

α -CH-Acidität von Allylidien-Komplexen: Rheniumorganische Derivate des 1,2,3-Butatriens durch Dehydrochlorierung von Rhena(V)-allylidenen. Synthese und Strukturchemie¹⁾

Roland A. Fischer, Richard W. Fischer, Wolfgang A. Herrmann* und Eberhardt Herdtweck

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching bei München

Eingegangen am 21. April 1989

Key Words: CH Acidity / Rhenium complexes / Allylidene / Butatriene

Der Rhena(V)-allylidien-Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)ReCl₂ [$\eta^1\text{:}\eta^3\text{-}(\text{CH}_3)\text{-CC}(\text{Cl})\text{CH}_2$] (**2**) wird durch Lithiumhydroxid in Gegenwart von überschüssigem Pyridin quantitativ zu dem neuartigen rheniumorganischen 1,2,3-Butatrien-Derivat ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)ReCl₂[$\eta^3\text{-H}_2\text{CC}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{CCH}_2$] (**3**) dehydrohalogeniert. Dieses Ergebnis weist auf die bisher nicht beachtete CH-Acidität von Methylgruppen hin, die ein π -gebundenes Allylidien-Gerüst α -ständig substituieren. Einer Röntgenstrukturanalyse zufolge ist der von 1,2,3-Butatrien abgeleitete Ligand allylartig an das ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)ReCl₂-Fragment gebunden.

α -CH Acidity of Allylidene Complexes: Organorhenium Derivatives of 1,2,3-Butatriene by Dehydrochlorination of Rhena(V) Allylidenes. Synthesis and Structure

The rhena(V) allylidene complex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)ReCl₂ [$\eta^1\text{:}\eta^3\text{-}(\text{CH}_3)\text{-CC}(\text{Cl})\text{CH}_2$] (**2**) is quantitatively converted into the novel organorhenium 1,2,3-butatriene derivative ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)ReCl₂[$\eta^3\text{-H}_2\text{CC}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{CCH}_2$] (**3**) by lithium hydroxide in the presence of excess pyridine. This result shows so far not investigated CH acidity of methyl groups, that are substituting π -bonded allylidene frameworks at the α -position. According to an X-ray structure analysis, the coordination geometry of the 1,2,3-butatriene ligand is very similar to related allyl complexes of the ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)ReCl₂ fragment.

Die Chemie höhervalenter rheniumorganischer Verbindungen besitzt in dem Organorhenium(V)-chlorid **1** eine vielseitige Startverbindung, die Synthesewege zu Alkyl-, Alkin-, Carbin-, Hydrid- und Oxo-Derivaten dieses Metalls eröffnet hat²⁾. Der Komplex **1** reagiert beispielsweise nach Schema 1 mit α -CH-Gruppen besitzenden Alkinen in guten Ausbeuten zu neuartigen 2-Chlorallylidien-Komplexen, über deren Synthese und strukturelle Eigenschaften wir berichtet haben^{3–5)}. η^3 -Allylidien- bzw. η^3 -Vinylcarben-Komplexe sind insbesondere wegen ihrer möglichen Schlüsselrolle als Zwischenstufen der Dötz-Reaktion⁶⁾ von experimentellem wie theoretischem Interesse⁷⁾. Allen voran werden Insertionsreaktionen von Kohlenmonoxid in die Metall-Kohlenstoff-Bindungen des Allylidien-Liganden in diesem Zusammenhang intensiv untersucht⁸⁾.

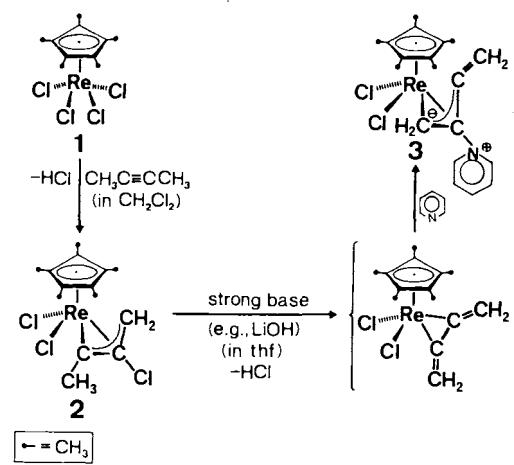
Wir berichten nachfolgend über einen ganz anderen, bisher nicht beachteten Aspekt der Allylidien-Reaktivität. Es ist bekannt, daß CH-Bindungen in α -Stellung zu metallstabilisierten, carbenoiden C-Atomen mehr oder minder aciden Charakter besitzen⁹⁾. Wenn die in einer vorangegangenen Publikation³⁾ vorgenommene Charakterisierung der Verbindung **2** als Allylidien-Komplex mit Beitrag einer Vinylcarben-Resonanzform zutreffend ist (Schema 1), dann sollte eine Deprotonierung der Methylgruppe möglich sein. Bei der Umsetzung von **2** mit geeigneten Basen könnte daher unter 1,2-Eliminierung von Chlorwasserstoff in der Koordinationssphäre des Rhenium-Atoms ein komplexstabilisiertes 1,2,3-Butatrien aus dem Allylidien-Liganden erzeugt werden. Nicht nur daß Butatrien-Komplexe selten sind, für elektro-

nenarme Komplexfragmente kennt man sie bisher überhaupt nicht¹⁰⁾.

A. Selektive 1,2-Eliminierung von HCl aus einem Chlorallylidien-Komplex

Die Basenstärke von Pyridin und Triethylamin reicht für eine Deprotonierung der Methylgruppe des 2-Chlorallylidien-Liganden der Komplexverbindung **2** nicht aus. Dagegen gelang eine Umsetzung von **2** mit stöchiometrischen Mengen Lithiumhydroxid in Tetrahydrofuran-Lösung schon bei Raumtemperatur in 30 Minuten. Das so erhaltene

Schema 1



Produktgemisch war allerdings nicht charakterisierbar. Übersichtlich verläuft die Dehydrohalogenierung nach Schema 1 mittels Lithiumhydroxid in Gegenwart von *überschüssigem Pyridin*. Praktisch quantitativ erhält man die orangefarbene Verbindung 3, deren Molekülstruktur wir durch Röntgenstrukturanalyse gesichert haben. Bemerkenswerterweise ist die 1,2-Eliminierung von HCl aus dem Chlorallylid-Liganden gegenüber einer ebenfalls denkbaren Chlorid-Substitution am Rhenium-Zentrum bevorzugt, während Alkyl- oder η^2 -Alkin-Komplexe des ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)- ReCl_2 -Fragments unter diesen Reaktionsbedingungen im allgemeinen leicht zu den entsprechenden Oxo-Verbindungen hydrolysiert werden^{11,12)}. Aus dieser Sicht ist die hier beschriebene Dehydrochlorierung ungewöhnlich.

B. Molekülstruktur eines rheniumorganischen Derivats des 1,2,3-Butatriens

Der neue Rhenium(III)-Komplex 3 kristallisiert aus Toluol bei -35°C in orangefarbenen Platten in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Abb. 1 zeigt die für den Kristallzustand gefundene Molekülstruktur. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 zusammengefaßt. In der Elementarzelle sind zwei verschiedene Molekülsorten A und B enthalten. Sie unterscheiden sich in ihren interatomaren Abstands- und Winkelbeziehungen allerdings nur unwesentlich, so daß die Diskussion der Molekülstruktur auf die Molekülsorte A beschränkt bleiben darf. Zusätzlich finden sich in der Elementarzelle noch zwei Moleküle Toluol auf kristallographisch inäquivalenten Positionen. Nur kurzzeitige Erwärmung eines solchen Einkristalls auf Raumtemperatur genügt, daß merkliche Mengen des eingelagerten Toluols durch Kanäle in der Gitterstruktur nach außen diffundieren; dadurch wird der Kristall zerstört. Ein geringer Verlust an Toluol war bei der Kristallpräparation für die Strukturbestimmung nicht vermeidbar, so daß die eine der beiden Toluol-Positionen nur mit einem Besetzungs faktor von 0.83 verfeinert werden konnte.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 3, Molekül A^{a)}

Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [grad]
Re(1)-Cl(1)	246.8(2)
Re(1)-Cl(2)	245.3(2)
Re(1)-C(1)	219.0(6)
Re(1)-C(2)	211.1(6)
Re(1)-C(3)	204.6(7)
Re(1)-C(21)	236.2(7)
Re(1)-C(22)	235.7(7)
Re(1)-C(23)	221.2(6)
Re(1)-C(24)	217.8(6)
Re(1)-C(25)	222.6(6)
Re(1)-Cp(1)	191.5
Re(1)-Cm(1)	183.9
N(11)-C(2)	148.5(7)
C(1)-C(2)	144.5(9)
C(2)-C(3)	142.8(8)
C(3)-C(4)	133.7(9)
Cl(1)-Re(1)-Cl(2)	83.58(6)
Cl(1)-Re(1)-C(1)	130.9(2)
Cl(1)-Re(1)-C(2)	94.4(2)
Cl(1)-Re(1)-C(3)	83.6(2)
Cl(1)-Re(1)-Cp(1)	114.03
Cl(1)-Re(1)-Cm(1)	104.32
Cl(2)-Re(1)-C(1)	81.4(2)
Cl(2)-Re(1)-C(2)	89.0(2)
Cl(2)-Re(1)-C(3)	125.8(2)
Cl(2)-Re(1)-Cp(1)	114.57
C(1)-Re(1)-Cp(1)	114.8
C(2)-Re(1)-Cp(1)	144.1
C(3)-Re(1)-Cp(1)	118.8
C(1)-Re(1)-C(2)	39.2(2)
C(2)-Re(1)-C(3)	40.1(2)
C(1)-Re(1)-C(3)	68.7(2)
C(1)-C(2)-C(3)	113.0(6)
C(2)-C(3)-C(4)	134.1(7)
Re(1)-C(3)-C(4)	153.2(5)

R. A. Fischer, R. W. Fischer, W. A. Herrmann, E. Herdtweck

Unter der Fehlordnung des Toluols (statistische Verteilung auf den Gitterpositionen und Fehlordnung der Orientierung) leidet die Strukturbestimmung. Die Verfeinerung wurde bei einem Übereinstimmungsfaktor $R_w = 0.034$ abgebrochen.

Auf den ersten Blick sind die Strukturen des Rhena(V)-allylidens 2 und seines Folgeprodukts 3 einander sehr ähnlich. Auch in 3 bildet das Re1-Atom mit den Atomen C1 bis C3 des C_4 -Liganden eine gefaltete Vierring-Geometrie (Abb. 1). Der Diederwinkel zwischen den durch Re1, C1, C2 und Re1, C2, C3 definierten Ebenen beträgt 109.5(2) $^\circ$. An die Stelle des Chlorid-Substituenten an C2 in 2 ist auf dem Weg zur Verbindung 3 ein Pyridinium-Substituent getreten; er ist über sein Stickstoff-Atom an C2 gebunden. Während jedoch das Atom C3 in 2 eine CH_3 -Gruppe [C(4)] trug, steht in 3 dort eine CH_2 -Gruppe [C(4)]. Der C_4 -Ligand darf also nach der Dehydrochlorierung als Derivat des 1,2,3-Butatriens beschrieben werden.

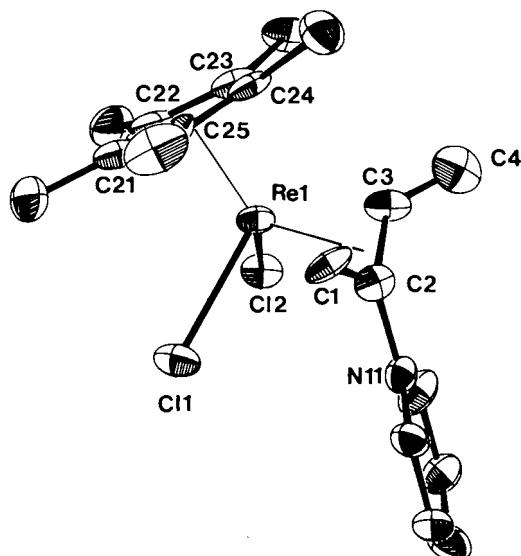


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung) der neuen Re^{III} -Verbindung 3, Molekül A, im Kristall. Die thermischen Schwingungssellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Der Abstand $\text{Re}-\text{C}4$ ist mit 253.4(9) pm deutlich zu lang für eine Bindungsbeziehung. Auch findet sich der Abstand $\text{C}3-\text{C}4$ mit 133.7(9) pm innerhalb des für CC-Doppelbindungen typischen Bereichs. Es muß deshalb angenommen werden, daß die π -Elektronen der $\text{C}3-\text{C}4$ -Doppelbindung nicht zur Bindung des C_4 -Liganden an das ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)- ReCl_2 -Fragment beitragen. Diesen Sachverhalt belegt im übrigen die Größe des zu 153.2(5) $^\circ$ ermittelten Winkels $\text{Re}1-\text{C}3-\text{C}4$. Der Methylenegruppe C4, die vom Metallatom „weggebogen“ ist, kann somit das $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal bei $\delta = 101.3$ [$^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 162$ und 157 Hz] schlüssig zugeordnet werden.

Die Abstände $\text{C}1-\text{C}2$ und $\text{C}2-\text{C}3$ stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit überein und liegen mit ihrem Durchschnittswert von 143.7 pm in dem für Allyl-Komplexe typischen Abstandsintervall, nämlich zwischen Einfach- und Doppelbindung. Im verwandten Allyl-Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)-

^{a)} Cp(1) bezeichnet den Schwerpunkt aus C(23), C(24) und C(25), Cm(1) bezeichnet den Schwerpunkt aus C(1), C(2) und C(3). — Die entsprechenden interatomaren Abstands- und Winkel-Beziehungen der zweiten Molekülsorte referiert Lit.⁵⁾, dort S. 180.

$\text{ReBr}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ beispielsweise haben wir CC-Abstände (Allyl) um 141.3 pm gefunden¹³⁾. Auch die Metall-Kohlenstoff-Abstände (Allyl) von 3 sind deutlich von jenen der Vorstufe 2 verschieden. Gegen einen carbenoiden Charakter des Atoms C3 spricht die große Re-C3-Bindungslänge, die 204.6(7) pm beträgt.

Dieser Rhenium-Kohlenstoff-Abstand sowie die beiden etwas längeren, zu 219.0(6) bzw. 211.1(6) pm gefundenen Abstände Re-C1/2 entsprechen eher Einfachbindungen. Der Winkel C1-C2-C3 stimmt mit 113.0(6) $^\circ$ praktisch mit dem entsprechenden Winkel im Allyl-Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)- $\text{ReBr}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ ¹³⁾ überein und ist kaum von dem für die Vorstufe 2 gefundenen Wert 117.3(3) $^\circ$ verschieden. Die Koordinationsgeometrie des C₄-Liganden im Komplex 3 erlaubt die Beschreibung der Verbindung als Allyl-Komplex des d⁴-Fragments ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)- ReCl_2 (Re^{III}). Das C₄-Fragment fungiert demzufolge als 4e-Ligand und ergänzt dadurch die Elektronenbilanz am Re-Atom zur Edelgaskonfiguration.

Eine formale 18e-Konfiguration am Re-Zentrum ließe sich auch erreichen, wenn das Pyridin-Molekül über sein Stickstoff-Atom nicht an den C₄-Liganden, sondern an das Re-Atom gebunden wäre, was auf das Monoalkin-Komplexbildung

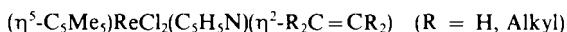


zutrifft³⁾ und im vorliegenden Fall auf einen „echten“ 1,2,3-Butatrien-Komplex der Formel



hinauslaufen würde. Der ungestörte 1,2,3-Butatrien-Ligand sollte dann analog einem Olefin η^2 -koordiniert sein, wie die in den wenigen bisher bekannten 1,2,3-Butatrien-Komplexen einheitlich der Fall ist¹⁰⁾.

Es war allerdings nicht möglich, in Gegenwart von Pyridin *Alkene* an das reduktiv erzeugte ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)- ReCl_2 -Fragment zu koordinieren, um so zu bislang unbekannten Alken-Komplexen des Typs



zu gelangen. Der nucleophile Angriff des Pyridins auf C2 des entstehenden 1,2,3-Butatrien-Liganden setzt im Zuge der Dehydrochlorierung von 2 offenbar die Voraussetzung zur Realisierung der besonders bevorzugten Allyl-Koordination am ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)- ReCl_2 -Fragment. Die Darstellung in Abb. 2 mag diese Vorstellung veranschaulichen.

Die in Abb. 2 dargestellte zwitterionische Struktur des gestörten 1,2,3-Butatrien-Liganden wird durch Beteiligung des freien Elektronenpaares des Stickstoff-Atoms (Pyridin) zum Aufbau des σ -Bindungsgerüstes des neuen C₄-Liganden möglich. Die erhebliche Tieffeld-Verschiebung der Signale der Ringprotonen des Pyridins im ¹H-NMR-Spektrum belegt die zu erwartende deutliche Positivierung dieses Molekülteils. Der zu 148.5(7) pm gefundene Abstand C2-N11 ist erwartungsgemäß im Bereich von C(sp²)-N(sp²)-Bindungslängen¹⁴⁾.

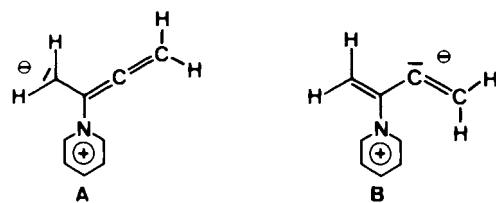


Abb. 2. Die zwitterionische Struktur des C₄-Liganden im derivatisierten Butatrien-Komplex 3

Die Grenzform A kann als Alkyl/Allen-Struktur und die Form B als Alken/Vinyl-Struktur aufgefaßt werden. Die sp²-Hybridisierung der Atome C1 und C4 des freien 1,2,3-Butatriens bleibt weitgehend erhalten, was sich in den Werten ¹J(C¹,H) von 163 bzw. 152 Hz und ¹J(C⁴,H) von 162 bzw. 157 Hz im ¹H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum zeigt¹⁵⁾. Der Winkel C2-C3-C4 beträgt 134.1(7) $^\circ$, weicht also in extremer Weise von der linearen Grenzstruktur A ab und trägt damit der durch die Komplexbildung erzwungenen sp \rightarrow sp²-Rehybridisierung am Atom C3 Rechnung.

Das Zustandekommen der typischen Grenzorbitalstruktur von allylartigen Systemen kann man sich durch Wechselwirkung der beiden 2p-Orbitale an C1 und C2, die im ungestörten Liganden die π -Bindung zwischen C1 und C2 vermitteln, und einem dazu coplanaren sp²-Hybridorbital am Atom C3 vorstellen (Abb. 3).

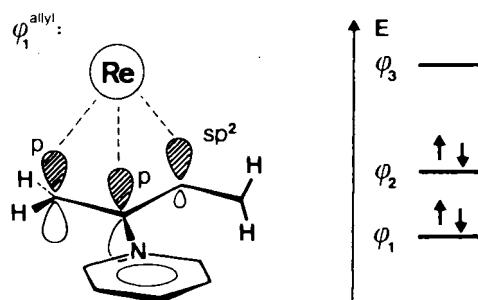


Abb. 3. Qualitative Darstellung eines der Grenzorbitale des C₄-Liganden im Re^{III}-Komplex 3

Aus geometrischen Gründen schließt dann die π -Bindung zwischen C3 und C4 einen rechten Winkel mit dem Allyl-Teil C1 bis C3 ein und kann daher elektronisch nicht mit dem Allyl-System wechselwirken. Zwei der so entstandenen drei allylartigen Ligand-Molekülorbitale sind mit insgesamt vier Elektronen besetzt, die in die Bindung an das Re-Fragment einbezogen werden.

Auf eine Besonderheit des ¹H-NMR-Spektrums von 3 muß noch hingewiesen werden. Alle dem C₄-Liganden zuzuordnenden Signale haben deutlich unterschiedliche Verschiebungswerte. Dem ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 4) zufolge sind die vier H-Atome auf zwei Methylengruppen verteilt, die bei ¹H-Kopplung als Doppeldoublets erscheinen (Signalgruppen C_c/C_b, Abb. 4 oben, bzw. C⁴/C¹, Abb. 4 unten). Daher sind im ¹H-NMR-Spektrum für alle Methylen-Protonen geminale Kopplungen ²J(H,H) im Bereich 2–8 Hz zu erwarten. Die zwei auf die an C1 gebundenen H-Atome zurückgehenden Signale (ihre Zuordnung wurde durch selektive

tive ^1H -Entkopplung im ^{13}C -Experiment erhärtet) zeigen innerhalb der Auflösungsgrenze der ^1H -NMR-Messung von ca. 0.1 Hz jedoch *keine* Aufspaltung. Die beiden an C4 gebundenen H-Atome weisen eine geringe Kopplung von 0.3 Hz auf. Im freien 1,2,3-Butatrien betragen die geminalen Kopplungen 9.5 Hz¹⁶⁾. Das Fehlen der ^1H -Kopplung der Methylengruppe C1 kann bestenfalls so erklärt werden, daß die Kopplungskonstante unerwartet kleiner als die Auflösungsgrenze der Messung ist.

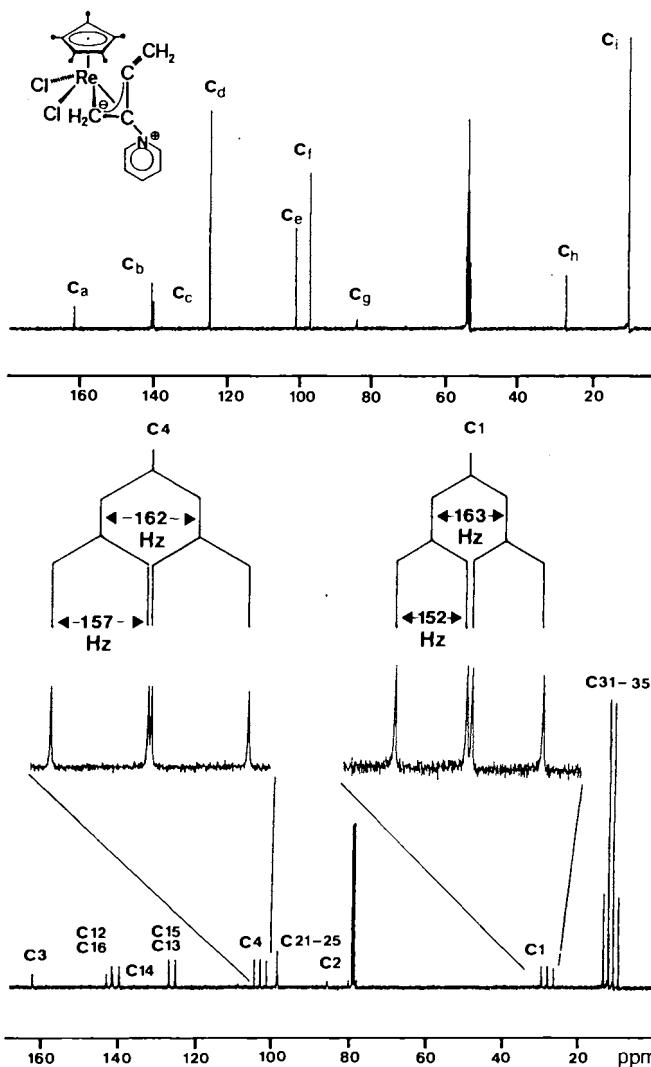
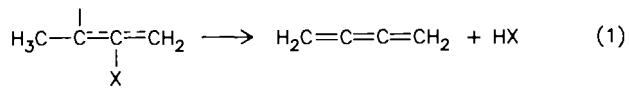


Abb. 4. ^{13}C -NMR-Spektren des „Butatrien“-Komplexes 3 (100.4 MHz, CDCl_3 , 25°C)

Schlußfolgerung

Die CH-Acidität unmittelbar an π -koordinierte Allylidens-Liganden gebundener Methylgruppen war ein bisher nicht beachtetes und schon gar nicht präparativ genutztes Phänomen. Die Deprotonierung solcher Systeme sollte dann begünstigt sein, wenn in Nachbarposition anionische Substituenten auftreten, die sich an einer 1,2-Eliminierung beteiligen können. Im einfachsten Fall könnten dann gemäß (1) durch Basenreaktion die seltenen 1,2,3-Butadiene in der Metall-Koordinationssphäre erzeugt und stabilisiert wer-

den. Das hier beschriebene Beispiel unterliegt allerdings einer Fortreaktion mit Pyridin, was darauf hindeutet, daß solche Systeme electrophil sind.



Experimenteller Teil

Die Darstellung von 3 wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Luft- und Feuchtigkeitseinwirkung in standardisierten Glasapparaturen durchgeführt (unter nachgereinigtem Stickstoff; Schlenk-Rohr-Technik). Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet, stickstoffgesättigt und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Zur präparativen Säulenchromatographie wurde eine thermostatisierbare Säule verwendet (Wasserkühlung ca. 15°C, stationäre Phase silanisiertes Kieselgel 60, Merck 7719; 3 d im Hochvakuum ausgeheizt und stickstoffgesättigt). — IR: FT-Infrarot-Spektrometer 5-DX der Fa. Nicolet, Intensitäten: m mittel; sst sehr stark; st stark; s schwach; sh Schulter. — NMR: FT-NMR-Spektrometer JMX-GX-400, δ -Werte [ppm] (Multiplizität, rel. Intensität), br = breites Bandensignal. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen sind auf das verwendete Lösungsmittel als internem Standard bezogen und gegenüber TMS korrigiert. — Massenspektren: Varian MAT 311 A (70 eV).

1) *Dichloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)/ η^3 -2-(pyridin-N)-1,2,3-butatrien)rhenium(III) (3): Eine Lösung von 480 mg (1.0 mmol) (η^5 -C₅Me₅)ReCl₂[η^1 : η^3 -(CH₃)CC(Cl)CH₂] (2)³⁾ und 0.5 ml absol. Pyridin in 50 ml Tetrahydrofuran wird mit 500 mg fein pulverisiertem Lithiumhydroxid versetzt. Die tiefgrüne Reaktionsmischung röhrt man intensiv bei Raumtemperatur. Binnen 30 min erhält man eine leuchtend rotorange Lösung. Nach weiteren 30 min filtriert man und bringt die Lösung im Ölumpenvakuum zur Trockne. Den orangebraunen Rückstand extrahiert man wiederholt mit jeweils 25 ml Diethylether/Dichlormethan (5+1 Vol.-Teile). Die vereinigten Extrakte werden filtriert und i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen und an silanisiertem Kieselgel/n-Hexan (Säule 40 × 1.5 cm) chromatographiert. Den Produktkomplex 3 eluiert man mit n-Hexan/Dichlormethan/Diethylether (10+2+1 Vol.-Teile) als langgezogene intensiv orange Zone (490 mg, 95%). Analysenreines 3 erhält man nach Umkristallisation aus Toluol bei -35°C und 12stdg. Trocknen der erhaltenen orangefarbenen Kristalltafeln im Hochvakuum. Rein-ausb. 375 mg (72%). — ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 20°C): C₅H₅N δ = 8.83 (d, 2H), 7.82 (t, 1H), 7.57 (t, 2H); CH₂ 5.66 (s, 1H), 4.26 (s, 1H), 3.41 [d, 1H, J (H,H) 1.5 Hz], 1.92 [d, 1H, J (H,H) 1.5]; C₅Me₅ 1.78 (s, 15H). — ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 20°C): H₂C=C = δ = 160.6 (s); H₂C=C(py) = 83.6 (s, br); C₅H₅N 139.2 [d, J (C,H) 169 Hz], 139.1 [d, J (C,H) 188], 124.1 [d, J (C,H) 167]; H₂C=C = 101.3 [dd, J (C,H) 162, J (C,H) 157]; C₅Me₅ 96.9 (s); H₂C= 26.6 [dd, J (C,H) 163, J (C,H) 152], 9.8 [q, J (C,H) 128]. — IR (KBr, cm^{-1} ; Auszug): $\nu(\text{CH})$ = 3050 s, 2963 m, 2912 m, 2856 sh; $\delta(\text{CH})$ = 1478 st; $\nu(\text{CMe}-\text{CMe})$ = 1375 st; $\nu(\text{C}-\text{N})$ = 1263 st; $\nu(\text{CMe}-\text{CRe})$ = 1032 st, 1019 st; $\delta(\text{C}-\text{H})$ = 780 m, 676 m; $\nu(\text{ReCl})$ = 325 s, 300 s. — EI-MS (70 eV): m/z (%) = 523 ([M]⁺, 19), 444 ([M - C₅H₅N]⁺, 8), 392 ([M - C₅H₅N - C₄H₄]⁺, 24), 356 ([M - C₅H₅N - C₄H₄ - HCl]⁺, 51), 79 ([C₅H₅N]⁺, 100), 53 ([C₄H₅]⁺, 90), 52 ([C₄H₄]⁺, 48).*

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{NRe}$ (523.5) Ber. C 43.59 H 4.62 Cl 13.54 N 2.67
Gef. C 43.77 H 4.68 Cl 14.40 N 2.48

2) *Röntgenstrukturanalyse von 3¹⁷⁾: Ein geeigneter Einkristall wurde durch Kristallisation von analysenreinem 3 aus reinem To-*

luol bei -35°C erhalten. Molmasse 615.7 a.m.u.; $F(000) = 2432$; systematische Auslöschungen $h0l$ ($h + l = 2n + 1$), $0k0$ ($k = 2n + 1$); Raumgruppe monoklin, $P2_1/c$ (Int. Tab. Nr. 14); Gitterkonstanten: Least-squares-Verfeinerung von 43 Reflexlagen im Winkelbereich $37.7^{\circ} < \Theta < 44.8^{\circ}$; Programm PARAM¹⁸⁾, $a = 1547.7(3)$, $b = 1116.2(2)$, $c = 2870.2(25)$ pm, $\beta = 95.57(3)^{\circ}$, $V = 4935 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$; $q(\text{ber.}) = 1.657 \text{ gcm}^{-3}$; Gerät CAD4 (Enraf-Nonius), Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.07 \text{ pm}$ (Mo-K_{α}); Temp. $-60 \pm 3^{\circ}\text{C}$; Meßbereich $1.0^{\circ} < \Theta < 25.0^{\circ}$, $h(0/18)$, $k(0/13)$, $l(-34/34)$; Meßzeit max. 60 s; Meßmodus ω -scan; Scanbreite $(1.75 \pm 0.30 \cdot \tan \Theta)^{\circ} \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; Intensitätskontrolle alle 3600 s je 3 Kontrollreflexe; Orientierungskontrolle alle 100 Reflexe je 3 Kontrollreflexe; 7861 gemessene Reflexe (davon 514 ausgelöscht), 6021 unabhängige Reflexe,

Tab. 2. Atomparameter für Verbindung 3. Die Wasserstoffatome sind isotrop verfeinert (*). Anisotrop verfeinerte thermische Parameter sind in der äquivalenten Form angegeben, definiert durch: $B_{eq} = (4/3) \cdot [a_1 \cdot B(1,1) + b_2 \cdot B(2,2) + c_2 \cdot B(3,3) + ab(\cos \gamma) \cdot B(1,2) + ac(\cos \gamma) \beta \cdot B(1,3) + bc(\cos \alpha) \cdot B(2,3)]$

Atom	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Re1	0.37612(3)	0.03024(4)	0.36088(2)	2.037(8)
Re2	0.86911(3)	0.17703(3)	0.35193(2)	1.851(8)
C11	0.4645(2)	0.1736(2)	0.3204(1)	2.75(6)
C12	0.2932(2)	0.2097(2)	0.3778(1)	3.15(6)
C13	0.9574(2)	0.0334(2)	0.3115(1)	2.71(6)
C14	0.7866(2)	-0.0036(2)	0.3690(1)	2.93(6)
N11	0.2469(5)	0.0900(7)	0.2688(3)	2.2(2)
N41	0.7417(5)	0.1154(7)	0.2601(3)	2.4(2)
C1	0.2451(6)	-0.0394(10)	0.3419(4)	2.9(2)
C2	0.2873(6)	-0.0013(8)	0.3016(4)	2.5(2)
C3	0.3688(6)	-0.0590(8)	0.2983(4)	2.6(2)
C4	0.4029(7)	-0.1211(10)	0.2648(4)	4.2(3)
C5	0.7386(6)	0.2471(10)	0.3325(4)	3.1(3)
C6	0.7789(6)	0.2072(8)	0.2921(3)	2.1(2)
C7	0.8607(6)	0.2638(8)	0.2889(4)	2.4(2)
C8	0.8965(7)	0.3233(9)	0.2547(4)	3.7(3)
C12	0.1608(6)	0.1110(9)	0.2673(4)	2.8(2)
C13	0.1235(6)	0.1967(9)	0.2378(4)	3.0(3)
C14	0.1728(7)	0.2608(9)	0.2082(4)	3.8(3)
C15	0.2608(6)	0.2357(9)	0.2091(4)	3.0(3)
C16	0.2964(6)	0.1506(9)	0.2397(4)	3.3(3)
C21	0.4215(6)	0.0341(9)	0.4418(4)	2.9(2)
C22	0.4967(6)	0.0266(9)	0.4177(4)	3.2(2)
C23	0.4903(6)	-0.0773(9)	0.3878(4)	2.7(2)
C24	0.4083(6)	-0.1374(8)	0.3973(4)	2.6(2)
C25	0.3677(6)	-0.0624(9)	0.4290(3)	2.5(2)
C31	0.4084(7)	0.1309(11)	0.4759(4)	4.5(3)
C32	0.5751(7)	0.1090(10)	0.4222(4)	4.1(3)
C33	0.5612(6)	-0.1263(10)	0.3592(4)	3.8(3)
C34	0.3824(7)	-0.2644(10)	0.3824(4)	4.0(3)
C35	0.2860(7)	-0.0933(11)	0.4517(4)	4.9(3)
C42	0.6552(6)	0.0879(9)	0.2607(4)	2.9(2)
C43	0.6189(6)	0.0025(9)	0.2307(4)	3.1(3)
C44	0.6669(7)	-0.0549(9)	0.2000(4)	3.9(3)
C45	0.7542(6)	-0.0226(9)	0.1993(4)	3.2(3)
C46	0.7900(6)	0.0604(9)	0.2292(4)	2.9(3)
C51	0.9898(6)	0.1833(9)	0.4090(3)	2.4(2)
C52	0.9155(6)	0.1746(9)	0.4333(3)	2.6(2)
C53	0.8589(6)	0.2739(8)	0.4186(3)	2.0(2)
C54	0.9015(6)	0.3459(8)	0.3880(3)	2.2(2)
C55	0.9827(6)	0.2873(9)	0.3792(4)	2.4(2)
C61	1.0665(6)	0.1013(10)	0.4143(4)	3.5(3)
C62	0.8957(6)	0.0822(10)	0.4682(4)	3.4(3)
C63	0.7778(6)	0.3024(9)	0.4423(4)	3.1(3)
C64	0.8746(7)	0.4723(8)	0.3700(4)	2.9(2)
C65	1.0536(6)	0.3350(9)	0.3526(4)	3.3(3)
C70	0.194(2)	0.523(2)	0.436(1)	19(1)*
C71	0.106(1)	0.614(1)	0.431(1)	6.8(4)*
C72	0.048(1)	0.630(1)	0.460(1)	6.8(4)*
C73	-0.025(1)	0.713(1)	0.452(1)	8.9(5)*
C74	-0.018(1)	0.772(1)	0.410(1)	5.3(3)*
C75	0.043(1)	0.754(1)	0.379(1)	6.2(3)*
C76	0.108(1)	0.676(1)	0.386(1)	7.8(4)*
C80	0.273(1)	0.318(2)	0.557(1)	11.8(7)*
C81	0.343(1)	0.403(1)	0.574(1)	5.0(4)*
C82	0.368(1)	0.442(2)	0.616(1)	7.2(5)*
C83	0.428(1)	0.519(2)	0.628(1)	7.1(5)*
C84	0.470(1)	0.566(2)	0.594(1)	8.0(5)*
C85	0.441(1)	0.537(2)	0.549(1)	8.3(5)*
C86	0.381(1)	0.455(2)	0.535(1)	8.7(5)*

466 unbeobachtete Reflexe mit $I < 1.0 \cdot \sigma(I)$, 5555 unabhängige Reflexe mit $I > 1.0 \cdot \sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt. Atomkoordinaten siehe Tab. 2.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich 60 Schweratome (46 mit anisotropen und 14 mit isotropen Temperaturfaktoren), 64 Wasserstoffatome (isotrope Temperaturfaktoren); 417 Parameter wurden full-matrix-verfeinert (11.8 Reflexe pro Parameter); Lösung nach direkten Methoden. Es wurden die Atomfaktoren für Neutralatome benutzt¹⁹⁾, und die anomale Dispersion wurde berücksichtigt²⁰⁾. Innerhalb von 166.0 h Belichtungszeit verloren drei Kontrollreflexe je 2.5% an Intensität. Eine Korrektur erfolgte nicht. Eine numerische Absorptionskorrektur auf der Basis von sechs indizierten Flächen wurde durchgeführt ($\mu = 52.2 \text{ cm}^{-1}$); die Extinktion wurde nicht korrigiert. Gewichtung: $w = 1/\sigma^2(F_o)$; shift/error: < 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: $+1.28 \text{ e}/\text{\AA}^3$; $1.85 \text{ e}/\text{\AA}^3$, 91 pm neben Schweratom Rhenium; $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.048$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.034$; GOF = $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 2.934$. Verfeinert wurde der Ausdruck $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$. Cp bezeichnet den Schwerpunkt des C_5Me_5 -Liganden. Der Ligand ist dezentral koordiniert [$\text{Re1}-\text{C}(21 \dots 25) = 217.8 \dots 235.7 \text{ pm}$]. Die Strukturrechnung erfolgte im Programmsystem STRUX-II²¹⁾ mit den Programmen MULTAN²²⁾, ORTEP²³⁾, SCHAKAL²⁴⁾ und PARAM¹⁸⁾ mit Hilfe des Rechners VAX 11/730.

CAS-Registry-Nummern

2: 111772-75-9 / 3: 121425-36-3 / 3 · 2 Toluol: 121425-37-4

¹⁾ Auszug aus der Dissertation R. A. Fischer, Technische Universität München, 1989.

²⁾ Zusammenfassungen: ^{2a)} W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 111. — ^{2b)} W. A. Herrmann, J. Okuda, *J. Mol. Catal.* **41** (1987) 109. — ^{2c)} W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthartd, J. Okuda, *Polyhedron* **6** (1987) 1165. — ^{2d)} W. A. Herrmann, *Comments Inorg. Chem.* **7** (1988) 73. — ^{2e)} W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1297. — ^{2f)} W. A. Herrmann, *Kontakte (Darmstadt)* **1988** (Nr. 1), 3. — ^{2g)} W. A. Herrmann in *Organometallics in Organic Synthesis*, S. 121 (A. de Meijere, H. tom Dieck, Eds.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1987.

³⁾ W. A. Herrmann, R. A. Fischer, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1284.

⁴⁾ W. A. Herrmann, R. A. Fischer, J. K. Felixberger, R. A. Paciello, P. Kiprof, E. Herdtweck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1391.

⁵⁾ R. A. Fischer, *Dissertation*, Technische Universität München, 1989.

^{6a)} K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **87** (1975) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 644. — ^{6b)} K. H. Dötz, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1689.

⁷⁾ M. Hämerle, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, 1989.

⁸⁾ T. Mitsudo, H. Watanabe, T. Sasaki, Y. Takegami, Y. Watanabe, *Organometallics* **8** (1989) 368, und dort zitierte Literatur.

⁹⁾ C. G. Kreiter, *Angew. Chem.* **80** (1968) 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 390.

^{10a)} J. N. Gerlach, R. M. Wing, P. C. Elligen, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2959. — ^{10b)} T. E. Bauch, H. Konowitz, W. P. Giering, *J. Organomet. Chem.* **114** (1976) C15. — ^{10c)} D. Bright, O. S. Mills, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2465. — ^{10d)} M. I. Bruce, R. C. F. Gardner, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, M. Welling, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 621. — ^{10e)} P. J. Stang, M. R. White, *Organometallics* **2** (1983) 720. — ^{10f)} L. Hagele, R. West, J. Calabrese, J. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4888. — ^{10g)} D. Bright, O. S. Mills, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1979.

¹¹⁾ W. A. Herrmann, R. A. Fischer, W. Amslinger, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **362** (1989) 333.

¹²⁾ 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.

- ¹³⁾ W. A. Herrmann, M. Flöel, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **358** (1988) 321.
- ¹⁴⁾ H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- ¹⁵⁾ N. J. Koole, M. J. A. de Bie, P. E. Hansen, *Org. Magn. Reson.* **22** (1984) 146.
- ¹⁶⁾ R. W. Kunz, V. Bilinski, W. von Philipsborn, A. S. Dreiding, *Org. Magn. Reson.* **22** (1984) 349.
- ¹⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53822, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁸⁾ XRAY 76-SYSTEM, Programm PARAM, angepaßt an den Rechner VAX 11/730 von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Technische Universität München (1986).
- ¹⁹⁾ D. T. Comer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.3.1., Kynoch Press, Birmingham (England) 1974.
- ²⁰⁾ D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham (England) 1974.
- ²¹⁾ R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, E. Herdtweck, STRUX-II, *Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendiffraktionsdaten*, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985).
- ²²⁾ P. Main, MULTAN 11/82, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, University of York, York (England) 1982.
- ²³⁾ C. K. Johnson, ORTEP, *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA) 1965.
- ²⁴⁾ E. Keller, SCHAKAL, *Ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmödellen*, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, 1986.

[123/89]