

Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Umgebung der Kalium-Ionen (Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit). Der besseren Übersicht wegen wurde auf die Abbildung der Methylgruppen (C21 und C22) und des Wasserstoffatoms H21 an C2 verzichtet. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: K-C1 322.6(9), Al-C1 199.9(9), C1-C2 153(1); C1-K-C1 180.0, 86.8(2) (2x), 93.2(2) (2x), Al-C1-K 97.3(3), Al-C1-C2 117.5(7).

dem in der Literatur^[6] genannten Standardwert. Im kristallinen Methylkalium^[7] unterscheidet man zwei Werte: kurze Kontakte von im Mittel 298.5 pm, bei denen das freie Elektronenpaar des Carbanions auf die Kationen weist, und größere Abstände von 337 pm über die C-H- σ -Bindungen, die den in **2** vorliegenden Bindungsverhältnissen eher entsprechen. Kürzere Abstände zwischen Kalium und Kohlenstoff als in **2** beobachtet man auch in der aus Pulverdaten bestimmten Struktur des Kaliumtetramethylaluminats (315, 348 pm) bzw. -gallats (294, 352 pm)^[8]. Die Wasserstoffatome an dem verbrückenden C1 sind 272 bzw. 296 pm vom Kaliumatom entfernt. Eine vergleichbare Wechselwirkung zwischen Kalium und C-H- σ -Bindungen ließ sich kürzlich in dem Kalium{dichlorobis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminat} nachweisen^[9]. Die Al-C-Bindungslänge ist mit 199.9 pm gegenüber den üblicherweise für verbrückte Systeme beobachteten Werten erheblich verkürzt und liegt in dem weit streuenden Bereich der Al-C-Einfachbindungen. In Übereinstimmung mit der diskutierten K-C-Al-Brücke zeigt das IR-Spektrum für die Al-C- und C-C-Valenzschwingungen sehr breite Linien.

In dem durch die Kaliumatome und die Al₁₂-Ikosaeder aufgebauten Gerüst entstehen miteinander verbundene Kanäle, die parallel der Flächendiagonalen verlaufen und in denen das Kristalltoluol eingelagert wird. Es ist allerdings so stark fehlgeordnet, daß seine Positionen nicht vollständig aufzuklären waren. Bei einer maximalen Restelektronendichte von 0.5 eÅ⁻³ ließ sich lediglich ein Sechsringfragment festlegen und unter Restriktion der Bindungslängen verfeinern. Sein Einfluß auf R-Wert und Standardabweichung ist jedoch nur gering. Wir versuchen gegenwärtig **2** zu derivatisieren, um diese Fehlordnung zu umgehen.

2 ist an Luft überraschend beständig; es bleibt in kristalliner Form an der Atmosphäre ca. 2 h nahezu unverändert, bevor langsam eine farblose Substanz, vermutlich Al(OH)₃, auf dem Kristall aufwächst. Thermisch ist **2** unter Inertgas bis ungefähr 150 °C stabil, danach tritt rasche Zersetzung unter Aluminiumabscheidung ein.

2 entspricht in seiner Clusterstruktur und in der Valenzelektronenzahl [B₁₂H₁₂]²⁻ und befolgt wie dieses die Wade-Regeln für eine *closo*-Struktur. K₂[B₁₂H₁₂] kristallisiert in der kubischen Raumgruppe *Fm* $\bar{3}$, zeigt aber eine andere Anordnung von Anionen und Kationen mit einem durch 24 Wasserstoffatome koordinierten Kalium-Ion^[10].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. 8.5 g (48 mmol) Chlordiisobutylaluminium werden in 40 mL *n*-Hexan gelöst, mit 1.9 g (48 mmol) Kalium versetzt und 3 d bei 0 °C sowie

einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und der Rückstand mit 40 mL Toluol behandelt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens kristallisieren bei -30 °C dunkelrote Kristalle von **2**, die bei 10⁻³ Torr und Raumtemperatur getrocknet werden. Ausbeute: 62 mg (1.5% bezogen auf Al). Zers. (unter Argon) bei 150 °C. ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): δ = 2.35 (m; CH), 1.40 (d, *J*(H,H) = 6.2 Hz; CH₃), 0.60 (d, *J*(H,H) = 6.4 Hz; CH₂), ¹³C-{¹H}-NMR (62.896 MHz, C₆D₆): δ = 30.9 (CH), 28.8 (CH₃), 17.1 (CH₂); IR (Nujol; CsBr-Platten) [cm⁻¹]: $\tilde{\nu}$ = 1330 (s), 1315 (s, δ CH₃), 1250 (w), 1210 (m), 1165 (s, br., ν CH₃), 1070 (w), 1045 (w), 1020 (s ν (as)CC), 950 (m), 920 (m), 840 (m), 820 (s, br.), 780 (sh, ν (s)CC), 730 (s), 700(s), 670 (s, br.), 610 (s, br. ν AlC), 560 (w), 490 (w), 470 (m), 440 (m), 400 (m), 375 (m δ CC, δ AlC (ν AlAl?)). Die Aufnahme eines Raman-Spektrums gelang nicht.

Eingegangen am 10. September 1990 [Z 4173]

CAS-Registry-Nummern:

2, 131513-79-6; *i*Bu₂AlCl, 1779-25-5.

- [1] H. Hoberg, S. Krause, *Angew. Chem.* 88 (1976) 760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 694.
- [2] M. A. Miller, E. P. Schram, *Organometallics* 4 (1985) 1362.
- [3] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1113.
- [4] Kristallstrukturanalyse: Diffraktometer CAD 4; MoK α -Strahlung; Graphitmonochromator; *T* = -65 °C; Programme VAXSDP und SHELXTL; kubisch; Raumgruppe *Fd* $\bar{3}$; *a* = 2639.3(7) pm; *V* = 18385 Å³; *Z* = 8; μ = 2.4 \times 10² m⁻¹; Kristallabmessungen 0.6 \times 0.5 \times 0.5 mm; θ -2 θ -Scan; 591 unabhängige Reflexe > 4 σ (*F*); 74 verfeinerte Parameter; H-Atome als starre Gruppe mit idealen Abständen und Winkeln und gemeinsamen *U*-Werten, übrige Atome anisotrop; Hochwinkelverfeinerung; fehlgeordnetes Toluol: C-Atome mit Bindungslängenrestriktion unter Zugrundelegung eines idealen Modells und konstantem *U* verfeinert; *R*_w = 0.083; *R* = 0.089. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54909, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] B. G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, New York 1990, S. 12.
- [6] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 27 (1987) 169.
- [7] E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockroft, *J. Organomet. Chem.* 358 (1988) 1.
- [8] R. Wolfrum, G. Sauermann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 18 (1969) 27; siehe auch: G. Hencken, E. Weiss, *ibid.* 73 (1974) 35.
- [9] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 1349.
- [10] J. A. Wunderlich, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4427.

Alkyl- und Arylrheniumtrioxide**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Carlos C. Romao*, Richard W. Fischer, Paul Kiprof und Claude de Meric de Bellefon

Die β -Wasserstoff-Eliminierung ist ein bevorzugter Abbauweg der Alkylmetallverbindungen und erklärt die notorische Instabilität von Ethyl- und anderen Komplexen, die über β -ständige H-Atome verfügen^[1,2]. Obwohl eine raumfüllende Ligandensphäre häufig kinetische Stabilität garantiert^[3], ist darüber in der Chemie der hypervalenten Metalle wenig bekannt^[4]. Im besonderen aber war mit einer Isolierbarkeit koordinativ ungesättigter Alkylkomplexe (Alkyl \neq Methyl) nicht zu rechnen.

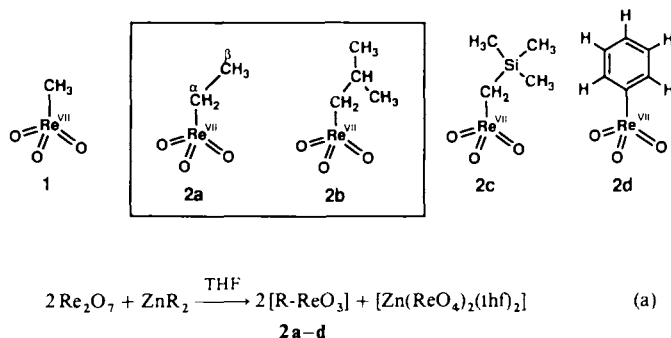
[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Prof. Dr. C. C. Romao[*], R. W. Fischer, P. Kiprof, Dr. C. de Meric de Bellefon[*] Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[*] Gastwissenschaftler des Centro de Tecnologia e Quimica e Biologica, Oeiras, Portugal (1990).

[**] Gastwissenschaftler von der Université Louis Pasteur, Strasbourg (Alexander-von-Humboldt-Stipendiat, 1990/1991).

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 92. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG gefördert. - 91. Mitteilung: I. A. Degnan, J. Behm, M. R. Cook, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, im Druck.

Wir widerlegen diese These jetzt mit der Beschreibung einiger gut charakterisierter, bisher für nicht existenzfähig gehaltener Derivate des 14e-Komplexes Methylrheniumtrioxid **1**^[5]. Hatten Umsetzungen von Rheniumoxiden mit Alkylzinn-, -quecksilber- und -aluminiumverbindungen zur Zersetzung der Komponenten geführt, so erhält man Ethylrheniumtrioxid **2a** in über 60% Ausbeute durch Umsetzung von Dirheniumheptaoxid mit Diethylzink [Gl. (a)]. Allerdings kommt es sehr auf die Einhaltung der korrekten Stöchiometrie und Temperaturen an^[6]. Die Umsetzung verläuft quantitativ, wobei Zinkperrhenat als reinweißer Niederschlag aus THF-Lösung ausfällt.



Ethylrheniumtrioxid bildet farblose Kristalle, die bei -21°C zu einer wasserklaren, luft- und feuchtigkeitsbeständigen Flüssigkeit schmelzen. Sie verflüchtigt sich bei Raumtemperatur rasch, weshalb Gewinnung und Handhabung bei tiefen Temperaturen erfolgen müssen. Der Komplex läßt sich unzersetzt gaschromatographieren. Die thermische Beständigkeit ist unerwartet groß: Auch in Abwesenheit koordinierender Lösungsmittel ist **2a** bei Raumtemperatur haltbar, und es zersetzt sich erst bei ca. 60°C langsam. Dabei dominiert nicht die β -Wasserstoff-Eliminierung. Vielmehr deutet das GC/MS-analytisch bestimmte Produktspektrum auf die Beteiligung radikalischer Abbaupfade hin (vergleichbare Anteile an Ethylen, Ethan und Buten-Isomeren; Re-C-Bindungsspaltung). Die erheblich bessere Haltbarkeit in Lösung, z. B. in Benzol und THF, deutet auf die Beteiligung intermolekularer Prozesse an der Zersetzung hin.

Isobutylrheniumtrioxid **2b** und Trimethylsilylmethylrheniumtrioxid **2c** sind analog erhältlich. Erneut fallen hohe Flüchtigkeit und thermische Beständigkeit auf. Der Zerfall des Isobutyl-Derivats **2b** bei 120°C liefert hauptsächlich Isobuten neben wenig Isobutan. Der Silaneopentylkomplex **2c** schmilzt unzersetzt bei 30°C , zersetzt sich aber dann – erstaunlicherweise rascher als **2a**! – unter bevorzugter Abspaltung von Tetramethylsilan und Bildung von viel Ethylen und Propen (!) neben wenig Methan.

Das ebenfalls neue Phenylrheniumtrioxid **2d** entsteht nach Gleichung (a) als farblose Substanz^[6], die sich bei Raumtemperatur langsam, bei höheren Temperaturen rasch und quantitativ in Biphenyl zersetzt. Lösungen, z. B. in Hexan, sind im Dunkeln stabiler als der Feststoff, zersetzen sich aber im Licht zügig unter Abscheidung eines tiefblauen Niederschlags (vermutlich Rheniumoxide) und Biphenyl.

Die organischen Rheniumoxide **2a–d** sind durch vollständige Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren (^1H , ^{13}C , ^{17}O) sowie Massenspektren charakterisiert^[6]. Insbesondere die ^{17}O -NMR-Spektren lassen bei einem Vergleich mit der Stammverbindung **1** den elektronenschiebenden Effekt der in **2a–c** vorhandenen weiteren Gruppen erkennen. Das Syn-

theseverfahren ist verallgemeinerungsfähig und nutzt die Bildung des schwerlöslichen Zinkperrhenats (Dismutation von Re_2O_7 in „ $[\text{ReO}_3]^{\oplus+}$ “ und $[\text{ReO}_4]^{\ominus}$ “ [Gl. (a)]).

Da Kristalle der solvensfreien Komplexe **2a–d** für Röntgenstrukturanalysen nicht geeignet waren (weiche Konsistenz), haben wir die Chinuclidin-Addukte von Ethyl- und Silaneopentylrheniumtrioxid **2a** bzw. **2c** dargestellt^[7] und strukturchemisch charakterisiert (Abb. 1)^[8].

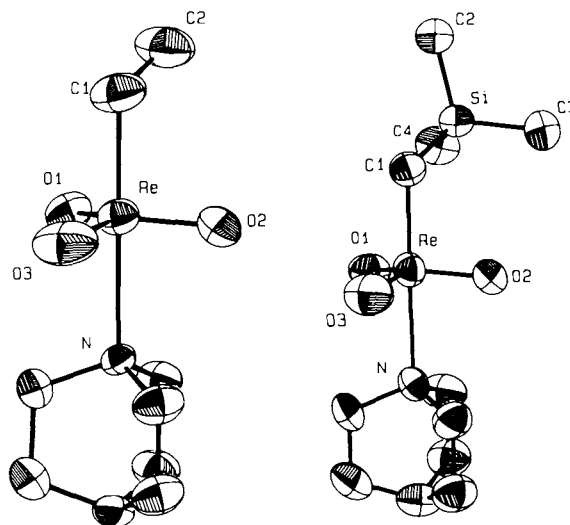
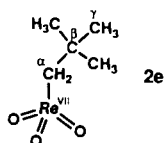


Abb. 1. Strukturen der Chinuclidin-Addukte von **2a** (links) und **2c** (rechts) im Kristall (ORTEP-Darstellungen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^{\circ}$: **3a**: Re–C1 210.5(4), Re–O1 170.7(3), Re–O2 169.6(3), Re–O3 170.3(4), Re–N 240.7(3), C1–C2 151.3(6); Re, C1, C2 112.5(4), O1, Re, O2 118.1(1), C1, Re, N 179.5(2), O1, Re, N 84.4(1). **3c**: Re–C1 209.2(4), Re–O1 168.8(3), Re–O2 169.4(3), Re–O3 169.8(4), Re–N 243.2(3), C1–Si 190.0(5); C1, Re, N 178.1(1), C1, Re, O1 98.4(1), C1, Re, O2 96.1(1), C1, Re, O3 97.2(2), O1, Re, O2 119.7(2), O1, Re, O3 118.2(2), O1, Re, N 83.4(1), Re, C1, Si 117.7(3). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54943, der Autoren und Zeitschriftenzitats angefordert werden.

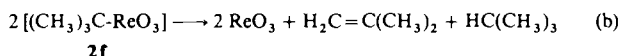
Diese Basenaddukte bilden sich quantitativ beim Zusammengeben der Komponenten, worin sich die ausgeprägte Lewis-Acidität der koordinativ ungesättigten Rhenium(VII)-Zentren in **2** offenbart. Die Gerüstgeometrie ist in beiden Fällen nahezu unverzerrt trigonal-bipyramidal (nach C_{3v} verzerrte D_{3h} -Symmetrie) mit gewöhnlichen Bindungslängen zwischen Metallzentrum und benachbarten Atomen. Es ergibt sich weder hieraus noch aus den spektroskopischen Daten ein Hinweis auf die Wechselwirkung β - oder γ -ständiger Wasserstoffatome, z. B. H-Brücken, mit den Metallzentren oder mit den Oxoliganden, wie dies etwa im Komplex $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TiCl}_3(\text{dmpe})]$, $\text{dmpe} = \text{Bis}(\text{dimethylphosphino})\text{ethan}$, der Fall ist („agostische“ Wechselwirkungen)^[2b, d].

Sechsfachkoordination läßt sich durch Umsetzen von **2a–c** mit Ethylendiamin und analogen Chelatliganden erreichen. $2c \cdot \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ bildet luft- und wasserbeständige gelbe Kristalle $[\nu(\text{ReO}) = 924 \text{ (vs)}, 911 \text{ (vs)} \text{ cm}^{-1} \text{ (KBr)}]$, die erwartungsgemäß thermisch noch beständiger als basenfreies **2c** sind. Mit Diethylzink im Überschuß ergibt **2a** glatt den neuen Re^{VI} -Zweikernkomplex $\{[(\sigma\text{-C}_2\text{H}_5)_2\text{ReO}_2]_2\}$ ^[9].

Die Darstellung des Neopentylkomplexes **2e** nach derselben Methode gestaltete sich unerwartet schwierig. Die Verbindung bildet sich zwar bereits um -60°C , unterliegt aber beim Erwärmen auf über -40°C , besonders rasch bei



Raumtemperatur, Zersetzung unter Neopentan-Abspaltung (Solvens-Beteiligung). Schließlich erhielten wir für die Existenz des *tert*-Butylkomplexes **2f** nur mittelbare Hinweise: Bereits bei -90°C ergibt sich aus Re_2O_7 und $\text{Zn}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ in THF-Lösung ein Produktspektrum, das für die Bildung und den Zerfall von **2f** nach Gleichung (b) spricht^[12].



Durch die hier geschilderten Ergebnisse wird die weitverbreitete und durchaus gut belegte Lehrmeinung relativiert, wonach sich koordinativ ungesättigte Alkylkomplexe mit β -ständigen Wasserstoffatomen besonders leicht zersetzen. Ethyl- und Isobutylrheniumtrioxid sind außerdem die ersten Beispiele koordinativ ungesättigter Alkylkomplexe der Oxo-Reihe mit β -H-Atomen. Nach Reaktion (a) lassen sich jetzt auch funktionalisierte Gruppen R an hoch oxidierte Metallzentren fixieren, beispielsweise in $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C-ReO}_3$ ^[10]. Damit sind die Voraussetzungen zur gezielten Steuerung der Metalloxid-Reaktivität für Katalyse Zwecke^[11] gegeben. Ferner wird erneut deutlich, wie gering unsere Kenntnisse über Stabilität und Abbaumechanismen hypervalenter Organometallverbindungen auch heute noch sind.

Eingegangen am 24. September 1990 [Z 4199]

CAS-Registry-Nummern:

2a, 131457-01-7; **2a**·Chinuclidin, 131457-05-1; **2b**, 131457-02-8; **2c**, 131457-02-9; **2c**·Chinuclidin, 131457-06-2; **2c**· $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 131457-07-3; **2d**, 131457-04-0; $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 557-20-0; $\text{Zn}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$, 1854-19-9; $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$, 41924-26-9; $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 1078-58-6.

- [1] Zusammenfassungen: a) P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce, *Chem. Rev.* 76 (1976) 213; b) R. R. Schrock, G. W. Parshall, *ibid.* 76 (1976) 243; c) A. Yamamoto: *Organotransition Metal Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1986, S. 286–294.
- [2] Stoffklasse RTiX_3 : a) K.-H. Thiele, *Pure Appl. Chem.* 30 (1972) 575; b) Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mietwa, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 802; c) G. J. Erskine, N. B. Vanstone, J. D. McCowan, *Inorg. Chim. Acta* 75 (1983) 159; d) N. Koga, S. Obara, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4625.
- [3] Beispiele: a) $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ (instabil, unbekannt), $[\text{Cr}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_4]$ (stabil, W. Kruse, *J. Organomet. Chem.* 42 (1972) C39), $[\text{Cr}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\}_4]$ (stabil; W. Gramlich, K. Pfefferkorn, *ibid.* 61 (1973) 247); b) $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_4]$ (instabil), $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_4(\text{bpy})]$ (stabil), $[\text{Ti}(1\text{-norbornyl})_4]$ (stabil).
- [4] In der Reihe der Organometalloxide vom Typ R_nMO_x sind beständige Ethylkomplexe ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) unbekannt. So ist $[(\text{CH}_3)_4\text{OsO}]$ eine auch in der Gasphase haltbare Substanz, während sich $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OsO}]$ schon ab -60°C zu *n*-Butan, Ethan, Ethylen und reduzierten Osmiumoxiden zersetzt: W. A. Herrmann, S. J. Eder, P. Kiprof, K. Rypdal, P. Watzlowik, unveröffentlichte Ergebnisse 1990.
- [5] a) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* 100 (1988) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 394; b) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* 372 (1989) 351.
- [6] *Arbeitsvorschrift*: Eine Lösung von 489 mg (1 mmol) sublimiertem Re_2O_7 in 15 mL wasserfreiem THF (<1 ppm H_2O) wird bei Trockeneistemperatur mit exakt 0.5 mmol ZnR_2 (1 M Lösung in THF) versetzt. Die farblose Lösung wird unter Rühren auf -5°C ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$), -30°C ($\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$) bzw. 20°C ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) erwärmt. Der Rückstand wird mit kaltem (!) *n*-Pentan extrahiert. Den gelben, über eine Kanüle filtrierten Extrakt

engt man bei -30°C im Vakuum auf ca. 10 mL ein und überläßt ihn dann auf Trockeneis der Kristallisation. Die farblosen Kristalle werden bei -30°C hochvakuumgetrocknet. Ausb. 60–70%. Gaschromatogramm (HP A-5890): Fused silica, HP-1, 50 m, 200 kPa He, 120/180 $^{\circ}\text{C}$ 20°/min, 180/200 $^{\circ}\text{C}$ 40°/min: $t_R = 7.23$ min. – **2a**: Farblose Kristalle aus *n*-Pentan, $F_p = -21^{\circ}\text{C}$. IR (CS_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 996 (m), 961 (vs), 950 (s), 927 (m); IR (Gasphase): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 970 (vs); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.19$ (t, 3 H; CH_3), 3.66 (q, 2 H; CH_2) (CD_2Cl_2 , -20°C); $\delta = 1.29$ (t, 3 H; CH_3), 2.31 (q, 2 H; CH_2) (C_6D_6 , 20°C); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 18.20$ (CH_3), 36.56 (CH_2); EI-MS (70 eV): m/z 264 (M^+ , rel. Int. 1%), 236 ($[M - \text{C}_2\text{H}_4]^+$, 100%), korrekte Isotopenmuster. – **2b**: Farblose Kristalle aus *n*-Pentan (-80°C), farblose Flüssigkeit bei Raumtemperatur. IR (CS_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 994 (w-m), 962 (vs); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 0.54$ (d, 6 H, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz; CH_3), 2.42 (d, 2 H, $^2J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz; CH_2), 1.91 (tq, 1 H; CH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 24.08$ (CH_3), 31.48 (CH_2), 52.15 (CH); EI-MS (70 eV): m/z 292 (M^+ , rel. Int. 1%), 291 ($[M - \text{H}]^+$, ca. 30%), 277 ($[M - \text{CH}_3]^+$, 100%). – **2c**: Farblose Kristalle aus *n*-Pentan, $F_p = 30^{\circ}\text{C}$, langsame Zers. bei Raumtemperatur, in Wasser Schwarzfärbung. IR (CS_2): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 990 (s), 965 (vs), 957 (vs), 925 (m); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = -0.16$ (s, 9 H; CH_3), 1.60 (s, 2 H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = -0.74$ (q, $^1J(\text{C,H}) = 120$ Hz; CH_3), 34.35 (t, $^1J(\text{C,H}) = 125$ Hz; CH_2). $^{17}\text{O-NMR}$ (54.2 MHz, *n*-Pentan, 20°C): $\delta = 808$ (Standard; ext. H_2O ($\delta = 0$); zum Vergleich: $\delta = 835$ für CH_3ReO_3 in *n*-Pentan). EI-MS (70 eV): m/z 323 (M^+ , rel. Int. 1%), 307 ($[M - \text{CH}_3]^+$, 100%). – **2d**: Farbloses, kristallines Pulver aus *n*-Pentan, $F_p = 45^{\circ}\text{C}$. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 986 (m), 956 (vs); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 7.87$ [d, 2 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz; $o\text{-C}_6\text{H}_5$], 7.69 [t, 1 H, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz; $p\text{-C}_6\text{H}_5$], 7.63 [t, 2 H; $m\text{-C}_6\text{H}_5$]; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 155.5$ (ReC), 142.5 ($o\text{-C}_6\text{H}_5$), 135.5 ($p\text{-C}_6\text{H}_5$), 130.4 ($m\text{-C}_6\text{H}_5$); EI-MS (70 eV): m/z 312 (M^+ , rel. Int. 4%), 154 ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}$, 100%).

- [7] **2a**·Chinuclidin: Orangefarbene, luftbeständige Kristalle, $F_p = 109^{\circ}\text{C}$ (Zers.). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 922 (vs). – **2c**·Chinuclidin: Zitronengelbe Kristalle, $F_p \approx 135^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 0.15$ (s, 9 H; CH_3), 1.48 (s, 2 H; ReCH_2), 0.90/2.25 [2 m, 2×6 H; CCH_2] 1.17 (m, 1 H; CH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.5 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = -0.16$ (SiCH_3), 35.81 (SiCH_2), 20.81 (CH), 25.76/47.41 (CCH_2); IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 926 (vs) (CS_2), 922 (vs) (KBr); FD-MS (*n*-Pentan): m/z 433 (M^+).
- [8] **2a**·Chinuclidin: Orange Säulen aus CS_2 -Lösung (-25°C), $0.51 \times 0.15 \times 0.10$ mm; systematische Auslöschungen: $h0l$ ($h + l = 2n + 1$); $0k0$ ($k = 2n + 1$); Raumgruppe: monoklin, $P2_1/n$ (Int. Tab. Nr. 14, ungewöhnliche Aufstellung); $a = 664.3(3)$, $b = 881.1(4)$, $c = 2009.1(9)$ pm, $\beta = 98.98(2)^{\circ}$, $V = 1161 \times 10^6$ pm³; $Z = 4$; $F_{000} = 712$; $\rho_{\text{ber.}} = 2.141$ g cm⁻³; Enraf-Nonius-CAD-4, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm), Graphit-Monochromator; $T = 23 \pm 3^{\circ}\text{C}$; Meßbereich $2.0 < \theta < 25.0^{\circ}$; ω -Scan; 1900 unabhängige Reflexe mit $I > 0.0$ zur Verfeinerung verwendet; $R = 0.034$; $R_w = 0.018$; GOF = 1.889. Direkte Methoden, Differenz-Fourier-Technik; empirische Absorptionskorrektur, $\mu = 105.9$ cm⁻¹, neun Reflexe; Zersetzung -11.2% in 34 h, anisotrop korrigiert. Wasserstofflagen wurden berechnet ($d(\text{C-H}) = 95$ pm) und in die Berechnung der Strukturformfaktoren einbezogen, aber nicht verfeinert. Anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Shift/Err: < 0.01 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: $+0.90$ e_a Å⁻³ in 75 pm und -1.07 e_a Å⁻³ in 74 pm Abstand vom Rheniumatom. **2c**·Chinuclidin: Gelbe Quader aus *n*-Pentan (-25°C); $0.56 \times 0.30 \times 0.21$ mm; systematische Auslöschungen: $h0l$ ($l = 2n + 1$); $0k0$ ($k = 2n + 1$); Raumgruppe: monoklin, $P2_1/c$ (Int. Tab. Nr. 14); $a = 667.3$ (3), $b = 2065.8(4)$, $c = 1140.9(7)$ pm, $\beta = 96.42(2)^{\circ}$, $V = 1564 \times 10^6$ pm³; $Z = 4$; $F_{000} = 840$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.837$ g cm⁻³; Enraf-Nonius-CAD-4, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm), Graphit-Monochromator; $T = 23 \pm 3^{\circ}\text{C}$; Meßbereich: $2.0 < \theta < 25.0^{\circ}$; 2429 unabhängige Reflexe ($I > 0.0$); $R = 0.039$; $R_w = 0.021$; GOF = 1.848. Patterson-Methode, Differenz-Fourier-Technik; empirische Absorptionskorrektur, $\mu = 79.5$ cm⁻¹, acht Reflexe; 23.1% Zersetzung, korrigiert. Wasserstofflagen wurden berechnet ($d(\text{C-H}) = 95$ pm) und in die Berechnung der Strukturformfaktoren einbezogen, aber nicht verfeinert. Anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Shift/Err: < 0.01 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: $+0.64$ e_a Å⁻³ in 100 pm und -0.80 e_a Å⁻³ in 90 pm Abstand vom Rheniumatom.
- [9] W. A. Herrmann, C. C. Romao, P. Kiprof, J. Behm, M. R. Cook, M. Taillefer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [10] W. A. Herrmann, S. J. Eder, unveröffentlichte Ergebnisse 1990.
- [11] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 382 (1990) 1.
- [12] Anmerkung bei der Korrektur (3. Januar 1991): Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß radikalische Abbauege (Re-C-Bindungsspaltung) von Bedeutung und mit der Radikalstabilität (R) in Zusammenhang zu bringen sind. So setzt **2f** neben Buten und Isobutan [Gl. (b)] auch größere Mengen 2,2,3,3-Tetramethylbutan frei, und das System $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2$ ergibt schon bei -80°C wenig Toluol und viel Dibenzyl (vgl. Zersetzung von **2d**). Cyclopentadienylrheniumtrioxid, $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ReO}_3]$, ist eine unter Normalbedingungen haltbare Substanz und der erste C_5H_5 -Komplex, in dem das Metall in einer Oxidationsstufe > 5 vorliegt (W. A. Herrmann, M. Taillefer, C. de Meric de Bellefon, unveröffentlichte Ergebnisse 1990).