

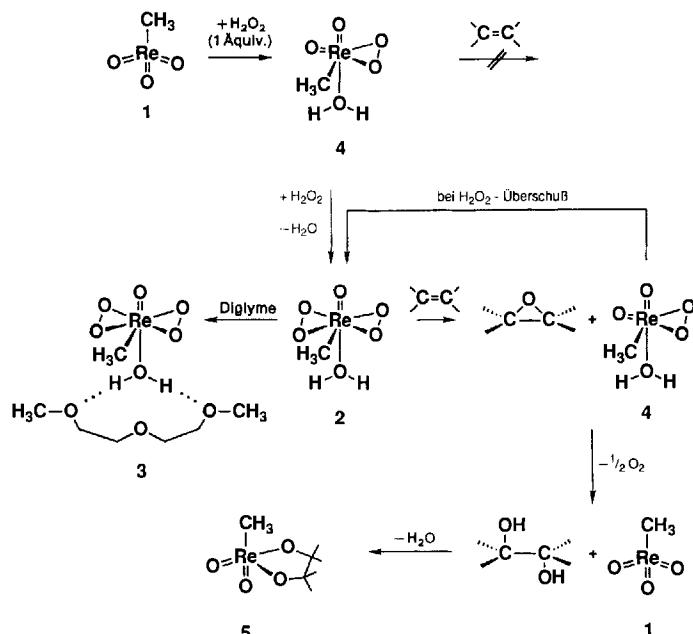
$R_w = 0.0763$. Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf berechneten Lagen und in Gruppen mit gemeinsamen Temperaturfaktoren verfeinert; 292 Parameter. Alle Berechnungen wurden auf einer Microvax II und einer VAX 6000-420 durchgeführt [11–13]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400062, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] SHELXTL-PLUS (VMS), Release 4.2, Siemens Analytical Instruments, Madison, 1991.
- [12] A. L. Spek, *PLATON 88*, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures, Utrecht, 1988.
- [13] E. Keller, *SCHAKAL-88B*, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, 1988.
- [14] Übersichtsartikel zu Li-Amid-Strukturen: a) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 67–209; b) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, 37, 47–142.
- [15] a) M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Snigh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 302–304; b) L. M. Engelhardt, A. S. May, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1671–1673; c) L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 1337–1345.
- [16] Die Rechnungen wurden mit vollständiger Geometrieeoptimierung und anschließender Berechnung der Schwingungsfrequenzen auf HF/6-31G*-Niveau durchgeführt. Der Übergangszustand ist durch eine imaginäre Frequenz gekennzeichnet, während die Minima nur reelle Frequenzen aufweisen. Die Reaktionsenergien wurden unter Berücksichtigung der Korrelationsenergie mit Hilfe von Moller-Plesset-Störungsrechnung zweiter Ordnung [17] auf MP2/6-31 + G*-Niveau ermittelt. Die Nullpunktsschwingungenergie wurde mit dem Faktor 0.9 skaliert und ist in den berechneten Energien enthalten. Es wurde das Programm paket Gaussian 90 benutzt: M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foreman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian 90, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1990.
- [17] a) C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618; b) J. S. Binkley, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **1975**, 9, 229.
- [18] Die intramolekulare Umprotonierung im Komplex 3, d. h. die Deprotonierung des Cyanids $\text{PhCH}(\text{R}'\text{D})\text{CN}$ ($pK_a \approx 22$) durch die starke Base MR' ($\text{MR}' = \text{Lithiumbis(trimethylsilyl)amid, Lithiumdiisopropylamid oder } n\text{BuLi}$) in Gegenwart des um Größenordnungen acideren D_2O ist ein weiteres markantes Beispiel für die herausragende Bedeutung der „Nähe der Reaktanten“ („proximity effect“) bei intramolekularen (organischen) und enzymatischen Reaktionen, siehe beispielsweise T. C. Bruice, S. J. Benkovic, *Bioorganic Mechanism*, Vol. 1, Benjamin, New York, 1966, S. 119–211; D. E. Koshland, Jr., *J. Theor. Biol.* **1962**, 2, 75–86; S. Scheiner, W. N. Lipscomb, D. A. Kleier, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4770–4777; D. Detar, N. P. Luthra, *ibid.* **1980**, 102, 4505–4512; I. M. Page, W. P. Jencks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1971**, 68, 1678–1683; K. N. Houk, J. A. Tucker, A. E. Dorigo, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 107–113; F. M. Menger, *ibid.* **1993**, 26, 206–212, sowie die in diesen Arbeiten zit. Lit.

tionskatalysator zu finden. Diese Möglichkeit ist nunmehr in der Verbindungsklasse $[\text{RReO}_3]$ vorgezeichnet: Die Stammverbindung ($\text{R} = \text{CH}_3$) sowie Derivate (beispielsweise $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Cyclopropyl (*c*- C_3H_5)) katalysieren unter milden Bedingungen die Epoxidation von Olefinen mit Wasserstoffperoxid und steuern die Folgechemie der Epoxide^[21].

Wir haben jetzt die aktive Spezies im Katalysesystem $[\text{CH}_3\text{ReO}_3]/\text{H}_2\text{O}_2$ aufgeklärt und beschreiben hier den ersten Peroxo-Metallkomplex mit hydrolyse- und peroxidstabilen Metall-Alkyl-Gruppe.

Behandelt man Methyltrioxorhenium (MTO) **1** in Wasser (oder organischen Solventien) mit Wasserstoffperoxid im Überschuß, so erhält man gemäß Schema 1 eine gelbe Lösung ($\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 610 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{\text{THF}} = 700 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), die bei 0°C wochenlang, bei Raumtemperatur mehrere Tage haltbar ist. Hieraus läßt sich



Schema 1.

die Verbindung **2** der Formel $[\text{CH}_3\text{O}_6\text{Re}]$ mit Diethylether extrahieren und in Substanz isolieren (Schmp. 55°C , Zers. 65°C)^[31]. **2** läßt sich bei 25°C im Hochvakuum unzersetzt sublimieren, dennoch sollte Temperaturbelastung vermieden werden (*Explosionsgefahr!*). In Wasser ist **2** eine mittelstarke Brønsted-Säure ($pK_s = 3.8$; vgl. $[\text{CH}_3\text{ReO}_3]/\text{H}_2\text{O}$: $pK_s = 7.5$). Die Acidität des koordinierten Wassermoleküls ist allerdings nicht auf wässrige Medien beschränkt; auch in Dichlormethan und THF ist (Auto-)Protolyse spektroskopisch nachgewiesen^[32].

2 ist der erste authentische Peroxokomplex des Rheniums, wobei besonders überrascht, daß eine metallständige CH_3 -Gruppe ($\delta^{1\text{H}} = 2.60$, $\delta^{13\text{C}} = 31$ in D_2O , 25°C) neben einem Peroxoliganden und koordiniertem Wasser existenzfähig ist. Gelöst in Tetrahydrofuran tauscht **2** mit H_2^{17}O rasch seine Oxogruppe (ReO), nicht aber seine Peroxo-Sauerstoffatome aus^[44]. Auf Zusatz von wenig Diglyme (Diethylen-glycoldimethylether) ergibt **2** aus *n*-Pantan/Diethylether-Lösungen thermisch stabile, orangegelbe Einkristalle des 1:1-Diglyme-Adduks **3** (Ausb. > 95%). Dieses ist wie **2** in Dichlormethan oder etherhaltigen Lösungen sowie in Wasser gut löslich und schmilzt bei 40°C unzersetzt. In Einklang mit Elementaranalysen und IR- sowie NMR-Spektren^[33, 51] hat **3**, belegt durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Methyltrioxorhenium(VII) als Epoxidationskatalysator: Struktur der aktiven Spezies und Katalysemechanismus**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Richard W. Fischer,
Wolfgang Scherer und Monika U. Rauch

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Oxide von Übergangsmetallen in hohen Wertigkeitsstufen sind gängige Reagentien und Katalysatoren der Olefin-Oxidation^[11]. Trotz vieler Bemühungen ist es aber nicht gelungen, einen mit Substituenten „durchstimmmbaren“ Oxida-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telex: Int. + 89/3209-3473

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 122. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 121. Mitteilung: W. A. Herrmann, P. Kiprof, F. E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine, M. Elison, K. Rydal, H. V. Volden, S. Gundersen, A. Haaland, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 655–662.

(-80°C)^[6], neben dem CH_3 -Liganden noch zwei η^2 -koordinierte Peroxoliganden sowie ein koordiniertes Wassermolekül, eine Oxogruppe und je Formeleinheit ein Molekül des Triethers Diglyme (Abb. 1). Der Aqualigand hält über H-

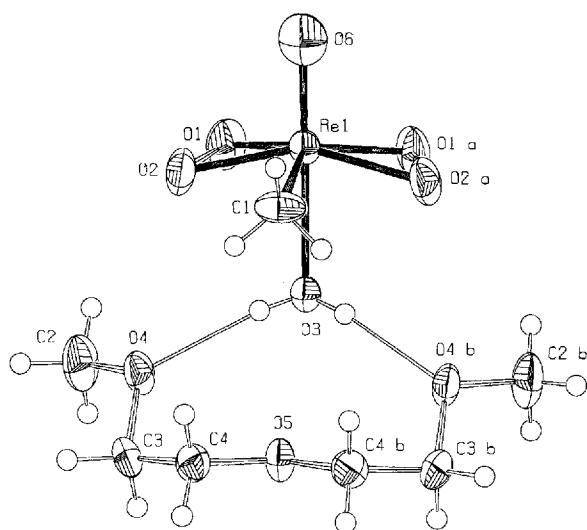


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (PLATON). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Re-C1 213.2(6), Re-O1 191.8(3), Re-O2 190.4(3), Re-O3 225.3(4), Re-O6 166.8(6), O1-O2 147.4(4), O3···O4 276.3(3), O3-H1 76(5), H1···O4 201(5); C1,Re,O3 80.4(2), C1,Re,O6 95.6(2), O3,Re,O6 175.9(2), O1,Re,O2 45.4(1), O3,H1, O4 168.7(7), M,Re,O3 77.8, M,Re,O6 103.4, M,Re,C1 105.4, M,Re,M 136.5 (M: Mittelpunkt der O1-O2-Bindung). Die mit a,b gekennzeichneten Atome sind durch die Spiegelebene in $y = 1/4$ symmetriert, auf der die Atome Re, C1, O3, O6 und O5 liegen.

Brücken den solvatisierenden Ether im Molekülverband fest. Allerdings ist das koordinierte Wasser eine Notwendigkeit der hier vorliegenden Komplexkonstitution: Auch aus Dichlormethan ohne Diglyme kristallisiertes **2** enthält H_2O , offenbar eine Konsequenz der sehr großen Lewis-Acidität von peroxidkoordiniertem Re^{VII} (vgl. pK_s !). Diethylether solvatisiert **2** im Kristall nicht. Ein entropischer Effekt des „halben“ Kronenethers Diglyme schint konstitutionsbestimmend und stabilisierend zu wirken. Die starke Wasser-Rhenium-Bindung in **2** und **3** erklärt, warum ein Austausch des H_2O -Liganden mit H_2^{17}O ausbleibt (^{17}O -NMR).

Sieht man jede O_2 -Gruppe als koordinative Einheit, dann ist die Molekülstruktur des Peroxokomplexes **3** als trigonale Bipyramide, ansonsten als pentagonale Bipyramide zu beschreiben. Die *trans*-ständigen Liganden O6 und H_2O (O3) besetzten die apikalen, die Methyl- und die beiden Peroxogruppen die äquatorialen Positionen. Diglyme ist über lineare H-Brücken zwischen O3 und O4 an den Peroxokomplex gebunden. Die Atomabstände in den Peroxogruppen ent-

sprechen Literaturwerten (144.5(2)–144.9(2) pm)^[7, 8]. Eine ähnliche Komplexgeometrie weisen Basenaddukte $[\text{RReO}_3 \cdot \text{L}]$ von Alkylrheniumoxiden auf ($\text{L} = \text{Chinuclidin}; \text{R} = \text{CH}_3$)^[9], wenn man (formal) die beiden η^2 - O_2 -Liganden durch zwei Oxoliganden ersetzt; der Ligand L ist jedoch *trans*-ständig zur Alkylgruppe. Wie die Existenz von **3** zeigt, sind diese Komplexe sterisch noch keineswegs überladen. Sowohl die *cis*-Stellung der Liganden CH_3 und H_2O als auch die stabile H_2O -Koordination lassen die Erzeugung konfigurationsbeständiger, chiraler Peroxorhenium-Komplexe mit C,O- und C,N-Chelatliganden aussichtsreich erscheinen.

Der überraschend in Substanz isolierbare Re^{VII} -Peroxokomplex **2** ist die *aktive Spezies* der durch $[\text{CH}_3\text{ReO}_3]$ **1** katalysierten Olefin-Epoxidation: λ_{\max} und ϵ_{λ} der UV/VIS-Spektren von *in situ* erzeugtem **2** (zehnfacher H_2O_2 -Überschuß simuliert Katalysebedingungen) und von isoliertem, analysenreinem **2** (jeweils Ether als Lösungsmittel) sind *identisch*; auch die IR- und NMR-Spektren stimmen überein (Lösungsmittel CH_2Cl_2 bzw. D_2O). Im ^{17}O -NMR-Spektrum von **2** (Diethylether) lassen sich zwei breite Signale bei $\delta = 422$ und 363 den Peroxogruppen zuordnen ($A_{1/2} = 1250$ Hz); die relativ geringe Verschiebungsdifferenz von nur $\Delta\delta = 59$ deutet auf eine bei -20°C starre η^2 -Koordination auch in Lösung hin. War aus ^1H -NMR-Studien geschlossen worden, daß *zwei* Moläquivalente H_2O_2 zur Bildung der aktiven Spezies erforderlich sind^[2a], so lassen sich Olefine wie 2,3-Dimethylbut-2-en schon bei Temperaturen um -25°C sehr rasch mit *isoliertem* **2** in Lösung gemäß Schema 1 stöchiometrisch ($n(\mathbf{2}):n(\text{Olefin}) = 1:1$) zu den Epoxiden als Primärprodukte titrieren oder umsetzen. Der Monoperoxo-Komplex **4** reagiert dagegen mit Olefinen nicht in nennenswertem Umfang. Die Ringöffnung zum 1,2-Diol durch das in **2** vorhandene Wasser setzt beim gebildeten Epoxid erst bei 25°C langsam ein. Dabei wird der Katalysator MTO **1** freigesetzt, der in einer Folgereaktion das in Substanz isolierbare Kondensationsprodukt **5** bildet (Ausb. 75%)^[10]. Diese Reaktion läßt sich gaschromatographisch verfolgen und quantifizieren.

UV/VIS-spektroskopisch ist in Übereinstimmung mit den gaschromatographischen Befunden belegt, daß sich MTO **1** bei der Oxidation von 2,3-Dimethylbut-2-en aus **2** zurückbildet. Diese Rückbildung erfolgt jedoch nicht direkt, sondern über die UV/VIS- und NMR-spektroskopisch nachweisbare Zwischenstufe **4** ($\lambda_{\max} = 310$ nm, $\epsilon_{\lambda} \approx 600 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\delta(\text{CH}_3) = 3.2$, $[\text{D}_8]\text{THF}$; isosbestische Punkte in den UV/VIS-Spektren von Abb. 2, links). **4** wird in Gegenwart von Olefin rasch aus **2** gebildet ($k_1 = 0.2 \text{ s}^{-1}$ bei 10°C) und geht anschließend langsam in **1** über (Abb. 2 links). Der Abbau **4** → **1** läßt sich durch Olefine (im Gegensatz zur Reaktion **2** → **4**) nur geringfügig beschleunigen: Der Monoperoxo-Komplex **4** oxidiert Olefine, verglichen mit **2**, sehr langsam und ineffizient (^1H -NMR), muß also im Katalysegeschehen epoxidationsaktiv sein^[11]. **4** läßt sich alternativ auch di-

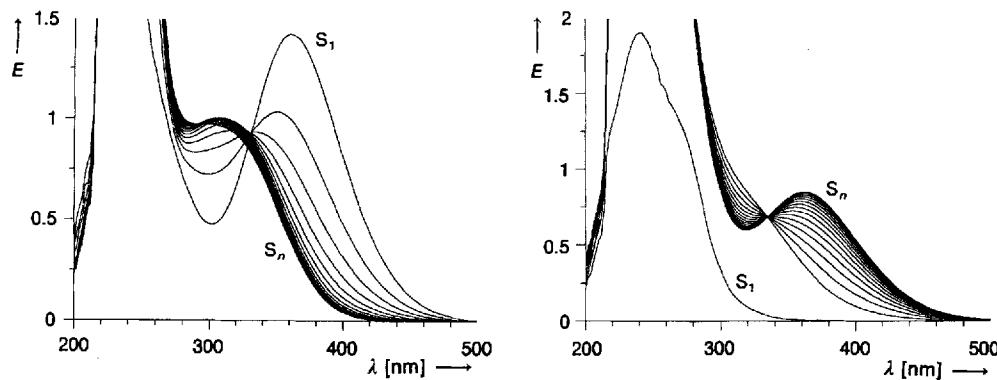
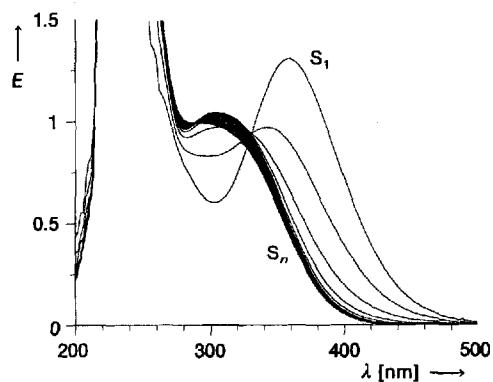


Abb. 2. Links: Änderung des UV/VIS-Spektrums bei der Reaktion von 2,3-Dimethylbut-2-en mit isoliertem **2** in Abwesenheit von H_2O_2 in THF. $c(2) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{Olefin}) = 4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 10^{\circ}\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$. Rechts: Änderung des UV/VIS-Spektrums bei der Reaktion von rückgebildetem **1** mit H_2O_2 zu **2**. $c(1) = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$.

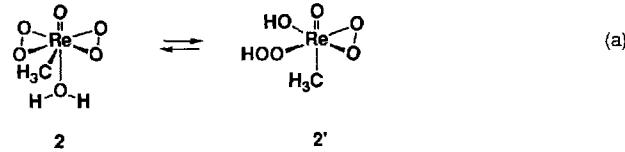
rekt (z. B. in THF) aus **1** und einem Äquivalent H_2O_2 erzeugen (UV/VIS, NMR). Folglich bildet **1** mit wäßrigem H_2O_2 1:1- und 1:2-Addukte, die bei niedrigen H_2O_2 -Konzentrationen ($n(\mathbf{1}):n(\text{H}_2\text{O}_2) \leq 3$) miteinander im Gleichgewicht stehen (NMR^[2e]). Rückgebildetes **1** ergibt mit H_2O_2 im Überschluß rasch (Abb. 2 rechts, hier ohne faßbare Zwischenstufe, $k_2 = 1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ bei 20 °C).

In Abwesenheit von Olefinen zerfällt **2** sehr viel langsamer zu **4**: $k_3(10^\circ\text{C}) = 3.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_3(40^\circ\text{C}) = 4.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (vgl. Abb. 3 links). Unter Katalysebedingungen (H_2O_2 -Überschuß) ist **2** allerdings sehr beständig. Es kann davon ausgegangen werden, daß im Katalysekcyclus kein freies MTO **1** auftritt, denn **4** reagiert mit H_2O_2 viel schneller zu **2** ($k_4(20^\circ\text{C}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) als es sich zu **1** zersetzt. Entsprechend langsam ist auch die H_2O_2 -Reaktion **1** → **4** (vgl. Schema 1 und Abb. 3 rechts).



Die Oxidationskraft von **2** erweist sich auch in der schlagartigen Chlor-, Brom- und Iodentwicklung, die beim Zusammensetzen von **2** mit festem oder gelöstem KCl, KBr bzw. KI eintritt. Diese Reagentien werden auch von **4** oxidiert, ein weiterer Beweis für das Vorliegen einer Peroxogruppe.

Wären die η^2 -koordinierten Peroxogruppen für die Olefin-Epoxidation nicht essentiell, dann sollten auch organische Hydroperoxide mit MTO **1** oxidationsaktiv sein, was aber nicht zutrifft^[2f]. Organische Peroxide wie *tert*-Butylhydroperoxid, Di-*tert*-butylperoxid und Persäuren reagieren mit MTO nicht. Aufgrund der am Beispiel von **2** und **3** jetzt erwiesenen Existenz von Bis(peroxo)-Re^{VII}-Komplexen wie **2** messen wir dem Hydroperoxo-Tautomer **2'** [Gl. (a)] keine Bedeutung bei. Die ^{17}O -NMR-Spektren (Signallagen und -form^[12]) und die IR-Lösungsspektren sprechen gegen eine für viele Peroxometall-Spezies formulierte Hydroperoxy-Form in Lösung.



Unsere Ergebnisse erklären, warum MTO **1** der mit Abstand aktivste Rhenium-Epoxidationskatalysator ist: Anders als bei allen anderen Rheniumoxiden entsteht mit H_2O_2 quantitativ der definierte, sehr reaktive Katalysator **2**, der nicht nur peroxid-, licht-, säure- und wasserstabil, sondern bei H_2O_2 im Überschluß auch temperaturstabil ist. Die niedrige Metallkoordination von MTO **1** und die H_2O_2 -resistente $\text{Re}-\text{CH}_3$ -Gruppe sind die beiden wesentlichen Voraussetzungen für alle diese Eigenschaften. Insgesamt wirkt die

Peroxidbildung stabilisierend auf Alkytrioxorhenium(VII)-Komplexe: Das thermolabile Cyclopropyltrioxorhenium ergibt mit H_2O_2 einen recht temperaturbeständigen Katalysator, der sogar noch epoxidationsaktiv als das MTO-Derivat **2** ist.

Arbeitsvorschrift

2: 1.00 g **1** (4 mmol) werden bei 25 °C in 20 mL destilliertem Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf 0 °C werden tropfenweise 5 mL Perhydrol p. A. zugegeben. Nach 10 min wird die gelborange Lösung mit 50 mL Diethylether extrahiert. Der Etherextrakt wird dreimal mit 20 mL Wasser gewaschen und dann zweimal mit Na_2SO_4 sowie über Molsieb 4 Å getrocknet (diese Arbeitsschritte sind zur Vermeidung von Zersetzungreaktionen möglichst rasch auszuführen). Die organische Phase wird bei 0 °C im Hochvakuum rasch zur Trockne gebracht. Der gelbe Rückstand wird bei 0 °C mit *n*-Pentan gewaschen, anschließend in Dichlormethan gelöst (eventuell mit wenig Diethylether versetzt). Analysenreine Kristalle erhält man nach Kristallisation bei –30 °C. Ausbeute 960 mg (80%).

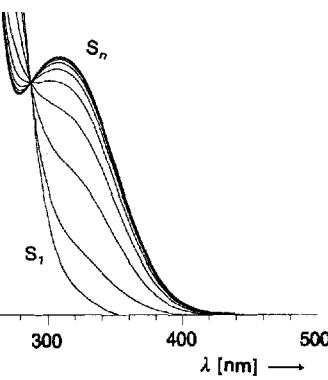


Abb. 3. Links: Änderung des UV/VIS-Spektrums bei der Zersetzung von **2** zu **1** über die Zwischenstufe **4**. $c(\mathbf{2}) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 48 \text{ min}$. Rechts: Änderung des UV/VIS-Spektrums bei der Bildung von **4** aus **1** und H_2O_2 . $c(\mathbf{1}) = c(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 8 \text{ h}$.

Einkristalle von **3** erhält man nach Zugabe von wenig Diglyme zu Lösungen von **2** in einer Diethylether/*n*-Pentan-Mischung (1:25) und langsamem Abkühlen in einem nicht fest verschlossenen Schraubdeckelgläschchen auf –30 °C.

Eingegangen am 8. März 1993 [Z 5908]

- [1] Zusammenfassungen: a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, 1981; b) *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds* (Hrsg.: W. J. Mijs, C. R. H. I. de Jonge), Plenum, New York, 1986; c) R. A. Sheldon in *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 4, (Hrsg.: R. Ugo), Reidel, Dordrecht, 1981, S. 3 ff.; d) H. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* 1989, 89, 431–458.
- [2] a) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1706–1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1638–1641; b) W. A. Herrmann, D. W. Marz, W. Wagner, J. Kuchler, G. Weichselbaumer, R. W. Fischer (Hoechst AG), DE-B 3.902.357, 1989/1990; c) R. W. Fischer, *GIT Fachz. Lab.* 1992, 10, 997–1002; d) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, M. U. Rauch, W. Scherer, *J. Mol. Catal.* 1993, im Druck.
- [3] Gelbe, hygroskopische Kristalle; Schmp. 55 °C, Zers. 65 °C. IR (CH_2Cl_2 oder Nujol(*), $\{\text{CH}_3\text{ReO(O)}_2 \cdot \text{D}_2\text{O}\}$, ca. 90%): $\nu(\text{ReO}) = 1020$ (sst) [2 × 1020 (ss)]; $\nu(\text{Re-O}_2)^* = 330$ {328} (s); $\delta(\text{Re-OH}) = 1121$ {800} (s); $\nu(\text{O}_2) = 877$; $\nu(\text{Re-CH}_3) = 571$ {572} (st); CH_3 -Rocking-Schwingung: 814 (s); $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 3616$, 3536 {2634} (sst); $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1599$ {1180} (st); $\{\delta(\text{HDO}) = 1430$ (s); $\delta(\text{H}_3\text{O}^+) = 1752$ {1282} (s); $\nu_{\text{deg}}(\text{CH}_3) = 3058$ {3055} (st); $\nu_{\text{syn}}(\text{CH}_3) = 2968$ {2987} (st); $\delta_{\text{asyrn}}(\text{CH}_3) = 1399$ {1403} (m); $\delta_{\text{syn}}(\text{CH}_3) = 1213$ {1217}. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , 20 °C, $\{\text{D}_8\}$ THF, –20 °C): $\delta = 2.6$ (CH_3 , s) {2.71 (CH_3 , s), 9.4 (H_2O -koord., br)}; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.5 MHz, D_2O , 20 °C): $\delta = 31$. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, $\{\text{D}_8\}$ THF, –10 °C): $\delta = 30.53$ (q, $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 135$ Hz); $^{17}\text{O-NMR}$ (54.21 MHz, –20 °C, Et_2O): $\delta = 762$ (ReO), 422 und 363 ($\eta^2\text{-O}_2$, Linienbreite 1250 Hz), –26 (H_2O). UV/VIS (Et_2O , 20 °C): $\lambda_{\text{max}} = 364$ nm, $\epsilon_s = 700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. MS (EI, 70 eV, ^{187}Re , korrekte Isotopenmuster): m/z : 282 [$\text{M} - \text{H}_2\text{O}$], 250 [CH_3ReO_3], 220 [HReO_2 , $\text{M} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{CO}$, Basispeak]; CI, Isobutan, ^{187}Re , korrekte Isotopenmuster): m/z : 299 [$\text{M} + 1 - \text{H}_2$], 281 [$\text{M} + 1 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$, Basispeak]. Korrekte Elementaranalyse ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{Re}$).
- [4] Das $^{17}\text{O-NMR}$ -Signal für den terminalen Oxoliganden spaltet in zwei eng beieinanderliegende Signale auf. Dies ist auf einen dynamischen Effekt während des Austauschprozesses zurückzuführen (*cis*- oder *trans*-Anordnung des Oxoliganden bzgl. des CH_3 -Liganden).
- [5] Gelborange, wenig hygroskopische Kristalle. Schmp. 40 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\{\text{D}_8\}$ THF, 20 °C): $\delta = 2.66$ (Re-CH_3 , s, 3 H), 3.27 (CH_3 , s, 6 H), 3.43 (CH_2 , t, 4 H), 3.52 (CH_2 , t, 4 H), 3.39 ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$; aus Zersetzung,

- br). MS (EI, 70 eV, ^{187}Re , korrekte Isotopenmuster): m/z : 266 [$\text{CH}_3\text{Re}(\text{O}_2)\text{O}_2$], 250 [CH_3ReO_3], 89 [$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$], 59 [$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, Basispeak], M^+ nicht detektierbar. Korrekte Elementaranalyse ($\text{C}, \text{H}, \text{O}, \text{Re}$).
[5] 3: $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Re}$; $a = 1246.4(2)$, $b = 1496.4(3)$, $c = 714.9(1)$ pm, $V = 1333 \times 10^6 \text{ pm}^3$, Messung bei -80°C , $\rho_{\text{er}} = 2.16 \text{ gcm}^{-3}$, $\mu = 92.7 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 4$, orthorhombisch, $Pnma$ (Nr. 62), Enraf-Nonius CAD-4, $\lambda = 71.07 \text{ pm}$ (MoK_α , Graphit-Monochromator), ω -Scan, 3002 gemessene Reflexe (+ h , + k , $\pm l$), davon 1211 unabhängig, 1104 mit $I > 3\sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt, Strukturlösung mit Patterson-Methode und Differenz-Fourier-Synthesen, empirische Absorptionskorrektur auf Basis von Psi-Scan-Daten, Transmissionskoeffizienten 0.608 – 0.999, 125 verfeinerte Parameter, alle H-Atome gefunden und mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert. $R = \sum(|F_0| - |F_c|)/\sum|F_0| = 0.019$, $R_w = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2/\sum w|F_0|^2]^{1/2} = 0.021$, Restelektronendichte +1.75, –0.99 $\Delta e/\text{\AA}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57189, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[7] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, J. G. Kuchler, J. Behm, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1963–1970.
[8] a) P. Legzdins, E. C. Phillips, S. J. Rettig, L. Sánchez, J. Trotter, V. C. Yee, *Organometallics* **1988**, *7*, 1877–1878. b) H. Mirnou in *The Chemistry of Functional Groups, Peroxides* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1983**, Kap. 15; c) M. J. Nolte, E. Singleton, M. Laing, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6396–6400, zit. Lit.; d) G. Henriet-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 1–12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 29–38.
[9] W. A. Herrmann, C. C. Romaõ, R. W. Fischer, P. Kiprof, C. de Méric de Bellefon, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 183–185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *31*, 185–186.
[10] W. A. Herrmann, P. Watzlowik, P. Kiprof, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1101–1106.
[11] k_1 wurde auf Basis erster Ordnung (Olefins im Überschub) für die Reaktion **2** + Olefin \rightarrow **4** berechnet, $(c(\text{Olefin})) = 2 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $c(\mathbf{2}) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, k_2 , $c(\mathbf{1}) = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ und k_4 , $c(\mathbf{4}) = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 2.9 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ wurden analog bestimmt. Die Reaktion **2** \rightarrow **4** (k_3) ist erster Ordnung. E = Extinktion, S_1 = Startspektrum, S_n = n -tes Spektrum (Schlußspektrum).
[12] a) M. Postel, C. Brevard, H. Arzoumanian, J. G. Riess, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4922–4926; b) I. P. Gerrothanassis, M. Momenteau, *ibid.* **1987**, *109*, 6944–6947; c) B. I. P. Gerrothanassis, M. Momenteau, B. Loock, *ibid.* **1989**, *111*, 7006–7012; d) S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 1 (Grundlagen, ^{17}O , ^{33}S und ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie)*, Thieme, Stuttgart, **1992**, S. 107 ff., zit. Lit.

$\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2\text{Sm}\{\mu-(\eta^8:\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)\}-\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$: ein „inverser“ Organolanthanoid-Sandwichkomplex **

Von *Herbert Schumann**, *Jörn Winterfeld*,
Lothar Esser und *Gabriele Kociok-Köhn*

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

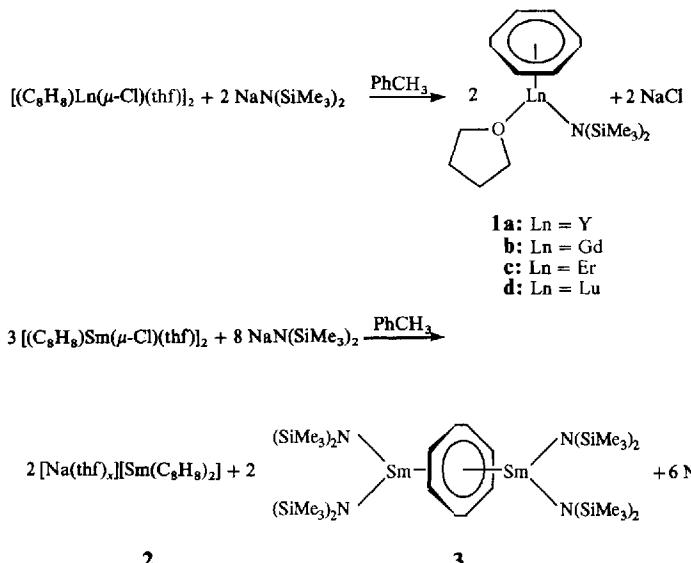
Das π -Elektronensystem eines aromatischen Kohlenwasserstoffes kann nicht nur auf einer Seite des planaren Ligandsystems Bindungsbeziehungen zu Metallen eingehen, was zu Halbsandwich- oder Sandwichkomplexen wie $[(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ bzw. Ferrocen führt, sondern auch auf beiden Seiten („invers“); dies wurde zuerst an den 1972 von Werner und Salzer entdeckten Tripeldecker-Sandwichverbindungen beobachtet^[11]. Später fanden Schmidbaur

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. J. Winterfeld, Dr. L. Esser, Dr. G. Kociok-Köhn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. +30/3142-2168

[**] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 79. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktoranden-Stipendium für J. W.) von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert. – 78. Mitteilung: H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, F. H. Görlitz, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

et al.^[2], daß solche inversen Sandwichkomplexe auch in den schon seit 1882 bekannten^[3] „Menshutkin-Komplexen“^[4] von Arsen, Antimon und Bismut mit Benzol vorliegen. Auch das 10π -Elektronensystem des Cyclooctatetraen-Dianions kann auf beiden Seiten des Arens jeweils ein Metallatom binden, symmetrisch in den Komplexen $[\text{K}(\text{diglyme})\{\mu-(\eta^8:\eta^8-\text{C}_8\text{H}_4\text{Me}_4)\}\text{K}(\text{diglyme})]$ ^[5] und $[\text{K}(\text{diglyme})\{\mu-(\eta^8:\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)\}\text{Ce}(\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)]$ (diglyme = Diethylenglycoldimethylether)^[6] sowie unsymmetrisch in $[(\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)\text{Nd}(\text{thf})_2\{\mu-(\eta^2:\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)\}\text{Nd}(\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)]$ ^[7] und $[\text{Li}(\text{thf})_2\{\mu-(\eta^2:\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)\}\text{Sm}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ ^[8].

Wir fanden nun mit (Cyclooctatetraen)bis[di[bis(trimethylsilyl)amido]samarium(III)] **3** einen einfachen inversen Sandwichkomplex eines 4f-Elementes: (Cyclooctatetraen)lanthanoidchloride (Lanthanoid = Y, Gd, Er und Lu) reagieren erwartungsgemäß mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid unter Bildung der Halbsandwichkomplexe **1a**–**1d**; mit (Cyclooctatetraen)samariumchlorid wird jedoch unter den gleichen Reaktionsbedingungen neben Natriumbis(cyclooctatetraen)samarat(**II**) der inverse Sandwich **3** erhalten (Schema 1).



Schema 1.

Die stark luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen **1a**–**1d** können kristallin in Ausbeuten von 42–58 % erhalten werden. Das Vorliegen von THF-Addukten für **1a**–**1d** lässt sich elementaranalytisch und für die diamagnetischen Verbindungen **1a** und **1d** zusätzlich NMR-spektroskopisch (^1H , ^{13}C) eindeutig belegen. Gut ausgebildete Einkristalle erhielten wir vom Lutetiumkomplex **1d** durch langsames Abkühlen einer gesättigten Cyclopantanlösung. Die Röntgenstrukturanalyse^[9] ergab drei symmetrieanabhängige Moleküle pro asymmetrischer Einheit. In Abbildung 1 ist die Festkörperstruktur des Moleküls **1** gezeigt. Betrachtet man den Mittelpunkt der η^8 -gebundenen Cyclooctatetraeneinheit als das Zentrum dieses Liganden, so ist das Lutetiumatom pseudo-trigonally-planar umgeben. Die mittleren Lu-C-Abstände (251.2(5) pm für Molekül 1, 250.0(5) pm für Molekül 2, 251.2(5) pm für Molekül 3) korrelieren mit den entsprechenden Bindungslängen in $[(\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{thf})]$ (255(1) pm)^[10], wenn man die unterschiedlichen Koordinationszahlen berücksichtigt. Der gemittelte Wert für die Lu-N-Bindung beträgt 219.3(3) pm und ähnelt unter Beachtung des kleineren Ionenradius von Lutetium der Y-N-Bindungslänge in $[(\eta^5-$