallkoordination, und die sogenannte Perrheniumsäure ist nichts anderes als ein saures Hydrat dieses Oxids. Rheniumtrioxid ReO_3 bildet eine Lücken-Perowskit-Struktur mit hexakordiniertem Rhenium, wobei ein Gegenion im Inneren des Würfels fehlt; diese d^1 -Re-Verbindung zeichnet sich durch metallische Leitfähigkeit aus, die aus einer Delokalisierung der d -Elektronen resultiert. In Abschnitt 2.3 wird gezeigt, wie der schrittweise Ersatz von Sauerstoffatomen durch jeweils zwei Methylgruppen zu interessanten und nützlichen metallorganischen Derivaten führt.

Im Bereich der mittleren Oxidationsstufen bildet Rhenium ähnlich wie Molybdän und Wolfram eine Fülle von Verbindungen mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen. Hierzu gehört *Geilmanns* altes „Rheniumtrichlorid“, in Wirklichkeit ein Re_3Cl_9 -Baugruppen mit ReRe -Doppelbindungen enthaltendes Festkörperpolymer^[5a]. Man kennt auch Methylgruppen an hochoxidiertem Rhenium: Seit er mit seinen Mitarbeitern das grüne, explosive Hexamethylrhenium $\text{Re}(\text{CH}_3)_6$ synthetisiert hat, ist *Wilkinson* ein Wegbereiter dieser Chemie^[27].

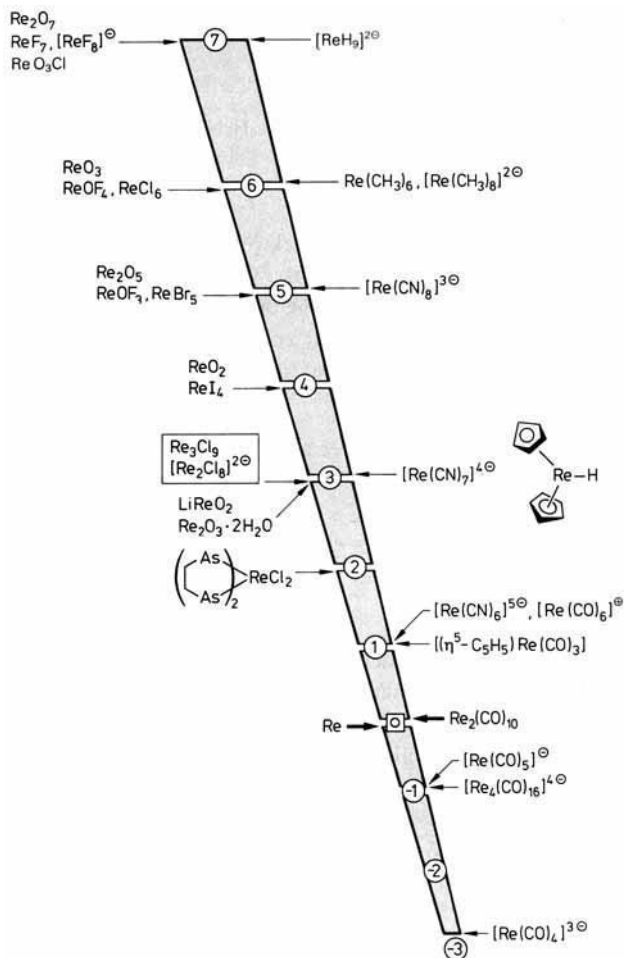
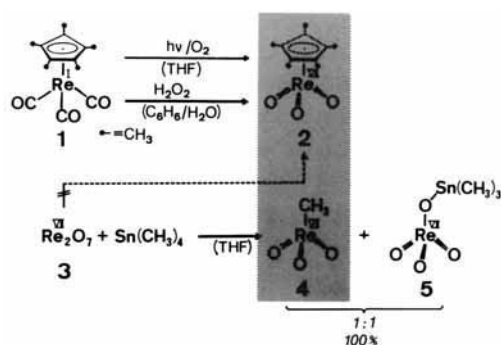


Abb. 1. Typische Rhenium-Verbindungen der Oxidationsstufen -3 bis $+7$. Für das leichtere Homologe Mangan läßt sich ein ähnliches Bild zeichnen. An einige wichtige Unterschiede sei dennoch erinnert: 1) Dimanganheptaoxid Mn_2O_7 ist im Gegensatz zum Rhenium-Analogon sehr instabil. 2) Organomangan-Verbindungen mit Mangan in hohen Oxidationsstufen sind unbekannt (z. B. gibt es weder $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MnO}_3]$ noch $\text{Mn}(\text{CH}_3)_6$). 3) Mangan-Mangan-Mehrfachbindungen sind selten (Beispiel: W. A. Herrmann, R. Serrano, J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) C 57; J. D. Korp, I. Bernal, W. A. Herrmann, R. Serrano, *Chem. Ber.* 117 (1984) 434). 4) Die Oxidationsstufe $+2$ ist die häufigste in der wäßrigen Manganchemie, während wohldefinierte kristalline Rhenium(II)-Verbindungen selten sind (z. B. $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_4]$: T. J. Barder, F. A. Cotton, K. R. Dunbar, G. L. Powell, W. Schwotzer, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2550).

2.1. Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII)

Als wir den Halbsandwich-Carbonylkomplex **1** in einem siedenden Wasser/Benzol-Zweiphasensystem mit Wasserstoffperoxid (oder mit *tert*-Butylhydroperoxid in Benzol) umsetzten, lernten wir, daß solche Reagentien nicht notwendigerweise metallfixierte aromatische Liganden oxidieren^[28]. Nach Schema 1 bildet sich vielmehr in wenigstens 70% Ausbeute das gelbe, thermisch außerordentlich beständige Produkt **2**, in dem Rhenium in seiner höchstmöglichen Oxidationsstufe $+7$ vorliegt^[29]. Diese Verbindung kann ohne jede Zersetzung bei ca. 110°C im Hochvakuum sublimiert werden, und auch unter Normaldruck ließ sich keine Zersetzung bis 250°C erkennen. Rhenium(VII) ist offenbar mit ansonsten leicht oxidierbaren aromatischen Kohlenwasserstoff-Liganden grundsätzlich kompatibel. Ein photoelektronenspektroskopischer Vergleich von **1** und **2** dokumentiert den Unterschied in der Metall-Oxida-

tionsstufe^[30–35]. Durch lichtinduzierte Luftoxidation entsteht aus **1** ebenfalls das Oxid **2**, doch sind hier die Ausbeuten geringer^[30, 31].



Schema 1.

Das Organorheniumoxid **2** ist pyramidal gebaut, wobei der Cp^* -Ligand ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) exakt zentrisch an das Metallatom gebunden ist^[32]. Ein raumfüllendes Molekülmodell (Abb. 2 links)^[*] zeigt die wirksame Abschirmung des Metallatoms auf der „Oberseite“ des Moleküls, während die drei Sauerstoffatome den größten Teil des gegenüberliegenden Raums beanspruchen. Aus diesem Grunde erfolgen Reaktionen im allgemeinen auf der „Oxidseite“ des Moleküls (vgl. Abb. 2 rechts und Lit.^[36–46]). Nach einer

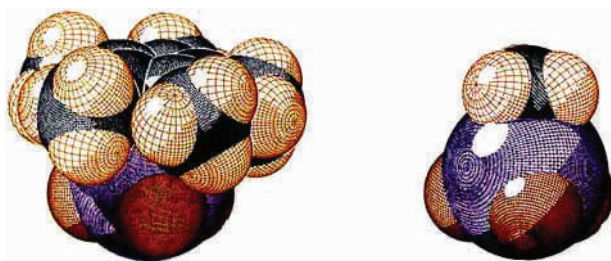


Abb. 2. Computergezeichnete Kalottenmodelle der Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3]$ **2** (links) und $[\text{CH}_3\text{ReO}_3]$ **4** (rechts) auf der Grundlage einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Derivats $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{ReO}_3]$ unter Verwendung akzeptabler van-der-Waals-Radien für Rhenium- (240 pm), Kohlenstoff- (160 pm), Sauerstoff- (140 pm) und Wasserstoffatome (120 pm). Bei **4** wurde für die Rhenium-Methyl-Einfachbindung eine Länge von 210 pm aus den Strukturdaten der verwandten zweikernigen Verbindung $[(\text{CH}_3)_2\text{Re}_2\text{O}_4]$ **9a** übernommen [47]. – Die beiden Bilder zeigen, daß der raumerfüllende, π -gebundene Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand das Metallatom gegen den Angriff von Reagentien an der Oberseite des Moleküls abschirmt (links), während das Metallatom der Verbindung **4** exponiert ist (rechts). Es ist daher verständlich, daß **2** keine weiteren Liganden koordiniert, während **4** stabile Addukte mit Lewis-Basen (z. B. Bipyridin, Azabicyclo[2.2.2]octan, Ammoniak, Anilin) bildet.

groben Abschätzung aus ^{17}O -NMR-Daten sind die Oxo-Liganden elektronenreich ($\delta(\text{O}) = 646$; CDCl_3), während sie im Komplex **4** (Abschnitt 2.2) wegen des fehlenden π -Donor-Liganden Cp^* relativ elektronenarm sind ($\delta(\text{O}) = 829$).

[*] Allgemeine Anmerkungen: Alle Strukturbilder wurden unter Verwendung des Programms SCHAKAL gezeichnet (E. Keller: Ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg 1986). – Farbcodierung: Re violett, Cl grün, S gelb, P braun, O rot, C schwarz, H orange.

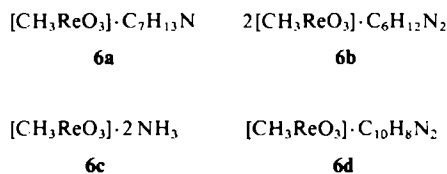
2.2. Methyltrioxorhenium(vii)

Es gibt keinen vernünftigen Grund dafür, daß sich die unsubstituierte Cyclopentadienyl-Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReO}_3]$ bisher nicht synthetisieren ließ. Es lassen sich weder die in Schema 1 aufgeführten Oxidationsreaktionen auf die Vorstufe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3]$ übertragen, noch ist dieses Oxid durch Umsetzung von Rheniumchloridtrioxid ReO_3Cl mit Cyclopentadienyl-Transferreagentien, z. B. LiC_5H_5 , TiC_5H_5 oder $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, zugänglich.

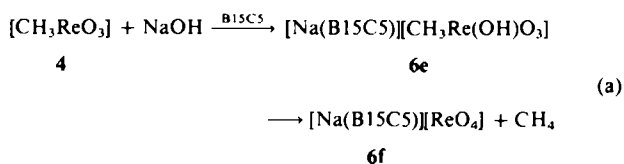
Methyltrioxorhenium(vii) **4** konnte hingegen von Kuchler in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert werden^[47]. Aus der Erfahrung heraus, daß Dirheniumheptaoxid **3** und Tetramethylstannan effektive Katalysator/Cokatalysator-Komponenten der Olefinmetathese sind und in dieser Kombination sogar die industriell interessante Metathese ungesättigter Carbonsäuren und Nitrile unter milden Bedingungen katalysieren^[48], wurden die beiden Substanzen in siedendem Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach Schema 1 entsteht dabei nicht nur das farblose, luftbeständige, wasserlösliche (!) **4** ($\text{Fp} = 106^\circ\text{C}$), sondern auch der Perrhenylester **5** ($\text{Fp} = 213^\circ\text{C}$, Zers.) in praktisch quantitativen Ausbeuten^[47]. Tetramethylstannan ist offenbar ein überaus selektives, nichtreduktives Methylierungsreagens; selbst im Überschuß bewirkt die Zinnverbindung an **4** keine Reduktionsprozesse. Analog sollten sich andere Organometalloxide synthetisieren lassen. Kuchlers Ergebnisse sind bemerkenswert im Lichte der Tatsache, daß **4** früher von Beattie und Jones^[49] in nur geringen Mengen durch Luftoxidation von Tetramethyloxorhenium(vi) $[(\text{CH}_3)_4\text{ReO}]$ erhalten worden war, wobei die Startverbindung nur schwer zugänglich ist^[50a]. Eine Limitierung könnte unsere Synthesestrategie in einer β -Wasserstoff-Eliminierung der homologen Derivate $[(\text{R}_2\text{CHCH}_2)\text{ReO}_3]$ erfahren, wie sie sich etwa in der von einer Ethylen/Ethan-Eliminierung begleiteten Umsetzung von Re_2O_7 mit $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ andeutet^[52]. Tetraphenylplumban reagiert mit Re_2O_7 nicht zum bislang unbekannten $[\text{C}_6\text{H}_5\text{ReO}_3]$, sondern nur zum Plumboxy-Derivat $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbO}]\text{ReO}_3$, einer farblosen, luft- und hitzebeständigen Substanz^[50b].

Die Silyl- und Stannylester $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]\text{ReO}_3$ bzw. $[(\text{CH}_3)_3\text{SnO}]\text{ReO}_3$ reagieren mit Alkylaluminium-Verbindungen unter reduktiver Alkylierung zu d¹-Rhenium(vi)-Verbindungen der Formeln $\text{R}_4\text{Re}_2\text{O}_4$ (z. B. **9a**) und $\text{R}_4\text{Re}_2\text{O}_3$ (z. B. **9b**; vgl. Abschnitt 2.3)^[50b, 51]. Letztere lassen sich mit γ -Picolin-*N*-oxid zu den einkernigen Re^{VII} -Derivaten R_3ReO_2 **9c** oxidativ spalten^[50b, 51].

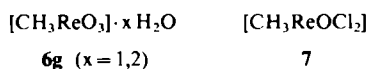
Wie Abbildung 2 zeigte, ergibt sich durch Ersatz des zehn Kohlenstoffatome aufweisenden π -Liganden von **2** durch nur eine Methylgruppe im Komplex **4** ein erheblicher Platzgewinn^[50b]. Das Metallatom ist in **4** nicht mehr unter seinen Liganden begraben, so daß die Aufnahme weiterer Liganden möglich sein sollte. Obwohl wir über die Chemie von **4** erst wenig wissen, wird diese Erwartung in einigen typischen Reaktionen erfüllt. So bilden Chinucidin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) beständige, kristalline Addukte **6a** bzw. **6b**, worin sich die ausgeprägte Lewis-Acidität des Metallzentrums von **4** manifestiert (Röntgenstrukturanalyse für **6a**)^[50b]. Während in diesen beiden Komplexen das Zentralatom trigonal-bipyramidal koordiniert ist, erhält man mit Ammoniak und Bipyridin die oktaedrisch aufgebauten Addukte **6c** bzw. **6d**, de-



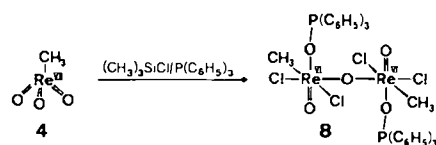
ren Oxo-Liganden besonders elektronenreich sind. **4** reagiert mit NaOH in Gegenwart von Benzo[15]Krone-5 (B15C5) über das Intermediat **6e** unter glatter Methan-Eliminierung nach Gleichung (a) zum Perrhenat **6f**, das im Kristall eine Doppelhelix-Struktur hat^[50c].



Ganz analog dürfte der bei Behandlung von **4** mit ^{17}O -markiertem Wasser praktisch momentan erfolgende Sauerstoffaustausch über die Solvat-Zwischenstufe **6g** ablaufen^[50c]. Mit Thionylchlorid reagiert **4** bei tiefen Temperaturen zu einem sehr empfindlichen, tiefroten Produkt der Bruttoformel **7**, dessen Struktur noch unbekannt ist^[50b].



Während das sterisch anspruchsvollere **2** mit einer Mischung aus Triphenylphosphan und Chlortrimethylsilan reduktiv das Organorhenium(v)chlorid **12** ergibt (siehe Schema 4)^[34b-d], erhält man aus dem Methyl-Komplex **4** nach Schema 2 das zweikernige Produkt **8**; hier hat jedes Metallatom sechs Liganden, und das ReORe -Skelett ist linear (Abb. 3)^[74].



Schema 2.

Wir wollen für einen Moment spekulieren. Schema 1 enthält keine Redoxchemie. Es besteht daher kein Grund anzunehmen, daß analoge Reaktionen nicht auch mit verwandten Metalloxiden möglich sein sollten. So könnte man an V_2O_5 denken, das möglicherweise Dimere oder Oligomere von $[\text{CH}_3\text{VO}_2]$ bildet, oder an Cr_2O_3 , das vielleicht ein Tetramer mit Cubanstruktur der einfachen Formel $[(\text{CH}_3)_4\text{Cr}_4\text{O}_4]$ ergibt, ähnlich dem bekannten Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4\text{Cr}_4\text{O}_4]$ ^[53]. Andersartige Ergebnisse wären nur dahingehend interpretierbar, daß es spezielle Struktureigenschaften sind, welche die hier beschriebene Chemie des Dirheniumheptaoxids **3** bestimmen. Von wenigen Beispielen abgesehen^[53-55], mangelt es in der Chemie der Organometalloxide an tragfähigen Synthesestrategien.

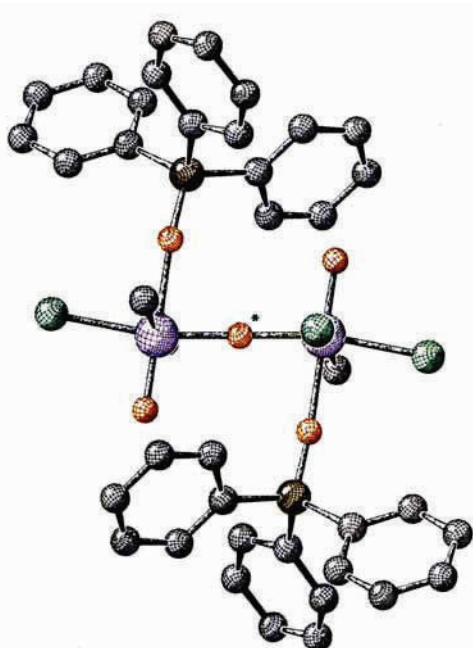
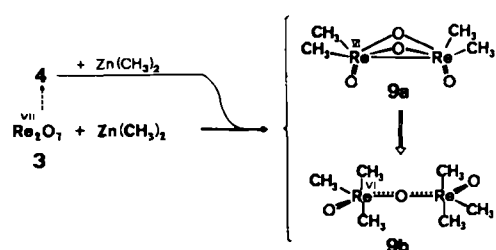


Abb. 3. Struktur des zweikernigen Re^{VI} -Komplexes **8** im Kristall. Der zentrale Oxo-Ligand ist ein Symmetriezentrum des Moleküls [74].

2.3. Austausch einer Oxo- gegen zwei Methylgruppen

Dimethylzink betrachtet man in der Metallorganischen Chemie gewöhnlich als mildes, *nichtreduzierendes* Methylierungsreagens. Auf die Umsetzung mit Re_2O_7 (Schema 3) trifft dies nicht mehr zu. Hier bildet sich über 4 kinetisch kontrolliert das gelbe, sublimierbare Rhenium(VI)-Derivat **9a** (Abb. 4 links). Überschüssiges Dimethylzink wandelt **9a** redoxneutral in das rote, sublimierbare, thermodynamisch stabile Produkt **9b** um (Abb. 4 rechts)^[47], das bisher nur auf einer weit weniger übersichtlichen Route zugänglich war^[56]. Nur wenn Dirheniumheptaoxid **3** mit Dimethylzink im Molverhältnis 1:1 behandelt wird, läßt sich der einkernige Re^{VII} -Komplex **4** fassen – Beweis, daß es sich um ein Intermediat auf dem Weg zu **9a** und **9b** handelt^[50d]. Diese Beobachtung nährt die Hoffnung, daß mit zinkorganischen Verbindungen auch RReO_3 -Verbindungen mit Phenyl- und längerketigen Alkyl-Gruppen zugänglich sind – metalloxid-substituierte Alkane!



Schema 3.

Läßt man die Metall-Metall-Bindung in **9a** außer Betracht ($259.3 (< 1) \text{ pm}$)^[47], dann läßt sich die Re-Koordinationsgeometrie als stark verzerrt quadratisch-pyramidal beschreiben; zwei solche Polyeder sind über zwei basale Oxo-Liganden verbunden. Abbildung 5 zeigt, daß die Einzelmoleküle in der Elementarzelle sehr dicht gepackt sind.

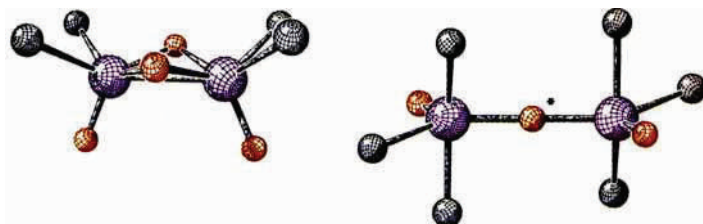


Abb. 4. Links: Struktur des zweikernigen Re^{VI} -Komplexes **9a** im Kristall. Die Verbindung kristallisiert bei Vakuumsublimation in der monoklinen Raumgruppe Pn . Die Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert. Rechts: Struktur des zweikernigen Re^{VI} -Komplexes **9b** im Kristall. Der Diamagnetismus dieses Organorhenium(VI)-oxids ist auf ein „Superaustausch“-Phänomen zurückzuführen, wie es für Komplexe mit linearen Oxo-Liganden typisch ist. Das Symmetriezentrum des Moleküls ist mit einem Sternchen markiert. Die Zeichnung wurde mit den von Wilkinson et al. publizierten Röntgenstrukturdaten [56] hergestellt.

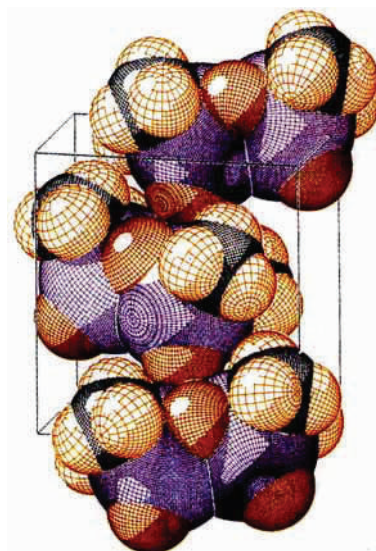


Abb. 5. Raumfüllendes Modell der Einheitszelle von **9a**. Diese Darstellung zeigt die dicht gepackte Anordnung der zweikernigen Moleküle. Terminale Oxo-Liganden nähern sich metallverbrückenden Positionen in benachbarten Molekülen.

Der neue Methyl(oxo)-Komplex **9a** komplettiert eine lehrreiche Serie bekannter Re^{VI} -Spezies (Abb. 6). Als eine Art „anorganische Referenzverbindung“ hat Rheniumtrioxid wegen seines niedrigen Ligand/Metall-Verhältnisses

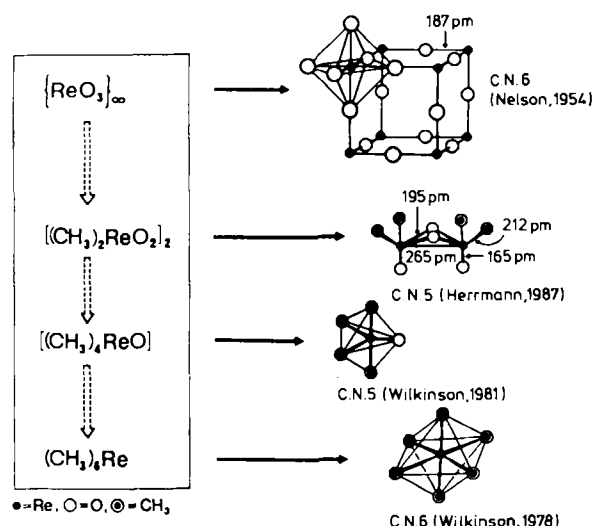
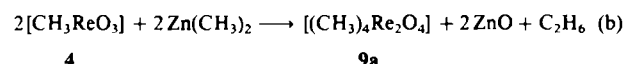


Abb. 6. Vom Rheniumtrioxid zum Hexamethylrhenium. In keiner Verbindung weist das Metallatom eine Koordinationszahl < 5 auf.

(3/1) eine „polymere“ Struktur, die allen Metallzentren zur Koordinationszahl sechs verhilft^[26]. Durch formalen Ersatz einer Oxo- gegen zwei Methylgruppen nimmt das Ligand/Metall-Verhältnis zu (4/1). Dies ist der Grund dafür, daß die Spezies „(CH₃)₂ReO₂“ dimer ist (und trotz d¹-Konfiguration diamagnetisch, weil Spinpaarung über eine Metall-Metall-Bindung erfolgen kann). Ahermaliger Austausch einer Oxo- gegen zwei Methyl-Gruppen führt zu *Wilkinsons* Tetramethyl(oxo)rhenium(vi); diese Verbindung ist monomer und paramagnetisch^[56], weil so bereits die in der Rhenium-Chemie nicht seltene Koordinationszahl 5 erreicht ist. Das vollständig methylierte Endglied dieser Reihe finden wir schließlich im Hexamethylrhenium(vi), das wie der d¹-Vorläufer [(CH₃)₄ReO] wegen der fehlenden Spinpaarungsmöglichkeit paramagnetisch sein muß.

Die vier Verbindungen in Abbildung 6 sind der erste komplette Satz von Methyl/Oxo-Komplexen der Übergangsmetalle; es besteht kein Grund zur Annahme, daß ähnliche Verbindungsreihen nicht auch für andere Metalle auffindbar sind. So könnte Wolfram als naher Verwandter des Rheniums durchaus analoge Komplexe bilden, z. B. WO₃ → [(CH₃)₂WO₂] (?) → [(CH₃)₄WO] (?) → [(CH₃)₆W]^[57].

Wenn Dimethylzink gegenüber Rhenium(vii) in den Reaktionen von Schema 3 als Reduktionsmittel wirkt, muß im Gegenzug eine Oxidation stattfinden. Die nachgewiesene Ethan-Abspaltung stützt die idealisierte Reaktionsgleichung (b).



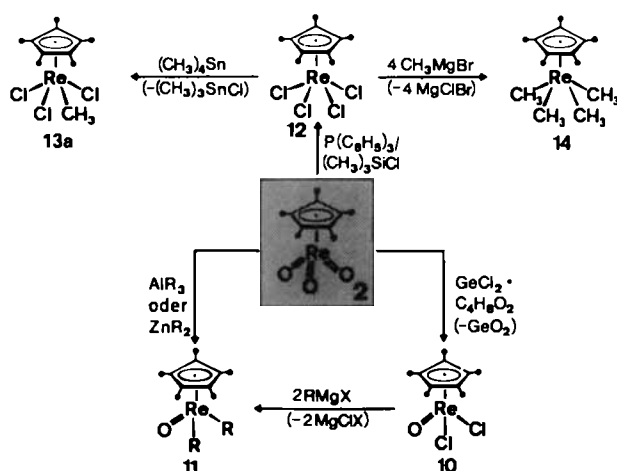
Auch Tetraalkylstannane reduzieren hochoxydierte Rheniumverbindungen wie Re₂O₇ **3** (vgl. Abschnitt 2.5)^[58a]. Setzt man Analoga von **9a** mit Alkalimetallen, z. B. Lithium, um, so wird die Brückenstruktur symmetrisch gespalten; dabei resultieren ionische Produkte des Typs



in denen das d²-Re^V-Anion eine verzerrte Tetraederstruktur aufweist [R = CH₂C(CH₃)₃]^[51a]. Alkyl-Komplexe der Formeln [R₃ReO₂] und [R₂ReO₂Br(L)] (R = Alkyl, L = Pyridin) beschreiben *Hoffman* et al. in einer neueren Arbeit^[51b].

2.4. Funktionalisierung des Metalloxyd-Fragments

Unabhängig davon, ob Lewis-Basen oder Lewis-Säuren als Reaktionspartner verwendet werden, bestimmen Reduktionsprozesse die Chemie von [(η⁵-C₅Me₅)ReO₃] **2**. Typische Beispiele sind Germanium(II)-chlorid (als Dioxan-Addukt GeCl₂·C₄H₈O₂) und Alkylierungsreagentien wie AlR₃ oder ZnR₂, mit denen das Dichloridoxid bzw. der Dialkyloxo-Komplex **10** bzw. **11** zugänglich sind (Schema 4a). Diese Re^V-Komplexe sind ihrerseits vielseitig umwandbar. So ergibt **10** mit den in Abbildung 7 angegebenen Reagentien die neuen Verbindungen **15a–g**, von denen die meisten stabile Rhenium-Sauerstoff-Bindungen aufweisen. Das Rhena(v)-cyclobutan **15a** eliminiert thermisch Isobuten, während der Carbonato-Komplex **15b** Kohlenmon-



Schema 4a.

oxid abspaltet. Schwefeldioxid wird (reversibel) freigesetzt, wenn **15c** erhitzt wird. Ionische Verbindungen des Typs **15f** können vielleicht zu chiralen Derivaten der Formel [(η⁵-C₅Me₅)Re(=O)Cl(L)][⊕] umgesetzt werden. Die

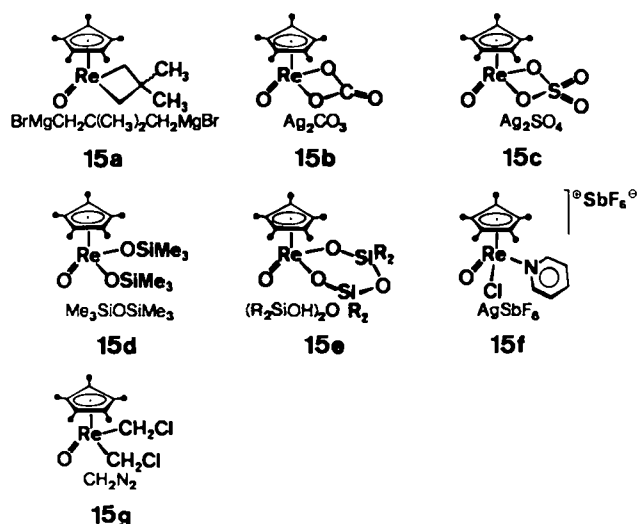
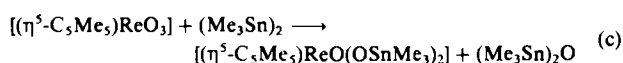


Abb. 7. Auswahl von Organorhenium-Komplexen, die aus dem Edukt [(η⁵-C₅Me₅)ReOCl₂] **10** durch Umsetzung mit den Reagentien, die unter den Verbindungen stehen, hergestellt werden können.

Siloxy-Verbindung **15d** kann ebenso wie das analoge Stannoxy-Derivat [(η⁵-C₅Me₅)ReO(OSnMe₃)₂] auch direkt aus **2** und Hexamethyldisilan bzw. Hexamethyldistannan in siedendem Benzol [Gl. (c)] quantitativ erhalten werden^[58b]. Die Wunschverbindung **15e** wäre ein einfaches Modell für kieselgel-fixierte Organorhenium-Katalysatoren.

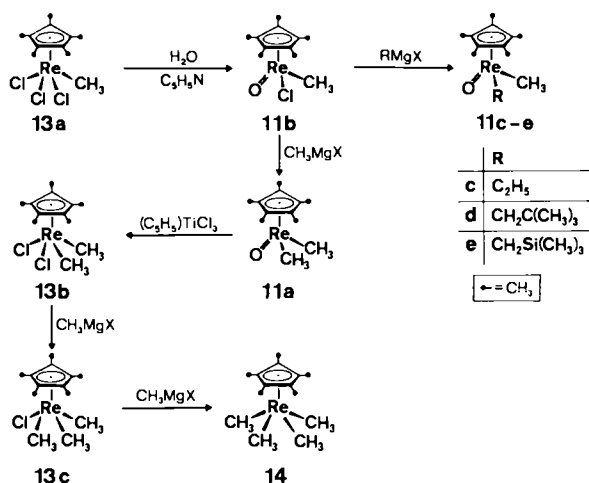


Andere Reaktionen von Lewis-Basen mit **2** sind in Abschnitt 2.10 beschrieben (Schema 14).

2.5. Alkylierung oder Reduktion?

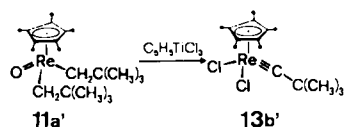
Der Re^V-Komplex **12** (Schema 4a) ist nicht nur eine weitere wertvolle Schlüsselverbindung in der Organorheni-

um-Chemie, sondern ermöglicht auch einen Vergleich zwischen Alkylierung und Reduktion^[34]. Selbst wenn man **12** mit Tetramethylstannan im Überschuß behandelt, entsteht ausschließlich das Monomethylierungsprodukt **13a** (Schema 4a)^[59]. Auch bei der Weitermethylierung von **13a** mit Dimethylzink^[52,60] wird das Metall nicht reduziert. Das vollständig methylierte Derivat **14** ist überaus wasser-, luft-, licht- und wärmeempfindlich und nur unterhalb 0°C einige Zeit haltbar^[61,62]. Die partiell alkylierten Zwischenglieder **13b** und **13c** werden am besten über einen Umweg synthetisiert (Schema 4b): Zunächst gewinnt man durch Hydrolyse (Wasser/Pyridin im Molverhältnis 1:2) quantitativ das chirale **11b**, das sich als ideale Vorstufe für Komplexe wie **11c-e** mit unterschiedlichen Alkyl-Liganden erwiesen hat^[52]. Das Dimethyl-Derivat **11a** kann mit dem oxophilen Organotitan(IV)-Reagens $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3]$ in **13b** übergeführt werden^[52], eine Route, die um so wertvoller ist, als die selektive Methylierung **13a** → **13b** nicht gelingt. Weitere Methylierungsschritte mit Grignard-Reagentien in exakten stöchiometrischen Verhältnissen (Schema 4b) führen über die isolierbare Trimethyl- **13c** schließlich zur Tetramethyl-Verbindung **14**^[52].



Schema 4b.

Einen interessanten Ausnahmefall stellt das ebenfalls in Substanz isolierbare Bis(neopentyl)-Derivat **11a'** dar: Bei Chlorierung mit Trichloro(η^5 -cyclopentadienyl)titan(IV) erhält man in ca. 50% Ausbeute den paramagnetischen Carbin-Komplex **13b'** (Schema 4c), der einer reversiblen Einelektronen-Oxidation unterliegt ($E_{1/2} = 0.72$ V, CH_2Cl_2 , vs. Ag/AgCl) und mit Silberhexafluoroantimonat quantitativ das ionische, diamagnetische Folgeprodukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2(\equiv\text{C-CMe}_3)]^+[\text{SbCl}_6]^-$ ergibt^[52].



Schema 4c.

Alle Verbindungen der Reihe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReL}_4]$ ($\text{L} = \text{Alkyl, Halogen}$) sind $d^2\text{-Re}^{\text{V}}$ -Systeme und weisen Singulett/Triplett-Spingleichgewichte auf (magnetische Messungen und NMR-Evidenz)^[52,59-61]; die Rheniumatome sind qua-

dratisch-pyramidal koordiniert, wobei der π -Ligand stets die Polyederspitze besetzt (Abb. 8).

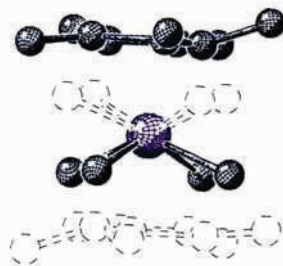
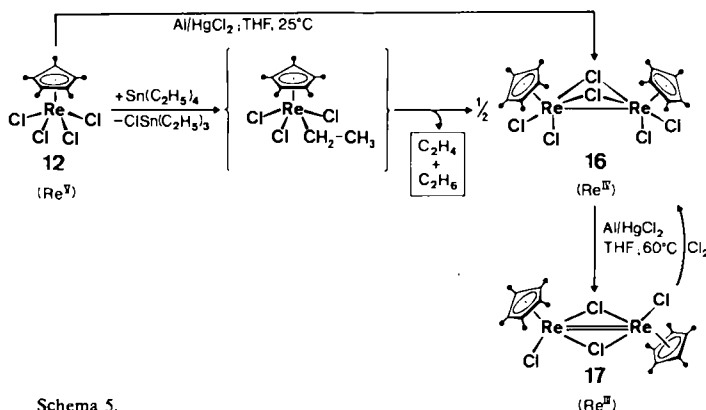


Abb. 8. Alle $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{ReL}_4]$ -Komplexe haben quadratisch-pyramidale Struktur („piano-stool-Geometrie“). Das hier gezeigte Beispiel ist Tetramethyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium **14**, die erste heteroatomfreie Organorhenium(v)-Verbindung. Infolge von Fehlordnung können individuelle Strukturparameter nicht angegeben werden; mittlere Abstände $\text{Re-C1} \dots \text{C4}$ 217(3) pm, CReC -Winkel 81(1) und 136(1)°.

Tetraethylstannan reagiert mit dem Tetrachlorid **12** zum Zweikernkomplex **16**, dessen Bildung sehr wahrscheinlich über die Zwischenstufe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)]$ verläuft (Schema 5). Unter Abspaltung von Ethylen und Ethan



Schema 5.

(kein Wasserstoff nachweisbar!) entsteht dann das stabile **16'**^[59]. Strukturchemisch ist **16'** (Abb. 9) mit der α -Modifikation von Rheniumtetrachlorid verwandt, weil dieses ebenfalls zwei Chloro-Brückenliganden zwischen Rheniumatomen aufweist. Vermutlich verhindert der sterische Anspruch des Cp^* -Liganden die Bildung jener polymeren Kettenstruktur, wie sie für Rheniumtetrachlorid bekannt



Abb. 9. Struktur des Organorhenium(IV)-Komplexes **16'** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{ReCl}_3]_2$ im Kristall. **16'** wurde durch Reduktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{ReCl}_4]$ **12'** mit $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ oder Al/HgCl_2 synthetisiert. Die Abbildung zeigt ein Kalottenmodell, aus dem die *cis*-Geometrie der Fünfring-Liganden deutlich wird. – Re-Re 307.4 (< 1) pm.

ist^[26b]. **16** ist auch aus der Re^{V} -Vorstufe **12** durch Reduktion mit elektropositiven Metallen, vorzugsweise mit Aluminiumgriß, zugänglich (Schema 5).

Durch Weiterreduktion von **16** ist reversibel das Re_2^{III} -Dimer **17** erhältlich (Schema 5), wobei sich HgCl_2 -aktiviertes Aluminium besonders bewährt. Trotz seiner Metall-Metall-Doppelbindung (250.6 (<1)) pm ist **17** (Abb. 10) gegenüber Neutralliganden wie Alkinen nicht sehr reaktiv. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die dichte Packung der verbrückenden sowie der endständigen Chloro-Liganden, wodurch die Metallatome vollkommen abgeschirmt sind.

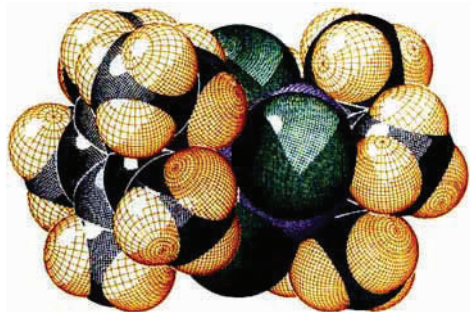


Abb. 10. Weiterreduktion von **16'** (Abb. 9) ergibt das Organorhenium(III)-Dimer $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{ReCl}_2]_2$ **17'** (siehe auch Schema 5). Die Fünfring-Liganden sind parallel und *trans*-ständig angeordnet. – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Re-Re' 250.6 (<1), Re-Cl(terminal) 240.6(1), Re-Cl(Brücke) 239.7(1) und 240.1(1); ReCl(Brücke)Re' 63.0(0). Das Kalottenmodell zeigt, daß zwischen den verbrückenden und den terminalen Chloro-Liganden kaum ein sterischer Unterschied besteht. Der Mittelpunkt der Metall-Metall-Doppelbindung ist ein Symmetriezentrum.

Tetramethylstannan reduziert also höhervalente Organorhenium-Verbindungen nicht, während über β -ständige Wasserstoffatome verfügende Tetraalkylstannane dies sehr wohl tun. Demnach sollten diese unterschiedlichen Stannane bei Verwendung als Metathese-Cokatalysatoren eigentlich beträchtliche Aktivitätsunterschiede nach sich ziehen. Eine Durchsicht der Patentliteratur zeigt indessen, daß Tetramethyl- und Tetra-*n*-butylstannan mit vergleichbarem Erfolg in bezug auf Katalyseaktivität und -selektivität in der Olefinmetathese eingesetzt werden, ein bisher keinesfalls sauber gelöstes Problem^[48].

2.6. Olefinmetathese^[65]

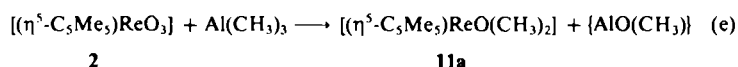
Wiederholt hat *Schrock* darauf hingewiesen, daß höhere Metall-Oxidationsstufen (z. B. W^{IV}) für die Funktionstüchtigkeit von Olefinmetathese-Katalysatoren essentiell sind^[66]. Das System $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ hat sich in der heterogen katalysierten Olefinmetathese, einem mechanistisch interessanten und kommerziell wichtigen Prozeß, ausgezeichnet bewährt. Das isolierbare Methylrheniumoxid **4** bot einen Schlüssel zum Verständnis dieses speziellen Katalysator/Cokatalysator-Systems.

Erwartungsgemäß katalysiert **4** sowohl die Ringöffnungspolymerisation von Cyclopenten als auch die Metathese linearer Olefine, erfordert allerdings Aluminium(III)-chlorid und Tetramethylstannan im Überschuß für hinreichende Aktivitäten^[47]. Den Lewis-Säure-Effekt auf die Olefinmetathese haben *Osborn* et al. herausgestellt^[67]. Es darf angenommen werden, daß die Lewis-Säure AlCl_3 auch dem Organorheniumoxid **4** ein Sauerstoffatom ent-

zieht und dadurch den Einbau einer oder zweier weiterer Methyl-Gruppen ermöglicht. Damit wäre die Voraussetzung zur Generierung von Carben-Liganden durch Methan-Eliminierung nach der allgemeinen Reaktion (d) gegeben. Für diese Hypothese spricht, daß der Komplex **9b**, der ein höheres CH_3/Re -Verhältnis (3/1) aufweist, Olefinmetathese auch in Abwesenheit von weiterem Tetramethylstannan bewirkt^[47, 58a].



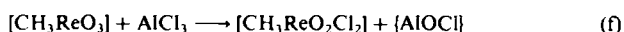
Unter Berücksichtigung neuerer Arbeiten von *Osborn* et al. sollte AlCl_3 mit dem Organometalloxid zunächst ein Addukt bilden, das dann reduziert wird. Diese Vorstellung wird durch die verwandte, in Gleichung (e) formulierte Re-



aktion gestützt^[34]. Zudem gelang bei tiefen Temperaturen die Isolierung der roten, kristallinen Substanz



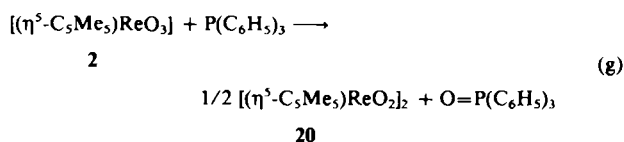
die sich beim Erwärmen auf ca. 0°C zersetzt^[58c]. Analog darf man auch für **4** eine Chlorierung gemäß Gleichung (f) mit nachfolgendem Chlor/Methyl-Austausch durch überschüssiges Tetramethylstannan als katalyserelevanten Teilschritt annehmen. Dieser Vorschlag würde darauf hinauslaufen, daß im Falle rheniumorganischer Verbindungen die Oxidationsstufe +5 für die Olefinmetathese entscheidend ist.



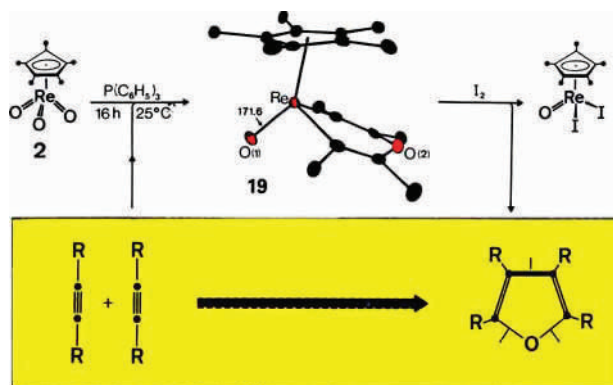
In Fortsetzung solcher Überlegungen ist uns unlängst die Etablierung eines Katalysatorsystems gelungen, das alle bisher bekannten rheniumhaltigen Katalysatoren bei der *Metathese funktionalisierter (!) Olefine* übertrifft^[58a].

2.7. Oxidative Kupplung von Alkinen; Modellverbindungen und Realität

Eine Arbeitsgruppe der Amsterdamer Shell-Laboratorien hat unlängst mitgeteilt, daß die oxidative Verknüpfung zweier Alkin-Moleküle zu industriell wichtigen Furan-Derivaten möglich ist^[68]. Diese Kupplungsreaktion, bei der eine CC- und zwei OC-Bindungen geknüpft werden, verläuft unter Beteiligung des Organorhenium(VII)-oxids **2** (Schema 6). Während Triphenylphosphan allein mit **2** zum Re^{V} -Dimer **20** [Gl. (g)] reagiert^[30], entstehen die neuartigen Rhena(V)-pyrane **19** als isolierbare Zwischenstufen bei zusätzlicher Anwesenheit von Alkinen wie 2-Butin. Mit Iod können diese Metallacyklen zu Furan-Derivaten abgebaut werden^[68].

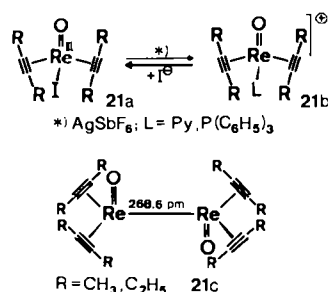


Es ist eine Herausforderung für die Organometalloxid-Chemie, die in Schema 6 dargestellte oxidative Kupplung katalytisch durchzuführen. Über eine naheliegende Pyrrol-Synthese unter Beteiligung rheniumständiger Imido-Gruppen (NR) wäre ebenfalls nachzudenken. Eine Alkin/Alkin/Schwefel-Kupplung wird nach *Bönnemann* durch Cyclopentadienylcobalt-Komplexe katalysiert^[69].



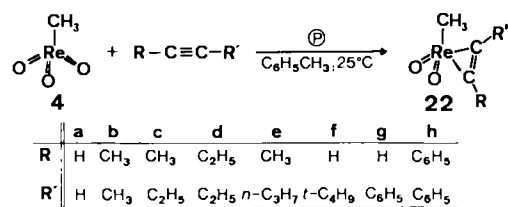
Schema 6.

Die attraktiv erscheinende Synthese von Heterocyclen verlangt aber zunächst ein besseres Verständnis der weitgehend unerforschten Wechselwirkungen von Alkinen mit Organometall-Fragmenten, in denen Metallatome in mittleren und hohen Oxidationsstufen vorliegen. Das Studium geeigneter Modellsysteme ist zuvörderst vonnöten. Selbst in Organorhenium-Komplexen mit Rhenium in niedrigen Oxidationsstufen findet man Alkine als Liganden selten. Am besten bekannt sind Alkin/Vinyliden-Isomerisierungen an Re^{I} -Zentren^[70]. In einigen strukturell einfachen oxidischen Alkin-Komplexen **21a, b**, über die *Mayer* et al. in den letzten Jahren berichteten, liegt dreiwertiges Rhenium vor (Schema 7)^[28, 71, 72]. Die Zuordnung von Oxidationsstufen ist natürlich auch hier weitestgehend Formalismus, zumal die Alkine offensichtlich als 4e-Liganden fungieren. Dem gleichen Problem steht man bei der Betrachtung der Re^{II} -Komplexe $[(\text{RC}\equiv\text{CR})_4\text{Re}_2\text{O}_2]$ **21c** gegenüber (Einkristall-Röntgenstrukturanalyse für $\text{R} = \text{CH}_3$), für die es in der Chemie der Übergangsmetalle keine Präzedenzfälle gibt^[73].



Schema 7.

Aus Methyltrioxorhenium(VII) **4** sind Alkin-Komplexe reduktiv gut zugänglich ($\text{Re}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Re}^{\text{V}}$), wobei sich polymerfixiertes Triphenylphosphan als selektives Reduktionsmittel ausgezeichnet bewährt. Auf dem in Schema 8 skizzierten Weg gelangt man zu einer Reihe thermisch recht beständiger π -Alkin-Komplexe **22**^[74]. Bei **22c** und **22e** gibt



Schema 8. P^\oplus = polymergebundenes $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [74].

es aufgrund der hohen Rotationsbarrieren um die Metall-Alkin-Bindungen jeweils zwei stabile Konformere. Auch der unsubstituierte Acetylen-Ligand der Stammverbindung **22a** rotiert, zumindest auf der NMR-Zeitskala, bis 100°C nicht schnell um die Alkin-Metall-Bindung. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **22h** bestätigt die vermutete Struktur (Abb. 11), die im übrigen theoretischen Voraussagen nicht entspricht^[99]. Die zu **22** analogen Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})]$ konnten bisher nicht synthetisiert werden. So läßt sich etwa bei der Oxidation des gut charakterisierten Re^{III} -Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})]$ **33** das noch immer unbekannte Re^{V} -Derivat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2(\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})]$ nicht fassen^[64a]. Oxidation von **33** ($\text{R} = \text{Ph}$) mit Ferriciniumsalzen ergibt übersichtlich das zweikernige Kation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-O})_2(\text{Tol})_2]^\oplus$ ^[64a].

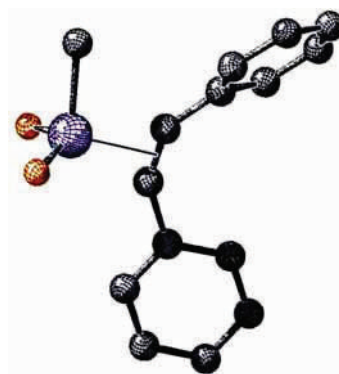
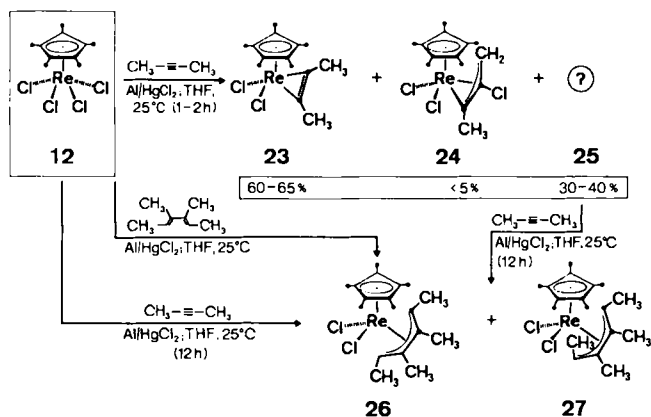


Abb. 11. Struktur von $[\text{CH}_3\text{ReO}_2(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]$ **22h** im Kristall. Die Verbindung kristallisiert aus Dichlormethan/*n*-Hexan bei -25°C in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Re-O 174.0(4) und 171.0(4), Re-CH_3 209.2(7), C-C(Ethin) 128.0(9); OReO 119.5(2) [74].

Nochmalige Desoxygenierung der Komplexe **22** ist mit weiterem polymerfixiertem Triphenylphosphan erst in siedendem Toluol möglich, liefert aber nicht die erwarteten Re^{III} -Derivate $[\text{CH}_3\text{ReO}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})_2]$, sondern die zweikernigen Re^{IV} -Komplexe $[(\mu\text{-O})\{\text{CH}_3\text{ReO}(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})\}_2]$ (Einkristall-Röntgenstrukturanalyse für $\text{R} = \text{CH}_3$)^[52].

Nach Schema 9 ist der Re^{III} -Komplex **23** (2-Butin als 4e-Ligand) durch Reduktion der Re^{V} -Schlüsselverbindung **12** rasch und in guten Ausbeuten zugänglich^[63, 75]. Was die Chemie dieser Substanz betrifft, so ist der Ersatz der Chloro-Liganden durch Alkyl- oder Oxo-Gruppen von besonderer praktischer Bedeutung^[75].

Ein Nebenprodukt der in Schema 9 skizzierten Re^{V} -Reduktion ist das Re^{V} -Vinyl/Carben-Derivat **24**, dessen unerwartete Zusammensetzung und Struktur aus Abbildung 12 links hervorgehen^[75]. Der Vinyl/Carben-Ligand, der auch als Allyliden-Ligand betrachtet werden kann, leitet sich vom C_4 -Alkin durch Verlust eines Wasserstoffatoms



Schema 9.

ab, mit dem die Wanderung eines Chloratoms vom Metall auf das Kohlenstoffatom C3 einhergeht. Die Identität der dritten isolierbaren Substanz **25** ist bisher nicht geklärt. Trotzdem erweist sich gerade sie für reduktive CC-Kupplungsprozesse als besonders wertvoll. So ergibt sie in Gegenwart von überschüssigem 2-Butin nach Schema 9 ein Gemisch zweier isomerer Re^{III} -1,3-Dien-Komplexe **26** und **27**. Der Dien-Komplex **26** kann auch reduktiv aus **12** und 3,4-Dimethyl-2,4-hexadien dargestellt werden^[76].

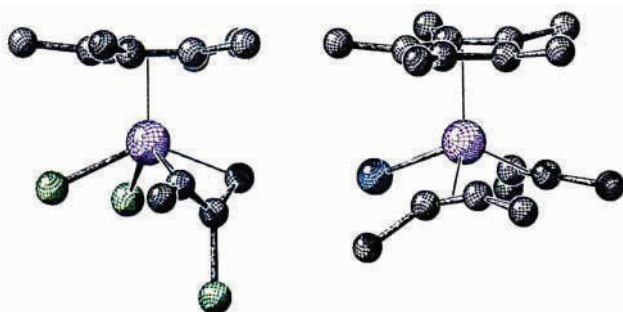
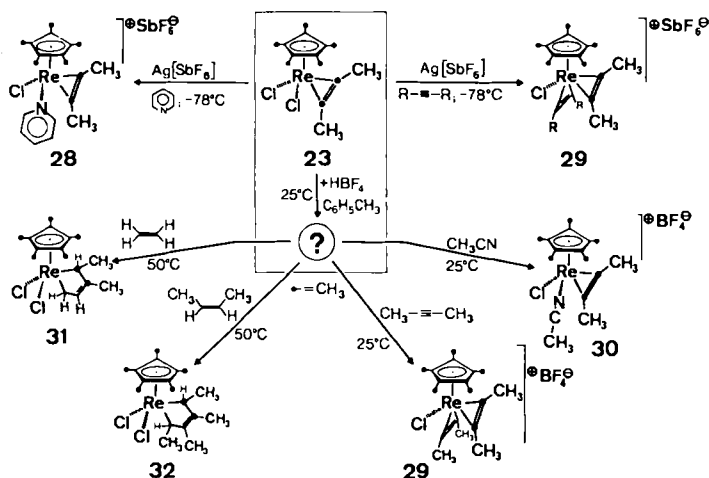


Abb. 12. Links: Struktur des Allyliden-Komplexes **24** im Kristall. – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Cl3-C2 178.8(3), Re-Cl1 239.1(1), Re-Cl2 241.9(1); Cl1,Re,Cl2 82.27(3). Rechts: Struktur des kationischen Bis(η^2 -butin)-Komplexes **29**, Br statt Cl (vgl. Schema 10), im Kristall. – Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C≡C 136(2) und 124(2) pm, Re–C 199(1)/201(1) und 198(2)/202(2) pm. Der Kristall enthält Dichlormethan (1:1).

Austausch von Chlor gegen Pyridin auf der Stufe **23** liefert den Komplex **28**; diese Reaktion ist nach Schema 10 mit Silberhexafluoroantimonat zu bewerkstelligen. Analog



Schema 10.

kann ein zweiter Alkin-Ligand am Übergangsmetall koordinieren, wenn man einen der Chloro-Liganden in Gegenwart des Alkins abstrahiert; auch hierfür eignet sich AgSbF_6 . Die so zugänglichen kationischen Bis(π -alkin)-Komplexe **29** (Abb. 12 rechts) weisen nur bei höheren Temperaturen auf der NMR-Zeitskala freie Drehbarkeit ihrer Baugruppen um die Metall-Alkin-Bindungsachse auf; die Rotationsbarrieren liegen bei 60 kJ mol⁻¹^[64b, 75].

Ein präparativ nützlicher Säurekatalyse-Effekt zeigte sich am Beispiel der π -Alkin-Komplexe des Typs **23** (d^4 - Re^{III}): CC-Kupplungsprozesse, die in Abwesenheit von Brönstedt-Säuren nicht erfolgen, verlaufen rasch, wenn **23** in Gegenwart katalytischer Mengen HBF_4 mit Ethylen oder *cis*-2-Buten umgesetzt wird. Nach dieser Verfahrensweise erhält man beispielsweise die 1,3-Dien-Komplexe **31** bzw. **32** (Abb. 13 links) in ca. 80% Ausbeute (Schema

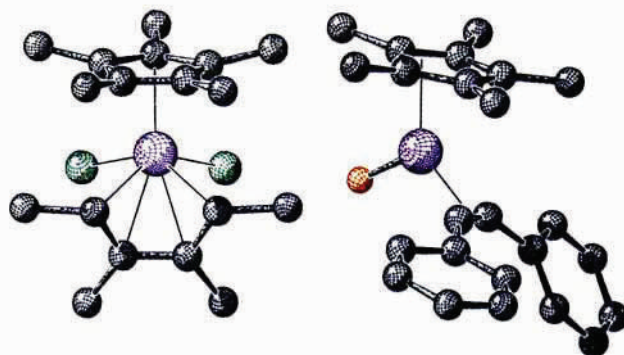
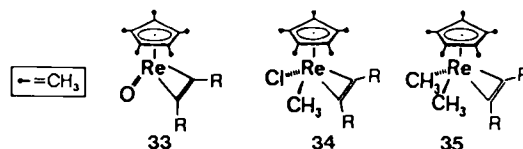


Abb. 13. Links: Struktur des 1,3-Dien-Komplexes **32** im Kristall. Rechts: Struktur des Alkin(oxo)-Komplexes $[(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]$ **33** im Kristall. – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Re–O 171.0(1), C≡C 130.0(2), Re–C(Alkin) 203.0(1), 203.6(1); C(C₆H₅)–C–C 142.2(2) und 145.6(2).

10)^[76]. Mit stöchiometrischen Mengen Tetrafluoroborsäure läßt sich in Gegenwart von Acetonitril eine schnelle Chlorid-Substitution nach Schema 10 unter Bildung des (chiralen) ionischen Komplexes **30** bewerkstelligen^[76].

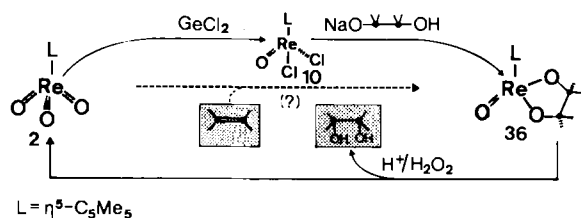
Die präparativen Vorzüge von Alkin-Komplexen des Rheniums in mittleren Oxidationsstufen gehen beispielhaft aus der glatten Hydrolyse von Komplexen wie **23** hervor (auch Br und I statt Cl; R = Alkyl, Aryl), die neuartige Oxo(alkin)-Derivate **33** ergibt (**33**, R = Ph, siehe Abb. 13 rechts)^[63]. Auch schrittweise Methylierung zu **34** und **35** ist möglich^[63].



2.8. Auf der Suche nach Organorheniumoxiden, die Olefine oxidieren

Die Furan-Bildung aus Rhena(v)-pyranen gemäß Schema 6 ist eine oxidative CC-Kupplung am fünfwertigen Rhenium; elementares Iod ist in dieser speziellen Re-

aktion des Oxidationsmittel^[68]. Wir haben gefunden, daß Rhenium-Sauerstoff-Bindungen redoxneutral gespalten werden, wenn man die fünfgliedrigen Metallacyklen des Typs **36** mit Brönstedt-Säuren wie HBF_4 nach Schema 11 behandelt^[77].

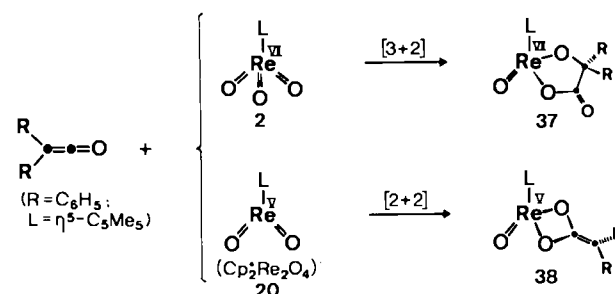


Schema 11.

Die Metallacyklen **36** können als *O,O*-Glykolat-Komplexe angesehen werden, wie man sie auch als Zwischenstufen der durch Osmiumtetraoxid katalysierten *cis*-Hydroxylierung von Olefinen zu 1,2-Glykolen nach *Sharpless* formuliert^[21a, 78]. Osmiumtetraoxid ist zwar extrem toxisch, doch mangelt es bisher an einem ebenbürtigen Ersatz. Dieser Umstand rührt sicherlich nicht von einer Einzigartigkeit des Osmiumtetraoxids her, sondern ist vermutlich eine Konsequenz unserer mangelnden Kenntnis der Kohlenwasserstoffchemie an hochoxidierten Übergangsmetallen. Es mag wohl sein, daß andere Metalle in ihrer Oxidationskraft Os^{VIII} unterlegen sind, doch erscheint eine „Durchstimmung“ in Richtung auf passende Redoxpotentiale und Intermediate über das Maßschneidern der Hilfsliganden durchaus möglich, wenn man mehr über die Organometallchemie der hohen Oxidationsstufen Bescheid weiß. In diesem wichtigen Bereich der metallkatalysierten Oxidationschemie stehen wir vermutlich am Beginn einer Entwicklung, die sich in ähnlicher Weise bei der Bearbeitung der niedervalenten Koordinationsverbindungen im Kontext von Katalyseprozessen wie der Hydroformylierung, der Olefin-Hydrierung usw. vor einigen Jahren ereignet hat. Anstelle der „weichen“ Phosphan-Liganden, die man für die letztgenannten Prozesse benötigt, um die Katalysatoren wach zu halten, sind es jetzt die „harten“ Oxo-, Alkoxy- und Imido-Liganden, mit deren Hilfe schrittweise Verbesserungen der Oxidationseigenschaften höhervalenter Übergangsmetalle in Aussicht stehen.

Aus diesem Grund haben wir eine Reihe von Re^{V} -Glykolat-Komplexen sowie ihre *O,N*-, *O,S*- und *S,S*-Analoge synthetisiert^[77, 79]. Diese sind in der Regel thermisch ziemlich robust, oberhalb der Schmelzpunkte findet aber ein *selektiver* Bruch ihrer Heteroatom-Kohlenstoff-Bindungen statt. Im Falle der Glykolat-Komplexe isoliert man quantitativ die entsprechenden Olefine. In Gegenwart von Mineralsäuren und Wasserstoffperoxid werden hingegen die Metall-Sauerstoff-Bindungen gespalten, wobei die freien Glykole und das Rhenium(VII)-oxid **2** als einzige Produkte auftreten (Schema 11). Das fehlende Glied zur Realisierung eines Katalysezyklus ist die direkte Cycloaddition der Olefine an das Organorhenium(VII)-oxid **2**. Weil sich aber Ketene mit aktivierten Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen leicht an [3+2]- bzw. [2+2]-Cycloadditionen unter Bildung der neuartigen Komplexe **37** bzw. **38** (Schema 12) beteiligen^[39, 42], erscheint auch die Addition nichtaktivierter Olefine (und

Alkine) möglich, wenn es gelingt, die ReO_3 -Reaktivität etwa durch Austausch des C_5Me_5 -Liganden gegen elektronenziehende Gruppen (z. B. CF_3) zu ändern. Dies ist unlängst am Beispiel einiger Derivate von Methyltrioxorhenium(VII) **4** gelungen^[50b], womit das Fragezeichen in Schema 11 prinzipiell obsolet geworden ist.



Schema 12.

Glykolat-Komplexe anderer oxidationsrelevanter Organometall-Verbindungen lassen sich ebenfalls synthetisieren, so etwa die zweikernige Verbindung **40** mit $\text{V}_2\text{O}_3\text{C}_2$ -Siebenringgeometrie (Abb. 14)^[82, 97] aus der Organovanadium(V)-Spezies **39**^[80, 81].

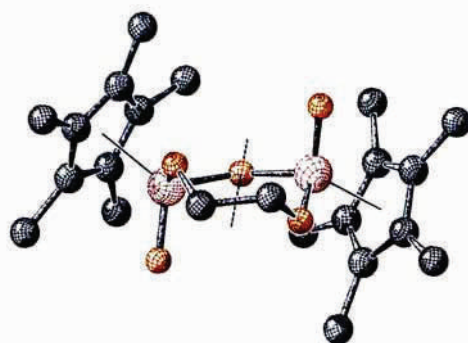
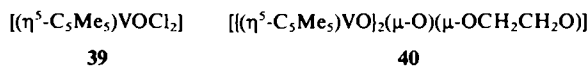


Abb. 14. Struktur der zweikernigen Organovanadium(V)-Verbindung **40** im Kristall. – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: V=O 159.8(1), V-O(Glykolat) 181.0(1), V-O(Brücke) 177.7(1); VOV' 127.0(1).

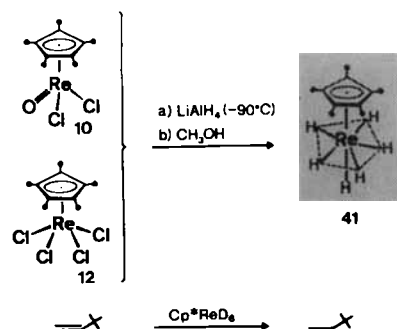
Abgesehen von ihrem Katalysepotential (z. B. für die Aminoxidation) erweisen sich die zu **38** analogen *N,O*-Metallacyklen auch als leicht zugängliche Startsubstanzen für die Synthese neuer Imido-Komplexe^[79]. Da solche Liganden isoelektronisch mit der Oxo-Gruppe sind, besteht über die Variation der Substituenten R eine weitere Möglichkeit zur Reaktionssteuerung am Metalloxid-Fragment.

Anstelle von Glykolat-Liganden lassen sich andere Anion-Chelate an fünfwertiges Rhenium fixieren. Treffende Beispiele sind die Carbonato- und Sulfato-Komplexe **15b** bzw. **15c** (Abb. 7)^[83]. Rheniumfixierte Oxometallate der Übergangsmetalle (z. B. $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$) bieten sich als Modelle für die Funktionsweise von Organometall-Katalysatoren an Metalloxid-Oberflächen an und werden deshalb mit hoher Priorität untersucht^[84].

2.9. Neue Polyhydride des Rheniums

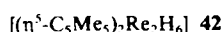
Trotz der Einzigartigkeit der beiden Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3]$ **2** und $[\text{CH}_3\text{ReO}_3]$ **4** zeigen die vorangegangenen Ausführungen beispielhaft, daß die Chemie des Rheniums jener des Molybdäns und Wolframs viel mehr ähnelt als der eines jeden anderen Elements, vielleicht mit den Ausnahmen Osmium zur rechten und Tantal zur linken Seite^[85]. Nur mit Rhenium, Molybdän und Wolfram läßt sich die Olefinmetathese industriell akzeptabel katalysieren^[65]. Über diese Gemeinsamkeit hinaus gibt es zahlreiche Analogverbindungen, und der Leser sei nur an die Metall-Metall-Mehrfachbindungssysteme erinnert, die einen großen, attraktiven Teil der Chemie dieser Elemente ausmachen^[5].

Darüber hinaus verträgt sich Rhenium ebenso wie Molybdän und Wolfram mit Wasserstoff- und Hydrido-Liganden (H_2 bzw. H) über den gesamten Oxidationsstufenbereich^[86]. Es sei nur an das berühmte Schulbeispiel Nona-hydridorhenat(vii) $[\text{ReH}_9]^{2-}$ erinnert^[87]. Rheniumständige Wasserstoffatome finden wir aber auch in niedrigen Oxidationsstufen; so liegt in $[\text{HRe}(\text{CO})_5]$ und $[\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]$ Re^{I} vor^[70]. Im übrigen ist in der vielseitigen Redoxchemie von Hydridorhenium-Spezies ein großer Vorzug der Felkinschen CH -Aktivierungskatalysatoren des Typs $[\text{L}_2\text{ReH}_7]$ zu sehen ($\text{L} = \text{PR}_3$)^[88], obwohl auch diese Systeme nach weiterer Verbesserung hinsichtlich Katalyseaktivität und -selektivität verlangen^[89].



Schema 13.

Das Rhenium(vii)-hydrid **41** – luftstabil, sublimierbar, thermisch beständig bis zum Schmelzpunkt bei 192°C ! – wird in 75% Ausbeute erhalten, wenn der Re^{V} -Komplex **10** mit LiAlH_4 in Diethylether bei tiefen Temperaturen behandelt und das Zwischenprodukt mit Methanol umgesetzt wird (Schema 13)^[90]. Auch der sauerstofffreie Komplex **12** ist als Startverbindung für **41** geeignet, doch entsteht hieraus gleichzeitig der zweikernige Komplex **42**.



Die Bildungsweise der Verbindung **41** ist nicht geklärt, doch besteht Grund zur Annahme, daß die Re^{V} -Vorstufen **10/12** zunächst in ein Intermediat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReH}_4]$ übergehen, das anschließend oxidativ H_2 (aus $\text{LiAlH}_4/\text{CH}_3\text{OH}$) addiert. **41** hat bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala eine fluktuierende pentagonal-bipyramidale Struktur, die unterhalb -60°C eingefroren ist. Ein Hinweis auf Hydriereigenschaften von **41** ist die Bildung

von Neohexan aus Neohexen; wird dabei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReD}_6]$ verwendet, lassen sich in GC/MS-Experimenten mehrere Neohexan-Isotopomere beobachten (Schema 13 unten)^[58a].

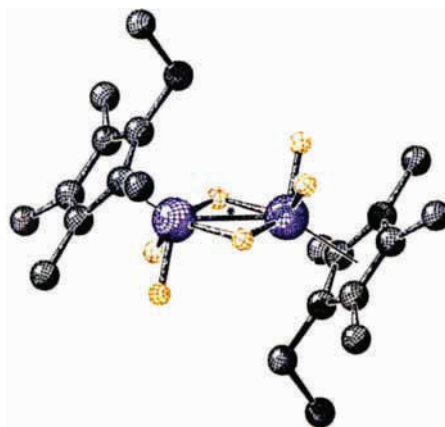
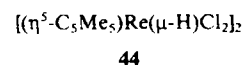
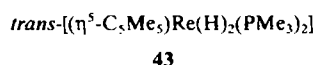


Abb. 15. Struktur des Organorhenium(IV)-Komplexes Bis[(μ -hydrido)dihydrido(η^5 -ethyltetramethylcyclopentadienyl)rhenium($\text{Re}=\text{Re}$)] **42'** im Kristall bei -160°C . – Re-Re' -Abstand: 245.2(1) pm (Dreifachbindung).

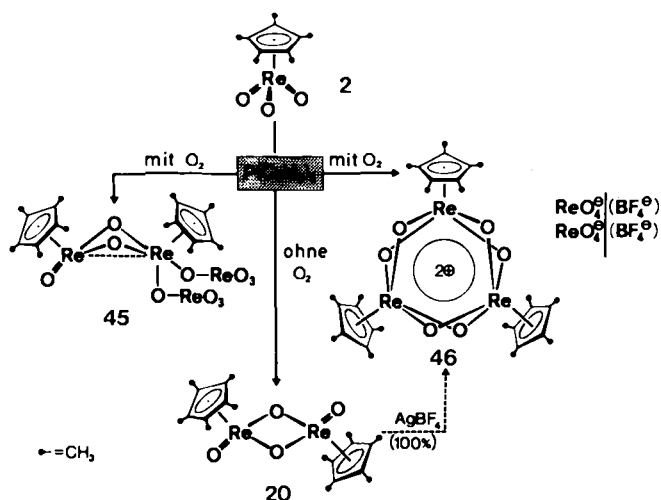
Sowohl thermisch ($>200^\circ\text{C}$) als auch lichtinduziert (0°C) verliert **41** unter Bildung des roten, luftstabilen, zweikernigen Rhenium(IV)-hydrids **42** die äquivalente Menge Wasserstoff. Nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (-100°C) weist **42'** (C_5EtMe_4 statt C_5Me_5) zwei endständige und zwei verbrückende Hydrido-Liganden an jedem Rheniumatom auf (Abb. 15)^[91]. Führt man die Photolyse von **41** allerdings in Gegenwart von Trimethylphosphan aus, so erhält man den Komplex **43**, während Umsetzung mit heißem Tetrachlorkohlenstoff glatt den Chloro-Komplex **44** in einer radikalischen Dunkelreaktion ergibt^[92].



2.10. Wie nützlich ist der Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand wirklich?

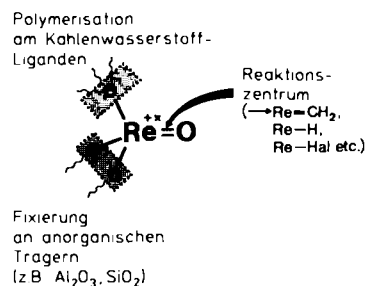
Glücklicherweise war der π -gebundene Pentamethylcyclopentadienyl-Ligand am Metallzentrum erhalten geblieben, als *Serrano* in Frankfurt die Schlüsselverbindung **2** durch lichtinduzierte Oxidation der Carbonyl-Vorstufe **1** zum ersten Mal per Zufall in die Hände bekam^[30]. Ausgezeichnete Löslichkeit der Verbindung **2** und praktisch aller Derivate in den üblichen organischen Lösungsmitteln versetzte uns in die Lage, die Organorhenium-Chemie der hohen Oxidationsstufen rasch voranzutreiben, insbesondere nachdem wir gefunden hatten, daß die meisten Komplexe dieses Typs durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie an silanisiertem Kieselgel gereinigt werden können. Dem sterisch anspruchsvollen aromatischen Liganden verdankt man übersichtliche, an der ReO_3 -Partialstruktur ablaufende Folgereaktionen; in manchen läßt sich die Abspaltung dieses Liganden nicht vermeiden. Zwar erhält man durch partielle Desoxygenierung mit polymergebundenem^[74] Triphenylphosphan nebenproduktfrei den präparativ nützlichen Re^{V} -Komplex **20** (siehe Schema 14, aber auch Abschnitt 2.7), aber nur bei rigorosem Ausschluß von

Sauerstoff^[34]. Andernfalls kommt auch die Eliminierung von Cp* zum Zug, und die isolierten Produkte enthalten Perrhenat-Liganden oder -Ionen. Beispiele hierfür bieten die strukturell chemisch charakterisierten Komplexverbindungen **45** und **46** (Schema 14)^[93]. Obwohl mechanistisch



Schema 14. In **45** liegt die Kombination $\text{Re}^{\text{V}}/\text{Re}^{\text{VII}}$ vor, in **46** $\text{Re}^{+\text{S.66}}/\text{Re}^{\text{VII}}$; **20** ist ein $\text{Re}^{\text{V}}/\text{Re}^{\text{V}}$ -Komplex.

noch ungeklärt, so zeigt sich hieran doch, daß Luftsauerstoff an der Abspaltung des Kohlenwasserstoff-Liganden durchaus beteiligt sein kann, so daß die Aufgabe bestand, diesen durch stabiler gebundene Gruppen zu ersetzen. Andernfalls wäre der Einsatz dieser Verbindungsklasse in Katalysereaktionen gefährdet. Die Synthese von Methyltrioxorhenium(VII) **4**^[94] aus Re_2O_7 und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ sollte der Verbindungsklasse einen festen Platz in der Katalyseforschung sichern^[47]. In diesem Zusammenhang kann daran gedacht werden, den Alkyl-Liganden zu funktionalisieren, damit Polymere hergestellt werden können, die voneinander isolierte Metalloxidfragmente MO_x tragen. Modells-substanzen für oberflächenverankerte Katalysatoren könnten über eine *O,O*-Chelatisierung erreichbar sein (Schema 15).

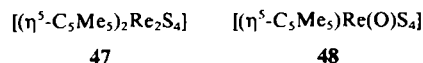


Schema 15.

2.11. Schwefel und Selen statt Sauerstoff

Verbindungen der höheren Homologen des Sauerstoffs – Schwefel und insbesondere Selen – sind in der organischen Synthese sowie für medizinische Anwendungen von großem Interesse^[95]. Deshalb sind die bisher unbekannten Schwefel- und Selen-Analoga von **2** und **4** attraktive Zielkomplexe. Aus zwei Beobachtungen kann zumindest prin-

zipiell die Ersetzbarkeit von Sauerstoff durch Schwefel gefolgert werden: a) Behandlung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{OCl})_2]$ **10** mit Bis(trimethylsilyl)sulfid liefert den sauerstofffreien Komplex **47** neben weiteren Organorheniumsulfiden, von denen sich das Hauptprodukt **47** bisher nicht sauber ab-



trennen ließ^[96]. b) Vier Schwefelatome werden von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5]$ auf dieselbe Organorhenium(V)-Verbindung **10** übertragen, wobei der luftstabile einkernige Komplex **48** entsteht ($\geq 90\%$ Ausbeute), der ein fünfgliedriges ReS_4 -Ringsystem hat (Abb. 16)^[97].

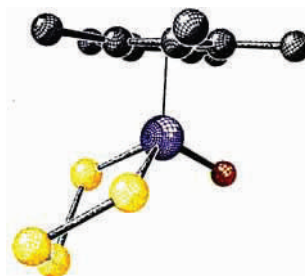
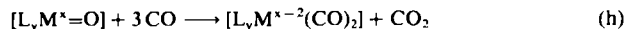


Abb. 16. Struktur des ReS_4 -Metallacyclus **48** im Kristall. – Ausgewählte Bindungslängen [pm]: Re-O 171.8(3), Re-S 226.4(1) und 224.4(2).

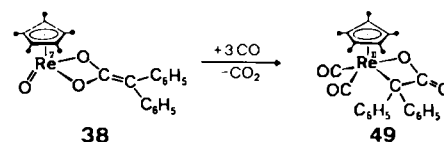
Infolge der höheren Kettenbildungs- und Cyclisierungstendenz von Schwefel und Selen ist die Komplexchemie dieser Elemente im gegenwärtigen Stadium weniger voraussagbar als jene des Sauerstoffs, doch birgt gerade diese Situation eine Herausforderung für geschickte Experimentatoren.

2.12. Zurück zum einwertigen Rhenium – ein Spiel mit Oxidationsstufen

Kehren wir zum einwertigen Rhenium zurück. In Umkehrung seiner Bildungsweise läßt sich $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3]$ **2** durch Kohlenmonoxid unter erhöhtem Druck oder durch das oxophile Carbonylierungsreagens $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CO})_2]$ bei Normaldruck reduzieren^[36]. Ist im Organorhenium-Komplex nur eine endständige Oxo-Gruppe vorhanden, so erfolgen solche Carbonylierungsprozesse im allgemeinen nach Gleichung (h).



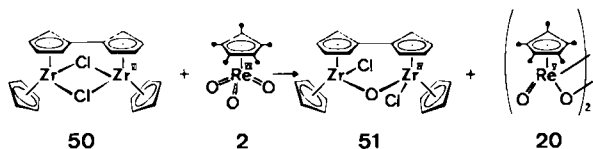
Typischerweise wird der Re^{V} -Chelat-Komplex **38** unter Isomerisierung des zweizähligen *O,C*-Liganden gemäß Schema 16 zum strukturell chemisch charakterisierten Re^{III} -Komplex **49** reduziert^[44].



Schema 16.

Übersichtliche Redoxprozesse lassen sich auch durch den stark reduzierend wirkenden Zirkonium(III)-Komplex **50** einleiten, wenn man diesen etwa mit dem Organorhenium(VII)-oxid **2** umsetzt. Ein ursprünglich angestrebtes

Rhenium/Zirkoniumoxid ließ sich nicht erhalten; vielmehr isoliert man nach Schema 17 die homonuclearen Redoxprodukte **20** (Re^{V}) und **51** (Zr^{IV} ; Einkristall-Röntgenstrukturanalyse)^[46]. Beim Studium reversibler Redoxprozesse dieser Art stehen wir erst am Anfang.



Schema 17.

3. Reine Spekulation?

Nachdem wir gelernt haben, daß sich π -gebundene Kohlenwasserstoff-Liganden selbst mit den höchsten Metall-Oxidationsstufen vertragen, darf man auch über weitere Möglichkeiten dieser Verbindungsklasse spekulieren. Läßt uns das isovalenzelektronische Prinzip nicht im Stich, dann müßte sich Benzol (oder Hexamethylbenzol) an das WO_3 -Fragment koordinieren lassen und den (stabilen?) Komplex **A** ergeben. Man darf auch nicht überrascht sein, wenn sich Cyclobutadien eines Tages im Osmium-Komplex **B** wiederfindet (Abb. 17). Wenigstens in diesen bei-

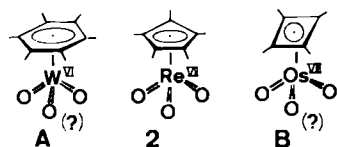


Abb. 17. Organometalloxide, die mit 2 isovalenzelektronisch sind. Die Wolfram- und Osmium-Verbindungen sind bisher unbekannt.

den Verbindungen sind weitere Voraussetzungen für thermische Stabilität erfüllt: Die Metalle gehören zur dritten Reihe der Übergangsmetalle, die in hohen Oxidationsstufen allgemein stabilere, d.h. weniger stark oxidierend wirkende Verbindungen bilden als ihre „leichten Brüder“. Zum anderen sind hier die Koordinationszahlen zur Vermeidung kinetischer Labilität hoch genug, so daß es weniger wahrscheinlich zu Aggregation unter Bildung dimerer oder oligomerer Derivate kommt. Aus diesem Grund ist die von russischen Autoren^[98a] angekündigte Organovanadium(v)-Verbindung „ $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{VO}_2]$ “ in Wirklichkeit trimer, wie eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse am Beispiel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{V}_3\text{O}_6]$ gezeigt hat^[98b].

4. π -Acceptor- und π -Donor-Liganden: Stabilitätsargumente aus der Molekülorbital-Theorie

Bursten et al. haben sich mit der grundsätzlichen Frage befaßt, ob sich d-Elektronenbilanz und Stabilität von Komplexverbindungen mit „piano-stool“-Geometrie korrelieren lassen^[99]. Für die strukturechemisch analogen Verbindungen **C** und **D** (idealisierte C_s -Symmetrie) ergaben Fenske-Hall-Rechnungen die folgenden Resultate (Abb. 18):

1) Im Falle des Nitrosylwolfram(II)-Komplexes **C** werden zwei der metallzentrierten 5d-Orbitale als Ergebnis einer

Wechselwirkung ($4a'$ und $3a''$) mit dem sehr starken π -Acceptor-Liganden Stickstoffmonoxid signifikant stabilisiert. Das $5a'$ -Orbital bleibt nichtbindend, weil die Methyl-Liganden im vorliegenden Fall nur als σ -Donoren fungieren. Die Aufspaltung des „ t_{2g} “-Orbitalsatzes beträgt nach diesen Rechnungen 2.23 eV.

2) Ein gänzlich anderes Bild resultiert für den Oxorhenium(v)-Komplex **D**. Da ein einzelnes Sauerstoffatom (Oxo-Ligand) ein überaus guter π -Donor ist (und zusätzlich ein guter σ -Donor), tritt er mit den metallzentrierten 5d-Orbitalen in Wechselwirkung und destabilisiert dadurch zwei Energieniveaus um 2.36 eV ($4a''$ und $6a'$). Das nichtbindende $5a'$ -Orbital nimmt dann wegen der d^2 -Konfiguration des Metalls HOMO-Charakter an.

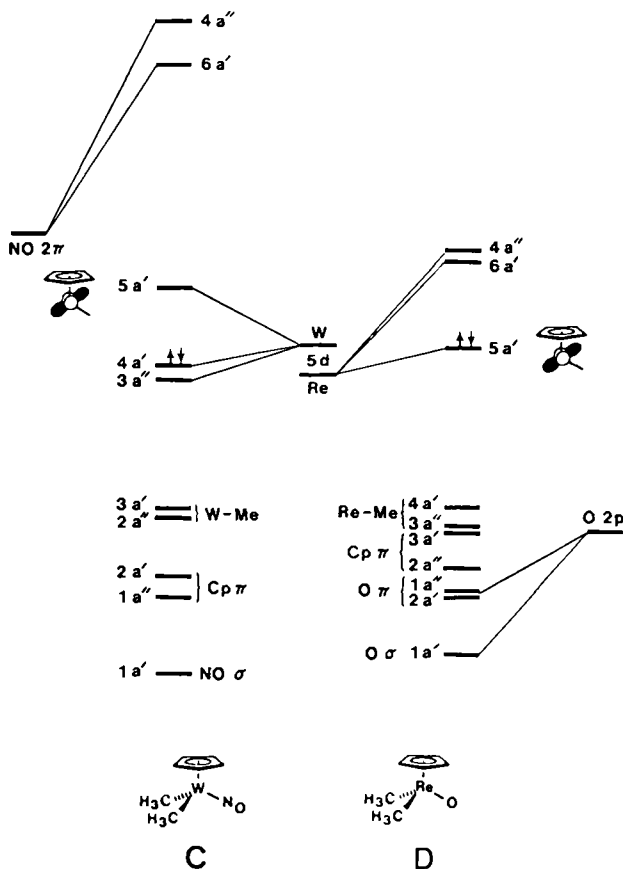


Abb. 18. Vereinfachte Molekülorbital-Diagramme der d^4 -Wolfram(II)- und d^2 -Rhenium(V)-Komplexe **C** bzw. **D** [99]. Das Neopentyl-Derivat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{NO})[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2]$ vom Typ **C** ist eine bekannte, stabile Verbindung (P. L. Legzdins, S. J. Rettig, L. Sanchez, B. E. Bursten, M. G. Gatter, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1411). Das ringsubstituierte Derivat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{CH}_3)_2]$ und eine Reihe höherer Alkyl-Homologe sind strukturechemisch charakterisiert [34].

Bursten et al. gelangen zur Schlußfolgerung, daß der 16e-Komplex **C** ($d^4\text{-W}^{\text{II}}$) seine Stabilität dem nichtbindenden $5a'$ -Orbital verdankt, welches durch den starken π -Acceptor-Liganden Stickstoffmonoxid erzeugt wird. Die Edelgasregel muß im Falle von Organometall-Komplexen in hohen Metall-Oxidationsstufen wie bei **D** ($d^2\text{-Re}^{\text{V}}$) nicht mehr berücksichtigt werden, weil die d-Orbitalniveaus generell durch π -Donor-Liganden, z.B. die Oxo-Gruppe, destabilisiert werden und daher ohnehin unbesetzt bleiben. Der gesamte t_{2g} -artige Orbitalsatz schließlich wird destabilisiert, wenn das Metallatom von mindestens zwei Oxo-Liganden umgeben ist. Für die meisten bekannten

Verbindungen des Typs $[L_xMO_y]$ ($y \geq 2$) trifft tatsächlich eine d^0 -Konfiguration zu, doch sind die von uns neuerdings erhaltenen Verbindungen **22** (Abschnitt 2.7) offensichtlich Ausnahmen. Molekülorbital-Rechnungen für andere katalyserelevante Übergangsmetalloxide sind schon früher von Goddard et al. und Yamaguchi et al. ausgeführt worden^[100].

5. Gerade am Anfang

Eine Zufallsentdeckung ist kein Verdienst. Es kommt aber darauf an, die möglichen Konsequenzen zu erkennen. Gewiß hat die Metallorganische Chemie oxidische Komplexverbindungen gesehen, seit man im Laboratorium von E. O. Fischer das „Würfeloxid“ $[(\eta^5-C_5H_5)_4Cr_4O_4]$ im Jahre 1960 erstmals in Händen hatte^[53a], ohne seine Struktur zu kennen^[53b]. Mit den Schlüsselverbindungen **2** und **4** wurden nun systematische Untersuchungen in diesem zukunftssträchtigen Forschungsgebiet begonnen. Wir stehen hier erst am Anfang, indem wir beispielsweise so einfache wie nützliche Reaktionen zwischen Dirheniumheptaoxid **3** und Tetramethylstannan kennenlernen. Eines der wichtigsten Kurzzeitziele ist die Klärung der Beziehungen zwischen der Metall-Redoxchemie und der Reaktivität der Liganden. Jedes präparative Abenteuer in diesem Gebiet sollte auf neue stöchiometrische und katalytische Kohlenwasserstoff-Reaktionen oder auf die Verbesserung bekannter Prozesse ausgerichtet sein. Rhenium ist sicherlich ein idealer Fall zur Demonstration der Tatsache, daß sowohl niedrige als auch hohe Oxidationsstufen mit guten π -Acceptor- bzw. π -Donor-Liganden zu stabilen Verbindungen führen.

Weitere Ziele bestehen in der Korrelation leicht erhältlicher ^{17}O -NMR-Daten^[101] sowie elektrochemischer Daten mit Redoxprozessen an strukturell definierten Metalloxid-Partialstrukturen. Reduktions-^[102] und Oxidationsprozesse^[103] von großer praktischer Bedeutung sollten dann besser verstanden und optimiert werden können. Gezielte Anstrengungen müssen unternommen werden, um einfach aussehende, nützliche Reaktionen von Metalloxid-Strukturen aufzuklären^[104]. Der Weg ist auch bereitet für die Verankerung metallorganischer Oxide an Oberflächen mit dem Ziel, ein tieferes Verständnis der Konsequenzen von Metalloxid-Oberflächeneffekten in katalytischen Reaktionen zu erreichen^[105]. Bis heute ist kaum etwas bekannt über diese wichtige Frage; das, was man weiß, wirkt aus Mangel an geeigneten Modellspezies eher verwirrend^[105, 106]. Auch die Isomeriemöglichkeit zwischen Dioxo- und Peroxo-Systemen $M(O)_2$ bzw. $M(O_2)$ ^[107] ist hier von grundsätzlicher Bedeutung.

Dieser Aufsatz sowie frühere Darstellungen^[34, 35, 108, 109] mögen davon überzeugen, daß Organometalloxide mit klassischen, rein „anorganischen Oxiden“ viel gemeinsam haben und daß sich diese beiden Gebiete chemischer Grundlagenforschung in naher Zukunft gegenseitig befruchten sollten. Schon überflüssig zu sagen, daß auch bioanorganische Probleme in der Organometallchemie der hohen Oxidationsstufen zu Hause sind^[110, 111].

Ich danke allen Mitarbeitern, die sich an Planung und Durchführung der Chemie mit Organometalloxiden begeistert beteiligten: Dr. Tomas Cuenca, Josef K. Felixberger,

Dr. Martina Flöel, Dr. Peter Härter, Karin A. Jung, Dr. Heinz-Josef Kneuper, Josef Kuchler, Dr. Ulrich Küsthardt, Jürgen Kulpe, Monika Ladwig, Dieter Marz, Dr. Babil Menjon, Dr. Jun Okuda, Dr. Rocco A. Paciello, Dr. Adolf Schäfer, Prof. Dr. Ricardo Serrano, Helmut Theiler, Werner Thiel, Dr. Erdmuthe Voss, Werner Wagner und Georg Weichselbaumer. Die in unserem Laboratorium durch Dr. E. Herdtweck und Paulo Kiprof fachmännisch betriebene Strukturchemie sei besonders hervorgehoben. Großzügige Unterstützung gewährten die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), der Fonds der Chemischen Industrie, das Bundesministerium für Forschung und Technologie, die Firmen Hoechst, Degussa, Hüls, BASF und Ruhrchemie sowie die Alexander-von-Humboldt-Stiftung, die Mercksche Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e.V., das spanische Erziehungsministerium und der Deutsche Akademische Austauschdienst; hierfür sei herzlich gedankt. Frau Juliane Geisler danke ich für das Tippen dieses Aufsatzes, Herrn Erich Krebs (Karben-Petterweil) für das Zeichnen der Formelbilder. Ich danke auch den Kollegen Didier Astruc (Université de Bordeaux I) und Igor Tkatchenko (C.N.R.S. Toulouse), bei denen ich Gast während der Abfassung dieses Fortschrittsberichtes war. Von besonderem Nutzen waren die Diskussionen mit Professor Jean-Marie Basset (C.N.R.S. Lyon-Villeurbanne) während seines Aufenthalts als Humboldt-Preisträger in unserem Institut. Ein Dank auch an Freya und unsere fünf Kinder für ihre abermalige Geduld.

Eingegangen am 15. Dezember 1987 [A 691]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

- [1] 14000 metallorganische Verbindungen werden zitiert in J. Buckingham (Hrsg.): *Dictionary of Organometallic Chemistry*, Chapman and Hall, London 1985; das umfangreichste Handbuch der Metallorganischen Chemie (neun Bände, 8750 Seiten): G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1984.
- [2] Neuere Lehrbücher der Metallorganischen Chemie: a) A. Yamamoto: *Organotransition Metal Chemistry - Fundamental Concepts and Applications*, Wiley, New York 1986; b) C. Eischenbroich, A. Salzer: *Organometallchemie*, 2. Aufl., Teubner-Verlag, Stuttgart 1988; c) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2. Aufl., University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987; d) J. S. Thayer: *Organometallic Chemistry*, VCH Publishers, New York 1988; e) R. H. Crabtree: *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, Chichester, England 1988.
- [3] Eine kritische Auseinandersetzung mit dem Stand und den künftigen Aufgaben der Metallorganischen Chemie findet sich bei: a) G. W. Parshall, *Organometallics* **6** (1987) 687; b) W. A. Herrmann, *Kontakie (Darmstadt)* 1988, Nr. 1, S. 3.
- [4] a) F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science* **145** (1964) 1305; b) F. A. Cotton, *J. Chem. Educ.* **60** (1983) 713.
- [5] Monographien und Fortschrittsberichte über Metall-Metall-Bindungen: a) F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982; b) M. H. Chisholm (Hrsg.): *Reactivity of Metal-Metal Bonds (ACS Symp. Ser. 155)*, American Chemical Society, Washington D.C., USA 1981; c) M. H. Chisholm, I. P. Rothwell, *Prog. Inorg. Chem.* **29** (1982) 1; d) M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* **98** (1986) 21; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 21; e) Hauptgruppen-elemente als mehrfachgebundene Liganden in Organometall-Verbindungen: W. A. Herrmann, *ibid.* **98** (1986) 57 bzw. **25** (1986) 56.
- [6] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **76** (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 580; *Chem. Ber.* **100** (1967) 2445.
- [7] Monographien und Fortschrittsberichte über Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen: a) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **86** (1974) 651 (Nobel-Vortrag); *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 1; b) J. E. Hahn, *Prog. Inorg. Chem.* **31** (1984) 205; c) U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreissl: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [8] a) Vgl. die klassische Originalpublikation über die katalytische Wirkung von Rhodium-Komplexen in Olefin-Reaktionen: J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1711; b) Zusammenfassung: B. R. James, *Adv. Organomet. Chem.* **17** (1979) 319; c) asymmetrische Hydrierung: J. Halpern, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983)

- 99; d) mechanistische Aspekte: J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* 50 (1981) 11.
- [9] Das Butadien/Ethylen-Kupplungsverfahren der Firma DuPont hatte einige Jahre zuvor die Bedeutung des Rhodiums in industriellen Katalyseprozessen verdeutlicht: a) T. Alderson, US-Pat. 3013066 (1961); *Chem. Abstr.* 57 (1962) 11016h; siehe: T. Alderson, R. V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 5638; b) Zusammenfassung: A. C. L. Su, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 269.
- [10] a) G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 349; b) P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel, Vol. 1 and 2*, Academic Press, New York 1975; c) G. Wilke, *Angew. Chem.* 100 (1988) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 185.
- [11] a) „Metallorganische Mischkatalysatoren“: K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* 67 (1955) 541; b) K. Ziegler, *ibid.* 76 (1964) 545 (Nobel-Vortrag); *Adv. Organomet. Chem.* 6 (1968) 1; c) G. Natta, *Angew. Chem.* 68 (1956) 393; d) G. Natta, *ibid.* 76 (1964) 553 (Nobel-Vortrag); e) A. Clark, *Catal. Rev.* 3 (1969) 145 (Phillips-Katalysatoren); f) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 99.
- [12] a) J. Smidt, W. Hafner, J. Sedlmeier, R. Jira, R. Rüttinger, DBP 1049845 (6. August 1959); b) W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* 71 (1959) 176; J. Smidt, R. Jira, W. Blau, D. Grimm, *Hydrocarbon Process.* 1976, Nr. 3, S. 97; c) Zusammenfassung: A. Aguiló, *Adv. Organomet. Chem.* 5 (1967) 321; d) R. Jira, R. J. Laib, H. M. Bolt in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A1, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985, S. 31 ff.
- [13] a) W. Reppe: *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxids*, Springer, Berlin 1949; b) aktuelle Anwendungen und Entwicklungen: K. P. C. Vollhardt, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 1819; *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 539.
- [14] Industrielle Bedeutung der Übergangsmetalle in der Homogenkatalyse: a) G. W. Parshall, R. E. Putcher, *J. Chem. Educ.* 63 (1986) 189; b) G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York 1980.
- [15] Für weitere Beispiele vgl. W. A. Herrmann, *Comments Inorg. Chem.* 7 (1988) 73; *Chem. Unserer Zeit* 22 (1988) 113.
- [16] Historische Entwicklung der Metallorganischen Chemie: a) J. S. Thayer, *Adv. Organomet. Chem.* 13 (1975) 1; b) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 319.
- [17] Monographien: a) E.-I. Negishi: *Organometallics in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1980; b) S. G. Davies: *Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1982; c) F. R. Hartley, S. Patai: *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond, Vol. 1-4*, Wiley, New York 1981-1986. - Neuere Einzelleistungen wurden auf den internationalen Symposien über *Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS)* vorgestellt; vgl. *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) Nr. 11; *ibid.* 57 (1985) Nr. 12; *ibid.* 59 (1987) Nr. 11.
- [18] Neuere Übersichtsartikel: K. H. Dötz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 587; B. M. Trost, *ibid.* 98 (1986) 1 bzw. 25 (1986) 1; J. K. Stille, *ibid.* 98 (1986) 504 bzw. 25 (1986) 508; H. Yasuda, A. Nakamura, *ibid.* 99 (1987) 745 bzw. 26 (1987) 723; L. S. Hegedus, *ibid.* 100 (1988) 1147 bzw. 27 (1988) 1113.
- [19] Metall-Metall-Mehrfachbindungen finden sich auch in Verbindungen wie La_2ReO_5 und $\text{NaNb}_2\text{O}_5\text{F}_6$, die im Kristall mehrfachgebundene M_2L_4 -Baugruppen enthalten, wie sie für Komplex-Ionen wie $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ typisch sind: a) K. Waltersson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 1485; b) J. Köhler, A. Simon, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 996, zit. Lit.
- [20] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 846.
- [21] Monographien und Fortschrittsberichte über Oxidationsprozesse in Gegenwart von Metallen und Metallverbindungen: a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi: *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York 1981; b) B. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 59 (1987) 759; c) H. Mimoun in G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 6, Pergamon Press, Oxford 1987, S. 317 ff.
- [22] a) G. Cainelli, G. Cardillo: *Chromium Oxidations in Organic Chemistry*, Springer, Berlin 1984; b) W. J. Mijis, R. H. de Jonge (Hrsg.): *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds*, Plenum Press, New York 1986; c) R. H. Holm, *Chem. Rev.* 87 (1987) 1401.
- [23] Neuere Beispiele: a) E. J. Corey, E.-P. Barrette, P. A. Magriotis, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5855; b) J. Muzart, *ibid.* 24 (1983) 2185; *ibid.* 27 (1986) 3139; c) *Nouv. J. Chim.* 8 (1984) 271; d) S. Kanemoto, K. Oshima, S. Matsubara, K. Takai, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2185; e) J. Muzart, *ibid.* 28 (1987) 2131, 2133.
- [24] Weitgehend unbekannt ist die Natur der aktiven Spezies in Oxidationsreaktionen, die mit $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{tBuOOH}$ und MoO_3/HMPT durchgeführt werden. Auch Solvenseffekte sind im wesentlichen ungeklärt geblieben, vgl. H. Mimoun, I. S. de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron* 26 (1970) 37.
- [25] R. K. Grasselli, J. D. Burrington, J. F. Brazdil, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 72 (1982) 203. - Die „Aktivierung“ (Funktionalisierung) von Methan erfolgt ebenfalls an oxidischen Strukturkomponenten, vgl. H. Mimoun, *New J. Chem.* 11 (1987) 513.
- [26] Reaktionen bzw. Strukturen anorganischer Verbindungen des Rheniums: a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 1211 ff; b) A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford 1985, S. 424.
- [27] a) K. Mertis, D. H. Williamson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 607; b) K. Mertis, L. Galyer, G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* 97 (1975) C65; c) P. G. Edwards, G. Wilkinson, K. M. A. Malik, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 2467; d) PE-Spektroskopie: J. C. Green, D. R. Lloyd, L. Galyer, K. Mertis, G. Wilkinson, *ibid.* 1978, 1403.
- [28] R. Dagani, *Chem. Eng. News* 62 (1984) Nr. 30, S. 28.
- [29] W. A. Herrmann, E. Voss, M. Flöel, *J. Organomet. Chem.* 297 (1985) C5; vgl. auch Synthesevorschrift in [34b].
- [30] Originalmitteilung: W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383; vgl. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 202.
- [31] W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 55.
- [32] Struktur: E. Herdtweck, J. Okuda, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1254; vgl. [34b, c].
- [33] Diese Verbindung wurde unabhängig von uns auch von einer anderen Arbeitsgruppe erhalten: A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics* 3 (1984) 1313.
- [34] Vorangegangene Fortschrittsberichte über Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII): a) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 111; b) W. A. Herrmann, J. Okuda, *J. Mol. Catal.* 41 (1987) 109; c) W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt, J. Okuda, *Polyhedron* 6 (1987) 1165; d) W. A. Herrmann in A. de Meijere, H. tom Dieck (Hrsg.): *Organic Synthesis with Organometallic Compounds*, Springer, Berlin 1987.
- [35] Andere Organometalloxide mit Metallatomen in hohen Oxidationsstufen finden sich in [34c]. - Neuere Beispiele: a) I. Feinstein-Jaffé, D. Gibson, S. J. Lippard, R. R. Schrock, A. Spool, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6305 ($\text{R}_4\text{W}_2\text{O}_3$; R = Neopentyl; lineares W_2O_3 -Gerüst); b) A. D. Horton, R. R. Schrock, J. H. Freudenberger, *Organometallics* 6 (1987) 893 (Reaktionen von $[\text{Me}_3\text{SiOREO}_3]$); vgl. D. S. Edwards, L. V. Biondi, J. W. Ziller, M. R. Churchill, R. R. Schrock, *ibid.* 2 (1983) 1505; c) S. G. Blanco, M. P. Gomez-Sal, S. Martinez-Carreras, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1572 ($(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2\text{O}_3$); d) B. Heyn, R. Hoffmann, *Z. Chem.* 16 (1976) 195, 407 ($[\text{mes}_2\text{MoO}_2]$, mes = Mesityl); e) P. Stavropoulos, P. G. Edwards, T. Behling, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 169 ($[\text{mes}_2\text{ReO}_2]$); f) H. Arzoumanian, A. Baldy, R. Lai, J. Metzger, M.-L. Nkeng Peh, M. Pierrot, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1151; g) R. Lai, S. LeBot, A. Baldy, M. Pierrot, H. Arzoumanian, *ibid.* 1986, 1208; h) R. R. Schrock, I. A. Weinstock, A. D. Horton, A. H. Liu, M. H. Schofield, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2686; i) F. M. Su, C. Cooper, S. J. Geib, A. L. Rheingold, J. M. Mayer, *ibid.* 108 (1986) 3545.
- [36] W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn, *Angew. Chem.* 96 (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 515.
- [37] W. A. Herrmann, R. Serrano, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, B. Nuber, *Angew. Chem.* 97 (1985) 50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 50.
- [38] W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, E. Guggolz, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) 329.
- [39] W. A. Herrmann, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, T. Zahn, *Angew. Chem.* 97 (1985) 857; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 860.
- [40] W. A. Herrmann, U. Küsthardt, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) C33.
- [41] W. A. Herrmann, E. Voss, U. Küsthardt, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) C37.
- [42] U. Küsthardt, W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, T. Zahn, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* 311 (1986) 163.
- [43] W. A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [44] W. A. Herrmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* 98 (1986) 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 817.
- [45] W. A. Herrmann, U. Küsthardt, M. Flöel, J. Kulpe, E. Herdtweck, E. Voss, *J. Organomet. Chem.* 314 (1986) 151.
- [46] W. A. Herrmann, T. Cuenca, U. Küsthardt, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) C15.
- [47] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, W. Wagner, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* 100 (1988) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 394.
- [48] a) R. H. A. Bosma, G. C. N. van den Aardweg, J. C. Mol, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983) 159; b) X. Xiaoding, J. C. Mol, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 631 (Metathese ungesättigter Carbonsäuren); c) G. C.

- N. van den Aardweg, R. H. A. Bosma, J. C. Mol, *ibid.* 1983, 262 (Metathese ungesättigter C_n -Nitrile mit $n > 5$); d) nur unzureichend charakterisiert sind bisher metallorganische Verbindungen, die sich von den katalyseaktiven Systemen WCl_6/SnR_4 und $Re_2O_7/SnR_4/Al_2O_3$ ableiten, vgl. beispielsweise: 6th Int. Symp. Olefin Metathesis, Hamburg, 26–30. August 1985; siehe *J. Mol. Catal.* 36 (1986). – $[Cl_3WCH_3]$ hat man angeblich aus der Umsetzung von WCl_6 und $Sn(CH_3)_4$ erhalten, die Verbindung ist aber nicht schlüssig charakterisiert: W. Grahlert, K. Milkowski, U. Langbein, *Z. Chem.* 14 (1974) 287; K. H. Thiele, W. Grahlert, *ibid.* 9 (1969) 310; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 383 (1971) 144.
- [49] I. R. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2318.
- [50] a) J. G. Kuchler, *Diplomarbeit*, Technische Universität München 1987; b) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, E. Herdtweck, unveröffentlichte Ergebnisse 1987/88; c) W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, unveröffentlichte Ergebnisse 1987/88; d) W. A. Herrmann, M. Ladwig, unveröffentlichte Ergebnisse 1988.
- [51] a) S. Cai, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, D. A. Wierda, H.-G. Woo, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3693; Synthese von $[ReO(PMe_3)(CH_3SiMe_3)_3]$: S. Cai, D. M. Hoffman, D. Lappas, H.-G. Woo, *Organometallics* 6 (1987) 2273; b) S. Cai, D. M. Hoffman, D. A. Wierda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 313.
- [52] J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, unveröffentlichte Ergebnisse 1987/88.
- [53] $[(\eta^5-C_5H_5)_2Cr_4O_4]$: a) Erstdarstellung: E. O. Fischer, K. Ulm, H. P. Fritz, *Chem. Ber.* 93 (1960) 2167; b) verbesserte Synthese und Struktur: F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5581; *ibid.* 104 (1982) 5651.
- [54] $[(\eta^5-C_5H_5)_2V_2O_2]$: a) F. Bottomley, P. S. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 28; b) F. Bottomley, D. E. Paez, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7226; c) F. Bottomley, D. F. Drummond, D. E. Paez, P. S. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1752; d) F. Bottomley, L. Sutin, *ibid.* 1987, 1112; e) Zusammenfassung: F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* 28 (1988) 339.
- [55] $[(\eta^5-C_5H_5)_6Ti_6O_6 \cdot nCl_2]^{n+}$ ($n = 4, 2, 0$): a) J. C. Huffman, J. G. Stone, W. C. Krusell, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5829; b) A. Roth, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *ibid.* 108 (1986) 6823; c) die kürzlich publizierte Ti^{4+} -Verbindung $[(\eta^5-C_5Me_5)_4Ti_4O_6]$ weist eine Adamantan-Struktur auf: L. M. Babcock, V. W. Day, W. G. Klempner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 858.
- [56] P. Stavropoulos, P. G. Edwards, G. Wilkinson, M. Motevalli, K. M. Abdul Malik, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 2167.
- [57] Bekannt ist bisher nur das (explosive) Hexamethylwolfram, $(CH_3)_6W$: a) A. J. Shortland, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 872; b) L. Galyer, K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* 85 (1975) C37, C65.
- [58] a) W. A. Herrmann, W. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse 1987/88; b) W. A. Herrmann, D. Marz, unveröffentlichte Ergebnisse 1987/88; c) W. A. Herrmann, R. A. Paciello, unveröffentlichte Ergebnisse 1987/88.
- [59] a) 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; b) J. K. Felixberger, *Diplomarbeit*, Technische Universität München 1986.
- [60] J. Okuda, unveröffentlichte Ergebnisse 1986.
- [61] M. Flöel, E. Herdtweck, W. Wagner, J. Kulpe, P. Härter, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 787.
- [62] Alkyl(oxo)-Komplexe der Reihe $[(\eta^5-C_5Me_5)Re(=O)R_2]$ einschließlich eines Rhena(v)-cyclobutans sind auch bei Verwendung von Grignard-Reagentien erhältlich: a) H. J. R. deBoer, B. J. J. van de Heistege, M. Flöel, W. A. Herrmann, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 88; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 73; b) W. A. Herrmann, M. Flöel, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* (1988), im Druck.
- [63] W. A. Herrmann, R. A. Fischer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 329 (1987) C1.
- [64] a) W. A. Herrmann, R. A. Fischer, W. Amslinger, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; b) W. A. Herrmann, R. A. Fischer, J. K. Felixberger, R. A. Paciello, P. Kiprof, E. Herdtweck, *Z. Naturforsch. B43* (1988), im Druck.
- [65] Monographien und Fortschrittsberichte zur Olefin-Metathese: a) V. Dragutan, A. T. Balaban, M. Dimonie: *Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins*, Wiley, New York 1985; b) K. J. Ivin: *Olefin Metathesis*, Academic Press, London 1983; c) R. Streck, *Chem.-Ztg.* 99 (1975) 397 (industrielle Anwendungen); d) R. H. Grubbs in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 499ff; e) R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* 24 (1978) 1; f) T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* 16 (1977) 283; g) N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *ibid.* 17 (1979) 449; h) N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, *Angew. Chem.* 88 (1976) 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 401.
- [66] a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 98; b) *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 249; c) *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 342.
- [67] J. Kress, A. Agüero, J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* 36 (1986) 1.
- [68] E. J. M. deBoer, J. deWith, G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8271.
- [69] H. Bönemann, W. Brijoux, *New J. Chem.* 11 (1987) 549 (siehe dort Abb. 27 und Lit. [24]).
- [70] 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. 161ff.
- [71] J. M. Mayer, T. H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3878.
- [72] J. M. Mayer, D. L. Thorn, T. H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7454.
- [73] E. Valencia, B. D. Santarsiero, S. J. Geib, A. L. Rheingold, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6896; J. M. Mayer, T. H. Tulip, J. C. Calabrese, E. Valencia, *ibid.* 109 (1987) 157.
- [74] J. K. Felixberger, J. G. Kuchler, E. Herdtweck, R. A. Paciello, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 946.
- [75] W. A. Herrmann, R. A. Fischer, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1283.
- [76] W. A. Herrmann, R. A. Fischer, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* 100 (1988) Nr. 11; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 11.
- [77] 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) 462.
- [78] Zusammenfassende Darstellung der Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Osmiumtetroxid: M. Schröder, *Chem. Rev.* 80 (1980) 187.
- [79] W. A. Herrmann, D. Marz, unveröffentlichte Ergebnisse 1986/87.
- [80] W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, H.-J. Kneuper, *J. Organomet. Chem.* 319 (1987) C21.
- [81] F. Bottomley, J. Darkwa, L. Sutin, P. S. White, *Organometallics* 5 (1986) 2165.
- [82] W. A. Herrmann, E. Herdtweck, G. Weichselbaumer, *J. Organomet. Chem.* (1988), im Druck.
- [83] W. A. Herrmann, K. A. Jung, A. Schäfer, H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 464.
- [84] W. A. Herrmann, K. A. Jung, unveröffentlichte Ergebnisse 1987.
- [85] $[(\eta^5-C_5R_5)M(CH_3)_4]$ -Komplexe ($M = Ta, W, Ir$) sind ebenfalls bekannt: a) R. C. Murray, L. Blum, A. H. Lin, R. R. Schrock, *Organometallics* 4 (1985) 954; vgl. auch: J. M. Mayer, C. J. Curtis, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2651; b) S. J. Holmes, R. R. Schrock, *Organometallics* 2 (1983) 1463; c) K. Isobe, A. V. de Miguel, A. Nutton, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 929 (erster Organoiridium(v)-Komplex); d) K. Isobe, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 808; e) S. F. Pedersen, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6808; f) J. Okuda, R. C. Murray, J. C. Derwan, R. R. Schrock, *ibid.* 108 (1986) 1681.
- [86] a) E. L. Muetterties: *Transition Metal Hydrides*, Marcel Dekker, New York 1971; b) R. Bau, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 176.
- [87] S. C. Abrahams, A. P. Ginsberg, K. Knox, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 558.
- [88] a) D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, R. Holmes-Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 788; b) D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, J. Zakrzewski, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1283.
- [89] Monographien und Fortschrittsberichte über die CH-Aktivierung: a) A. E. Shilov: *The Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Dordrecht 1984; b) R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2006 (theoretische Aspekte der CH-Aktivierung); c) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 85 (1985) 245.
- [90] W. A. Herrmann, J. Okuda, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1092.
- [91] W. A. Herrmann, E. Herdtweck, unveröffentlichte Ergebnisse 1987.
- [92] W. A. Herrmann, H. Theiler, W. Wagner, E. Herdtweck, unveröffentlichte Ergebnisse 1987.
- [93] MO-Theorie von $[(\eta^5-C_5H_5)_3Re_3(\mu-O)_6]^{2+}$: a) P. Hofmann, N. Rösch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 843; b) P. Hofmann, N. Rösch, H. R. Schmidt, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4470.
- [94] Auch bei mehrstündigem Erhitzen in einem geschlossenen Rohr bei 200°C werden nur Spuren von Methan freigesetzt [58a].
- [95] Beispiele: D. Medina, 5th Int. Symp. Chem. Selenium and Tellurium, Oak Ridge, TN, USA, 24.–28. August 1987.
- [96] H. Theiler, *Diplomarbeit*, Technische Universität München 1986.
- [97] J. Kulpe, E. Herdtweck, G. Weichselbaumer, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 348 (1988) 369.
- [98] a) V. N. Latyaeva, V. V. Pereshein, A. N. Lineva, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.* 1974, 32; *Chem. Abstr.* 83 (1975) 179261z; b) F. Bottomley, L. Sutin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1112.
- [99] B. E. Bursten, R. H. Cayton, *Organometallics* 6 (1987) 2004.
- [100] a) Bindungstheorie und Reaktionen von CrO_2Cl_2 und $CrOCl_4$: A. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5114; *ibid.* 104 (1982) 448; b) ab-initio-Molekülorbital-Rechnungen für oxidische Ko-

- ordinationsverbindungen: K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fuenko in V. H. Smith, Jr. (Hrsg.): *Applied Quantum Chemistry*, Reidel, Dordrecht 1986, S. 155 ff.
- [101] H.-J. Kneuper, P. Härter, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 353.
- [102] Katalytische Photoreduktion von CO₂ zu CO durch den Komplex [Re(bpy)(CO)₂Cl]: a) J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 536; *ibid.* **1984**, 328; b) R. Ziessel in M. Aresta, G. Forti (Hrsg.): *Carbon Dioxide as a Source of Carbon. NATO ASI Series, Vol. 206*, Reidel, Dordrecht 1987, S. 113 ff.
- [103] Enantioselektive Oxidationen mit chiralen Koordinationsverbindungen: a) S. Yamada, T. Mashiko, S. Terashima, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1988; b) R. C. Michaelson, R. E. Palermo, K. B. Sharpless, *ibid.* **99** (1977) 1990.
- [104] Neuere Beispiele: a) T. Kauffmann, R. Abeln, S. Welke, D. Wingbermühle, *Angew. Chem.* **98** (1986) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 909; b) T. Kauffmann, M. Enk, W. Kaschube, E. Toliopoulos, D. Wingbermühle, *ibid.* **98** (1986) 928 bzw. **25** (1986) 910.
- [105] a) F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3850; b) W. G. Klemperer, V. V. Mainz, R.-C. Wang, W. Shum, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1968.
- [106] J. Schwartz, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 302.
- [107] J. W. Faller, Y. Ma, *Organometallics* **7** (1988) 559.
- [108] Organometall/Metalloxid-Kombinationen mit definierten Strukturen sind vergleichsweise neu; einige Höhepunkte dieser Chemie: a) C. J. Besecker, W. G. Klemperer, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6158; b) C. J. Besecker, W. G. Klemperer, *ibid.* **102** (1980) 7598; c) V. W. Day, M. F. Frederick, M. R. Thompson, W. G. Klemperer, R.-S. Liu, W. Shum, *ibid.* **103** (1981) 3597; d) V. W. Day, C. W. Earley, W. G. Klemperer, D. J. Maltbie, *ibid.* **107** (1985) 8261; e) C. J. Besecker, V. W. Day, W. G. Klemperer, M. R. Thompson, *ibid.* **106** (1984) 4125.
- [109] Seit Abfassung des vorliegenden Aufsatzes sind zahlreiche Arbeiten über Organometalloxide erschienen, von denen die folgenden exemplarisch zitiert seien: a) J. M. Huggins, D. R. Whitt, L. Lebioda, *J. Organomet. Chem.* **312** (1986) C 15; b) N. Zhang, P. A. Shapley, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 976; c) J. C. Bryan, R. E. Stenkamp, T. H. Tulip, J. M. Mayer, *ibid.* **26** (1987) 2283; d) J. C. Bryan, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7213; e) E. N. Jacobsen, M. K. Trost, R. G. Bergman, *ibid.* **108** (1986) 8092; f) D. B. Morse, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *ibid.* **110** (1988) 2646; g) K. G. Moloy, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 677; h) G. A. Vaughan, P. B. Rupert, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5538; i) J. F. Buzinkai, R. R. Schrock, *Organometallics* **6** (1987) 1447; j) P. Jernakoff, C. de Meric de Bellefon, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *ibid.* **6** (1987) 1362; k) G. Schoettel, J. Kress, J. Fischer, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 914; l) L. M. Babcock, V. W. Day, W. G. Klemperer, *ibid.* **1988**, 519; m) A. van Asselt, B. J. Burger, V. C. Gibson, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5347.
- [110] L. Y. Kuo, M. G. Kanatzidis, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7209.
- [111] Enzymrelevante Organomolybdat-Komplexe: a) G. N. Schrauzer, E. L. Moorehead, J. H. Grate, L. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4760; b) G. N. Schrauzer, L. A. Hughes, N. Strampach, *Z. Naturforsch. B* **37** (1982) 380.