

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, LXXI¹⁾

Offenkettige und ringförmige Organorhenium-Komplexe der π -Aromaten-Reihe: sauerstoff-, schwefel- und selenhaltige Derivate. Starker statischer *trans*-Einfluß in der Kristall- und Molekülstruktur von Di- μ -sulfido-bis-[oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)]

Wolfgang A. Herrmann*, Karin A. Jung und Eberhardt Herdtweck

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

Eingegangen am 21. April 1989

Key Words: Rhenium complexes, with π -aromatic, O-, S-, Se-containing ligands

Durch Umsetzung des Re(V)-Komplexes (η^5 -C₅Me₅)ReCl₄ (**1b**) mit Lithiumhydroxid läßt sich sehr einfach die Schlüsselverbindung (η^5 -C₅Me₅)₂Re₂O₄ (**2**) herstellen. Behandlung von **2** mit Kohlenstoffdisulfid in der Hitze gibt den neuen μ -Sulfido-Komplex (η^5 -C₅Me₅)₂Re₂(μ -S)₂O₂ (**3**), der einer Röntgenstrukturanalyse zufolge zueinander *trans*-ständige, stark dezentral π -koordinierte Ringliganden und brückenständige Schwefelatome aufweist (pseudotetraedrische Metallkoordination). Der Komplex (η^5 -C₅Me₅)ReOCl₂ (**1a**) ergibt mit Silbersalzen von anorganischen und organischen Säuren die neuen Verbindungstypen **4–8** und **9a**. Die η^2 -Sulfito- und η^2 -Selenito-Komplexe **9b** bzw. **9c** erhält man durch Cycloaddition von Schwefel- bzw. Selendioxid an Rhenium-Sauerstoff-Bindungen von **2**.

Multiple Bonds between Main-Group Elements and Transition Metals, LXXI¹⁾. – Open-Chain and Cyclic Organorhenium Complexes of π -Aromatic Ligands: Oxygen-, Sulfur-, and Selenium-Containing Derivatives. Strong Static *trans* Influence in the Crystal and Molecular Structure of Di- μ -sulfido-bis[oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)]

The key compound (η^5 -C₅Me₅)₂Re₂O₄ (**2**) is synthesized by reaction of the rhenium(V) compound (η^5 -C₅Me₅)ReCl₄ (**1b**) with lithium hydroxide. Treatment of **2** with hot carbon disulfide yields the new μ -sulfido complex (η^5 -C₅Me₅)₂Re₂(μ -S)₂O₂ (**3**). This compound has strongly off-centroid π -coordinated ring ligands in *trans* position to each other as well as bridging sulfur atoms (X-ray structural analysis; pseudotetrahedral coordination around the metal atom). The complex (η^5 -C₅Me₅)ReOCl₂ (**1a**) yields the new types of compounds **4–8** and **9a** upon treatment with silver salts of inorganic or organic acids. The η^2 -sulfito and η^2 -selenito complexes **9b** and **9c** are obtained by cycloaddition of sulfur dioxide and selenium dioxide, resp., to rhenium-oxygen bonds of **2**.

In einer Kurzmitteilung haben wir gezeigt, daß die Organorhenium(V)-Verbindung **1a** der Formel (η^5 -C₅Me₅)ReOCl₂ mit Silbercarbonat einen Carbonato- und mit Silbersulfat einen Sulfato-Komplex mit interessanten thermischen und molekulodynamischen Eigenschaften ergibt²⁾. Hieran anknüpfend stellte sich die Frage nach der Verallgemeinerungsfähigkeit dieser Synthesemethode für einkernige Organorhenium(V)-Chelatkomplexe. Dabei sollte auch dem Problem der Schwefel- und Selen-Analoga nachgegangen werden^{3,4)}. Über Teilerfolge auf diesen beiden sich einander ergänzenden Arbeitsgebieten berichten wir in der vorliegenden Veröffentlichung.

Präparative und strukturrechemische Ergebnisse

1. Sauerstoff/Schwefel-Austausch mittels Kohlenstoffdisulfid. Ein erster Oxo-sulfido-Komplex der Organorheniumreihe

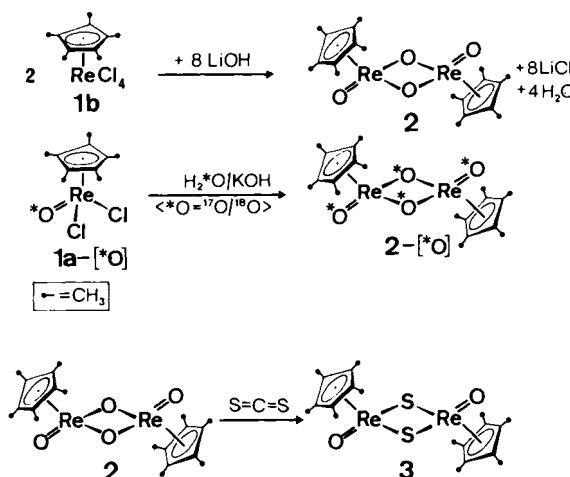
Als sicherer Start in die Organorhenium-Chemie der π -Aromaten-Reihe hat sich die zweikernige Verbindung **2** der Formel (η^5 -C₅Me₅)₂Re₂O₄ erwiesen⁵⁾. Trotz ihrer vergleichsweise hohen Reaktivität ist sie ein häufig anzutreffendes Reaktionsprodukt. Sie ist daher nach einer Reihe von Syn-

thesemethoden zugänglich, deren gebräuchlichste die partielle Desoxygenierung der Stammsubstanz (η^5 -C₅Me₅)ReO₃ mittels Triphenylphosphan, Tris(*m*-sulfophenyl)phosphan [als Natriumsalz P(C₆H₄-*m*-SO₃⁻Na⁺)₃] oder polymer gebundenes Triphenylphosphan^{5,6)}. Hat man allerdings den Komplex (η^5 -C₅Me₅)ReCl₄ (**1b**) zur Hand, so ist die in Schema 1 formulierte neue Darstellungsmethode für **2** unübertroffen, weil sie einfach durchführbar ist, rasch verläuft und Reinausbeuten von mindestens 90% ergibt (vgl. Exp. Teil). Da für die ¹⁷O-NMR-Charakterisierung von Folgeprodukten das isotopenmarkierte Startmaterial **2-[¹⁸O]** verfügbar sein muß (vgl. Exp. Teil), haben wir das ¹⁷O/¹⁸O-Isotopomerengemisch durch alkalische Hydrolyse von **1a** mit markiertem Wasser hergestellt. Auch mit isotopenmarkiertem Lithiumhydroxid gelangt man gemäß Schema 1 zu **2-[¹⁸O]**, wenn man vom Tetrachloro-Komplex **1b** ausgeht.

Bisherige Versuche zur Synthese der schwefelanalogen Derivate von **1a** und **2** waren gescheitert. Wenngleich bei solchen Umsetzungen, in denen elementarer Schwefel und Bis(trimethylsilyl)sulfid als Schwefelüberträger fungieren sollten³⁾, Sulfido-Komplexe entstanden waren, so doch nur

in Verbindungsgemischen mit Dominanz höherkerniger Cluster-Verbindungen. Für eine selektive Schwefelung der wichtigen Schlüsselverbindung **2** hat sich nun Kohlenstoffdisulfid bewährt: In der Siedehitze ergibt es recht übersichtlich gemäß Schema 1 den Komplex **3**, während dieselbe Startverbindung gegen elementaren Schwefel auch unter drastischen Bedingungen inert ist.

Schema 1



Nach Ausweis einer Röntgenstrukturanalyse kristallisiert $\mathbf{3}$ isostrukturrell mit der formelanalogen Molybdän-Verbindung⁷⁾. Hier wie dort nehmen die beiden Schwefelatome des Moleküls Brückenpositionen ein, während die beiden Sauerstoffatome terminal koordiniert sind (Abb. 1). Sowohl der $\mathbf{Re}_2\mathbf{S}_2^{2-}$ - als auch der $\mathbf{Mo}_2\mathbf{S}_2$ -Vierring ist planar; sein Mittelpunkt ist das Symmetriezentrum des Moleküls. Jeweils gleichartige Liganden stehen bezüglich dieser Gerüstebene in *trans*-Positionen zueinander. Vergleichbare Winkel im Vierring weichen jedoch stark voneinander ab, was die Ursache in der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration findet ($\mathbf{d}^1\text{-Mo}^{\mathbf{V}}$ bzw. $\mathbf{d}^2\text{-Re}^{\mathbf{V}}$). Im ersten Fall ist eine \mathbf{MoMo} -

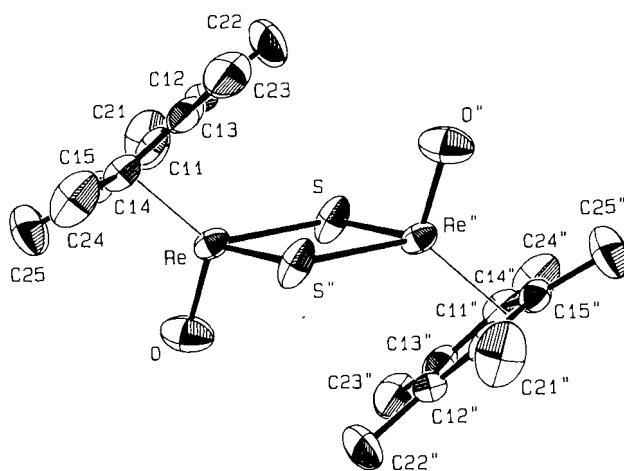


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung)⁹⁾ von **3** im Kristall; ohne Wasserstoffatome

Bindung notwendig, deren Knüpfung die Aufweitung des S,Mo,S'-Winkels erzwingt. Demgegenüber ist der in 3 zu 299.0(4) pm ermittelte Schwefel-Schwefel-Abstand als sehr kurze nichtbindende Wechselwirkung zu interpretieren (Tab. 1)⁸⁾.

Tab. 1. Atomparameter der zentrosymmetrischen Organorhenium-(V)-Verbindung ($\eta^5\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-S})_2\text{O}_2$ (3); der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert nach $B_{\text{eq}} = (4/3) \cdot [a^2 \cdot B(1,1) + \dots + c^2 \cdot B(3,3)]$; Cp bezeichnet den Schwerpunkt aus C11, C14 und C15

Atom	x	y	z	B_{eq} (Å 2)
Re	0.69765 (2)	0.15906 (2)	0.19135 (4)	2.589 (6)
S	0.7549 (8)	0.2194 (7)	0.4158 (3)	3.71 (6)
O	0.5963 (3)	0.1714 (4)	0.2161 (8)	4.9 (2)
C11	0.7457 (5)	0.0344 (4)	0.2397 (11)	3.2 (2)
C12	0.8231 (4)	0.7309 (5)	0.2060 (13)	3.5 (2)
C13	0.8204 (5)	0.1048 (5)	0.0539 (12)	3.6 (2)
C14	0.7432 (5)	0.0845 (4)	-0.0134 (10)	2.6 (2)
C15	0.6990 (5)	0.0359 (4)	0.0959 (11)	2.7 (2)
C21	0.7256 (7)	-0.0147 (6)	0.3929 (13)	6.0 (3)
C22	0.8940 (6)	0.0856 (6)	0.3292 (17)	9.1 (4)
C23	0.8897 (5)	0.1506 (6)	-0.0273 (15)	5.8 (3)
C24	0.7216 (6)	0.0949 (6)	-0.1822 (12)	5.1 (3)
C25	0.6229 (5)	-0.0099 (6)	0.0704 (14)	5.0 (3)
Cp	0.7292	0.0516	0.1074	

Tab. 2. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [grad] im Komplex $(n^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\mu\text{-S})_2\text{O}_2$ (3)^a

Abstände [pm]					
Re - S	234.3(2)	Re ...	Re	365.9(6)	{290.4(1)}
Re - S"	232.9(1)	S ...	S	299.0(4)	{360.6(2)}
Re - O	169.1(4)				
Re - C11	223.4(5)	C11 -	C12	145.1(7)	
Re - C12	250.3(5)	C12 -	C13	139.1(9)	
Re - C13	249.6(5)	C13 -	C14	143.1(7)	
Re - C14	225.3(5)	C14 -	C15	142.3(8)	
Re - C15	218.0(5)	C15 -	C11	144.1(8)	
Re - Cp	197.4				

<u>Winkel</u> (grad)		
S	- Re - S"	79.60(6)
S	- Re - O	104.1(2)
S	- Re - Cp	124.5
S"	- Re - O	106.0(1)
S"	- Re - Cp	122.6
O	- Re - Cp	114.3
Re - S - Re"		100.41(6)
		{ 77.68(4) }

^{a)} Cp bezeichnet den Schwerpunkt aus C11, C14 und C15; in geschweiften Klammern sind die Vergleichswerte der formelanalogen Molybdänverbindung angegeben⁷⁾.

Ein augenfälliges Strukturmerkmal in 3 ist die ausgeprägte dezentrale Metallkoordination des π -Aromaten-Liganden. Wie aus der Projektionszeichnung hervorgeht (Abb. 2), findet hier die π -Allyl-Koordination eine noch wesentlich stärkere Ausprägung als in vergleichbaren Komplexen des Formeltyps (η^5 -C₅Me₅)ReOX₂ (ein- und zweikerige Derivate)^{6,10}. Die Abstände der drei näher am Metall befindlichen Kohlenstoffatome C11, C14 und C15 messen 218.0 ... 225.3 pm, während die beiden übrigen Kohlenstoffatome 250.3 und 249.6 pm vom Metall entfernt sind; dies entspricht einer mittleren Abstandsdifferenz von 18 pm (Tab. 2). Weit weniger ausgeprägt tritt diese „Ringverschiebung“ auch in der ansonsten isostrukturellen Molybdän-Verbindung auf⁷.

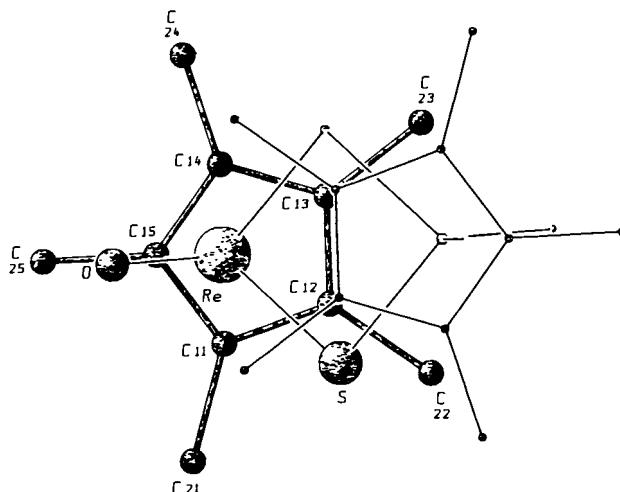
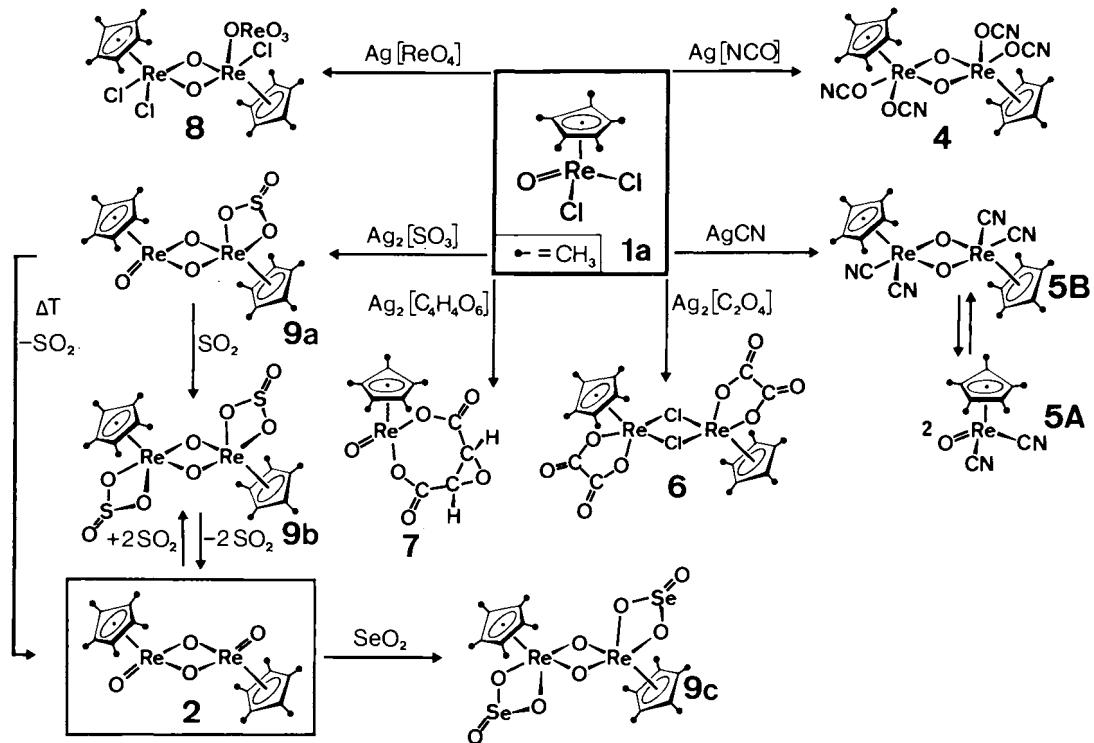


Abb. 2. Projektion auf die beste Ebene des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden C11–C15 (SCHAKAL-Darstellung¹¹⁾ in 3

Wenngleich die Unsymmetrie der π -Koordination sich auch im vorliegenden Beispiel nicht auf die in Lösung ermittelten spektroskopischen Daten, insbesondere nicht auf die NMR-Daten, niederschlägt und in Lösung vermutlich bestenfalls bei sehr tiefen Temperaturen erhalten bleibt, so ist dieses wiederholt beobachtete Phänomen auf die ausgeprägten π -Donor-Qualitäten des Oxo-Liganden im Vergleich zu Halogeno- und offensichtlich auch Sulfido-Gruppen zurückzuführen, wobei die Literatur bisher nur bei Rhenium dermaßen große Effekte kennt. Abb. 1 und 2 zeigen auch, daß die beiden weiter vom Metall entfernten Kohlenstoffatome der Ringliganden sich gegenüber den Oxo-Gruppen befinden („trans-Stellung“).

Schema 2



In Metallcarbonyl-Komplexe führt man Sulfido-Liganden vorzugsweise durch CO-Substitution mit Hilfe von elementarem Schwefel ein¹²⁾. Da der Kohlenmonoxid-Ligand, elektronisch gesehen, als Gegenstück des Oxo-Liganden aufzufassen ist, weil er einen starken π -Akzeptor darstellt, bleibt die in der Chemie der Oxometall-Komplexe beobachtete dezentrale Koordination des aromatischen Liganden aus.

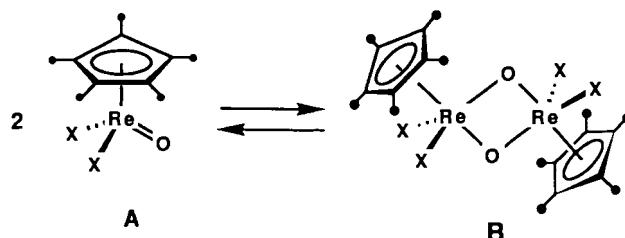
2. Neue Organorhenium(V)-Komplexe mit einzähnigen Liganden

Wie aus Schema 2 repräsentativ hervorgeht, läßt sich die Silbersalz-Methode recht allgemein zur Derivatisierung der Stammsubstanz **1a** einsetzen.

Zielte man durch Verwendung von Silbersalzen *einbasiger* Säuren auf die Gewinnung *einkerniger* Komplexe vom Formeltyp $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOX}_2$ ab, so beobachtet man dennoch zweikernige Derivate, die durch (gelegentlich reversible) Dimerisierung gemäß Schema 3 entstehen.

So liegt der mit Hilfe von Silbercyanid mit immerhin 77% Ausbeute erhältliche Cyano-Komplex im festen Zustand als Dimer **5B** (grün), in Lösung – bei Raumtemperatur – aber ausschließlich als Monomer **5A** vor (orangefarben). Bei Temperaturniedrigung erfolgt auch in Lösung Dimerisierung, und zwar über die Sauerstoffatome (vgl. Exp. Teil). Die temperaturabhängige Dimerisierung dieser Verbindung ist vollkommen reversibel. Interessanterweise kann auch die Referenzverbindung **1a** als Dimer der Konstitution **B** gewonnen werden, allerdings nicht durch unmittelbare Dimerisierung von **1a**, sondern durch Anwendung geeigneter Synthesemethoden ausgehend vom Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$ ^{14a)}. Dimerisierung über die Oxo-Gruppen tritt auch im Gefolge einer Substitution der Chloro-Liganden von **1a**

Schema 3



durch Cyanato-*O*-Gruppen ein. Für das zweikernige Produkt **4** konnte eine Spaltungsreaktion gemäß **B** → **A** indessen nicht beobachtet werden. Die Formulierung *O*-koordinierter Cyanato-Gruppen basiert auf MS-Befunden: In den EI-Massenspektren von **4** finden sich keine Signale, die auf N-haltige Fragmente zurückzuführen sind. In den IR-Spektren sind *O*- und *N*-gebundene Cyanato-Gruppen nur schwer unterscheidbar¹³⁾.

3. Komplexe mit chelatbildenden O,O-Liganden

Die Umsetzung von **1a** mit Disilberoxalat weicht von allen anderen hier beschriebenen Reaktionen insofern ab, als unter *Reduktion* in sehr guter Ausbeute ein *chlorhaltiger* Komplex **6** entsteht, der formal vierwertiges Rhenium aufweist (Schema 2). Hier scheint das Oxalat an der Reduktion $\text{Re}^{\text{V}} \rightarrow \text{Re}^{\text{IV}}$ mitzuwirken, doch können angesichts der erfolgten Desoxygenierung genauere Angaben zur Bildungsweise von **6** nicht gemacht werden. Jedenfalls ist die Reinlausbeute (86%) erstaunlich hoch. Den analytischen und spektroskopischen Daten zufolge handelt es sich um einen Komplex mit zweizähnig gebundenen Oxalato-Liganden. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren treten bei Raumtemperatur die einfachen Signalsätze auf, die sich beim Abkühlen der CD_2Cl_2 -Lösungen zunächst verbreitern und dann verdoppeln. Wir schreiben diese (reversible) Spektrenveränderung einer *cis/trans*-Isomerisierung der Verbindung **6** zu; die Koaleszenztemperatur liegt bei 5 °C. Komplex **6** bildet sich nicht beim Versuch der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2]_2$ mit Disilberoxalat.

Mit dem Silbersalz der Weinsäure bildet **1a** nicht den erwarteten η^2 -Tartrat-Komplex, sondern dessen Epoxid **7** mit 96% Ausbeute (Schema 2). Der luftstabile, in Wasser unzersetzt lösliche Komplex enthält also einen chelatartig gebundenen Epoxysuccinat-Liganden und stellt damit den ersten siebengliedrigen Rhenacyclus dar. Die Ursache für die Dehydratisierung des Tartrat-Liganden ist nicht bekannt, zumal sowohl bei der Synthese von **7** als auch bei dessen Aufarbeitung wasserabspaltende Maßnahmen vermieden wurden. Setzt man **1a** mit dem Silbersalz der Epoxybersteinsäure um, so treten Oxidationsreaktionen (Epoxy-Funktion!) in den Vordergrund. Daraus kann man schließen, daß die zur Bildung von **6** erforderliche Dehydratisierung erst *nach* erfolgtem Ligandaustausch (Chlorid gegen Tartrat) erfolgt.

Auch das Perrhenat-Ion ist ein potentieller Chelat-Ligand. Bei der Umsetzung von **1a** mit Silberperrhenat entsteht allerdings ein Komplex **8**, der zweikernig ist und der

einen $[\text{ReO}_4]$ -Liganden in einzähniger Koordination aufweist. Durch überschüssiges Silberperrhenat läßt sich ein weiterer Chlorid-Ligand nicht ersetzen.

Mit dem Silbersalz der zweibasigen schwefligen Säure, Disilbersulfit, entsteht hingegen neben anderen, nicht charakterisierbaren Produkten der η^2 -Sulfito-*O,O'*-Komplex **9a** mit 57% Ausbeute (Schema 2). Diese Verbindung ist insofern schwer handhabbar als sie mit Leichtigkeit Schwefeldioxid in einer Cycloaddition anlagert und dabei praktisch quantitativ den zentrosymmetrischen Komplex **9b** ergibt. Dieser kann einfacher durch Behandlung des leicht zugänglichen zweikernigen Komplexes **2** mit Schwefeldioxid synthetisiert werden (vgl. Exp. Teil).

Der Komplex **9b** zeigt spektroskopische Besonderheiten. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren enthalten bis ca. 110 °C verdoppelte Signalsätze, die auf das Vorliegen von *cis/trans*-Isomeren im äquimolaren Verhältnis sprechen. Bei 120 °C ($[\text{D}_7]\text{DMF}$) ist die Signalverbreiterung bereits sehr stark. Höhere Temperaturen konnten wegen der Zersetzung der Substanz nicht erreicht werden, doch spricht die temperaturreversible Verbreiterung der Resonanzlinien für eine Strukturdynamik. Wie der Cyano-Komplex **5** scheint auch der Sulfito-Komplex **9b** in Lösung (Dichlormethan) monomer zu sein (vgl. Schema 3): Dampft man nämlich Dichlormethan-Lösungen von **9b**, die für terminale ReO -Baugruppen typische Valenzschwingungen im Infrarottbereich $900 \dots 1000 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen, im Vakuum ein, so verschwinden diese Banden zugunsten einer neuen, für ReORe -Brückenstrukturen typischen Schwingung bei 723 cm^{-1} (KBr-Preßling). Die leichte Zugänglichkeit von **9b** durch Cycloaddition von Schwefeldioxid an **2** gab auch der Gewinnung eines entsprechenden Selenito-Komplexes eine Chance. Nach Schema 2 erhält man den formelanalogen Komplex **9c** als ersten Selenito-Komplex in der Rhenium-Chemie, wenn man **2** mit überschüssigem, getrocknetem Selendioxid umsetzt.

Schlußfolgerung

Die hier vorgelegten Ergebnisse zeigen, daß mit Silbersalzen anorganischer und organischer Säuren der Re^{V} -Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{O})\text{Cl}_2$ (**1a**) unter Silberchlorid-Abspaltung funktionalisierbar ist, zumeist ohne Veränderung der Metall-Oxidationsstufe. Erfolgt bei diesen Umsetzungen an **1a** auch Desoxygenierung (z. B. $\text{Ag}_2[\text{C}_2\text{O}_4]$), so treten zusätzlich Substitutionsprozesse auf. Abhängig von der Natur der so eingeführten Liganden X können die Komplexe auch dimerisieren, und zwar unter Ausbildung von Sauerstoffbrücken ($\text{X} = \text{OCN}, \text{-CN}$). Chelat-Komplexe der Sulfit- und Selenit-Reihe gewinnt man am einfachsten durch Anlagerung von Schwefel- bzw. Selendioxid an Rhenium-Sauerstoff-Doppelbindungen. Die Molekülstruktur des μ -Sulfido-Komplexes zeigt die bisher stärkste Abweichung eines π -gebundenen C_5Me_5 -Liganden von der zentralen Metallkoordination. In der Chemie des Rheniums ist der statische *trans*-Einfluß von Oxo-Liganden bisher am stärksten ausgeprägt unter allen Metallen^{10,14)}.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, den *Fonds der Chemischen Industrie* und die *Degussa AG* gefördert, wofür wir an dieser Stelle danken. Herrn Dipl.-Chem. *W. Wagner* sind wir für die Durchführung der Thermolyseexperimente zu Dank verpflichtet, Herrn Dr. *G. Weichselbauer* für die Aufnahme der ^{17}O -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und unter Verwendung absolutierter, stickstoffgesättigter Lösungsmittel in standardisierten Glasapparaturen (Schlenk-Rohr-Technik) durchgeführt. Zur säulenchromatographischen Aufarbeitung der Rohprodukte kamen thermostatisierbare Säulen mit externer Kühlung zum Einsatz (Wasserkühlung oder Kryomat F 40-HC der Fa. Julabo). Als stationäre Phasen dienten ausgeheiztes stickstoffgesättigtes, silanisiertes Kieselgel 60 (Akt. I, Merck Nr. 7719, Korngröße 0.063–0.200 mm) und Florisil (Merck Nr. 12999, Korngröße 0.075–0.15 mm). Die Kristallisation der Komplexe erfolgte aus konzentrierten Lösungen durch Abkühlen auf -35°C . Weitere Einzelheiten zur Arbeitstechnik finden sich in Lit.^{15,16}. Die Startverbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$ (**1a**) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$ (**1b**) wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert und gereinigt^{6,14a}.

Käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden die folgenden Reagenzien: Silberpernitrat $\text{Ag}[\text{ReO}_4]$ (Fa. Degussa, Art.-Nr. 21496), Schwefeldioxid SO_2 (Fa. Messer Griesheim), Selendioxid SeO_2 (Fa. Merck, Art.-Nr. 800653), Kohlenstoffdisulfid CS_2 (Fa. Merck, Art.-Nr. 822304), $^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ -markiertes Wasser der Fa. Amersham-Buchler, Braunschweig (ca. 10% ^{17}O - und ca. 40% ^{18}O -Markierung). Die übrigen Silbersalze wurden durch Umsetzung der entsprechenden Dinatriumsalze mit Silbernitrat erhalten. – Die Aufnahme der ^{17}O -NMR-Spektren erfolgte gemäß Lit.¹⁷. Hierfür wurden **1a** durch partielle Hydrolyse von **1b** mit ^{17}O -markiertem Wasser und **2** durch alkalische Hydrolyse von **1a**-[^{17}O] mit H_2^{17}O bereitet.

NMR-Spektren: Jeol JMX-GX-270 und Jeol JMX-GX-400. – IR-Spektren: Nicolet-FT-5DX- und Beckmann-Infrarotgitterspektrometer 4240. Intensitätsbezeichnungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, sh = Schulter. – Massenspektren: Varian MAT 311-A, Direkteinlaß. – Gaschromatographie: Kapillargaschromatograph Sigma 3B (WLD-Detektor) der Fa. Perkin-Elmer, isotherm bei 100°C , stationäre Phase Porapak Q ($l = 2.6$ m, innerer Durchmesser 1.8", Körnung 80/100 mesh), Trägergas Helium. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium unseres Instituts.

1) *Di- μ -oxo-bis[oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)]* (**2**): Neben den in Lit.⁶ beschriebenen Darstellungsmethoden eignet sich die folgende zur Herstellung der Titelverbindung besonders gut: Eine Suspension von 800 mg (1.73 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$ (**1b**) in 40 ml Tetrahydrofuran wird mit 415 mg (17.30 mmol) Lithiumhydroxid versetzt und dann 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach 15 min tritt Grünfärbung auf [Bildung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$], und nach 1 h erhält man eine braune Lösung mit weißem Bodensatz (LiCl). Man filtriert über eine ausgeheizte D3-Fritte und engt die braune Lösung im Ölumpenvakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, die Lösung filtriert, mit etwas *n*-Hexan versetzt und dann bei Trockeneis-Temperatur der Kristallisation überlassen. Ausb. 550 mg (90%, bez. auf **1b**). Die physikalischen und spektroskopischen Daten des Präparats stimmen mit jenen von authentischen Proben überein. Zusätzlich wurde ein IR-Spektrum in Lösung aufgenommen: IR (cm^{-1} , CS_2): $\tilde{\nu} = 2914$ st, 2854 m, 2800 m; 931 sst, 920 sh [$\nu(\text{ReO})$]; 643 sst, 620 m [$\nu(\text{ReORe})$].

2) *$^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Markierung von **2**: Herstellung von **2**-[^{17}O]*: Eine Lösung von 320 mg (0.78 mmol) **1a**-[^{17}O] (Synthese nach Lit.¹⁸) in 20 ml Tetrahydrofuran wird mit 10 Tropfen sauerstoffmarkiertem Wasser (H_2^{17}O) und zwei kleinen KOH-Plätzchen versetzt und bis zum Verschwinden der grünen Farbe (ca. 20 min) bei Raumtemp. gerührt. Man engt im Ölumpenvakuum zur Trockne ein und chromatographiert dann den Rückstand an silanisiertem Kieselgel (Säule 20×1.5 cm; Wasserkühlung). Folgende Zonen werden der Reihe nach erhalten: a) Dunkelbraune Zone von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2^{17}\text{O}_4$ (**2**-[^{17}O]) mit Toluol; b) rotbraune Zone von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-O})_2(\text{O})\text{Cl}_2$ ¹⁹ mit Tetrahydrofuran/Dichlormethan.

2-[^{17}O] wird aus Toluol/*n*-Hexan bei -35°C umkristallisiert. Ausb. 170 mg (60%, bez. auf **1a**-[^{17}O]). – Die $^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Markierung von **2** ist nach Arbeitsvorschrift 1) möglich, wenn man von markiertem Li^{17}OH ausgeht ($\text{Li} + \text{H}_2^{17}\text{O} \rightarrow \text{Li}^{17}\text{OH} + 1/2 \text{H}_2$). – ^{17}O -NMR (54.210 MHz, CD_2Cl_2 , 24 °C): $\text{ReORe} \delta = 104.0$, $\text{ReO} 747.0$.

3) *Di- μ -sulfido-bis[oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)]* (**3**): Eine Lösung von 300 mg (0.42 mmol) **2** in 40 ml Toluol und 10 ml trockenem Kohlenstoffdisulfid (p.A.-Qualität, über P_4O_{10} getrocknet) wird 8 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt die flüchtigen Anteile dann im Hochvakuum und extrahiert den rotbraunen Rückstand dreimal mit je 10 ml Toluol und dann noch dreimal mit je 10 ml Diethylether. Die Ether- und Toluol-Extrakte werden verworfen, den braunen Rückstand kristallisiert man aus Dichlormethan bei -35°C um. Man erhält 64 mg 3 (20%, bez. auf **2**) als dunkelbraune Kristalle. **3** ist in *n*-Hexan und Toluol nicht, in Ether mäßig und in Tetrahydrofuran und Dichlormethan gut löslich. – EI-MS (70 eV; ^{187}Re): m/z (%) = 739 ($[\text{M}]^{1+}$; 1); 707 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{S}_2]^{+}$; 1). – IR (cm^{-1} , KBr): $\tilde{\nu} = 2954$ s, 2908 m, 2858 s; 1437 m, 1371 m; 1189 m, 1073 sh, 1022 m; 936 sst, 911 sh [$\nu(\text{ReO})$], 730 m, 694 w, 623 m; 536 m [$\nu(\text{ReS})$]. – ^1H -NMR (270 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\text{CH}_3\delta = 1.99$ (s).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Re}_2\text{S}_2$ (739.0) Ber. C 32.55 H 4.09 S 8.67
Gef. C 32.37 H 3.94 S 8.29

4) *Di- μ -oxo-bis[bis(cyanato-O)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)]* (**4**): Eine Suspension von 130 mg (0.32 mmol) **1a** und 190 mg (1.28 mmol) Silberisocyanat [käufliches „Silbercyanat“ (z.B. Fluka) ist nach Lit.²⁰ Silberisocyanat], $\text{Ag}[\text{NCO}]$, in 20 ml Dichlormethan wird 12 h unter *Lichtausschluß* (!) bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert anschließend über eine ausgeheizte, mit Celite[®] beschickte D3-Fritte und engt das Filtrat im Ölumpenvakuum zur Trockne ein. Das dunkelgrüne Rohprodukt wird zuletzt aus Dichlormethan/Toluol bei -35°C umkristallisiert. Ausb. 110 mg (82%, bez. auf **1a**). Dunkelgrüner Komplex; Zers. ab 200 °C unter Braunsfärbung ohne Schmelzen. **4** ist in Dichlormethan gut, in Tetrahydrofuran und Diethylether wenig und in Toluol sowie in unpolaren Solventien nicht löslich. – EI-MS (70 eV; ^{187}Re): m/z (%) = 422 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{OCN})_2]^{+}$; 69), 379 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{OCN})]^{+}$; 100), 337 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}]^{+}$; 61). – FD-MS (CH_2Cl_2): m/z (%) = 422 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{OCN})_2]^{+}$; 100). – IR (cm^{-1} , KBr): $\tilde{\nu} = 2977$ s, 2920 s, 2854 s; 2253 sh, 2227 sst [$\nu(\text{OCN})$]; 1477 s, 1431 m, 1375 m, 1072 s, 1010 m; 635 m [$\nu(\text{ReORe})$]; 589 m. – IR (cm^{-1} , CS_2): $\tilde{\nu} = 2921$ st, 2848 m, 2801 m; 725 m [$\nu(\text{ReORe})$]. – ^1H -NMR (270 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\text{CH}_3\delta = 2.08$ (s). – ^{13}C -NMR (67.80 MHz, CD_2Cl_2 , 30 °C): $\text{CH}_3\delta = 10.61$, $\text{C}_5\text{Me}_5 120.55$, OCN -Signal nicht auffindbar. – ^{17}O -NMR (54.210 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\text{ReORe} \delta = 626.8$ ppm, $\text{OCN} \delta =$ nicht sichtbar, da nicht ^{17}O -markiert.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6\text{Re}_2$ (842.9) Ber. C 34.20 H 3.59 N 6.65 O 11.39
Gef. C 33.84 H 3.60 N 6.29 O 11.18

5) *Di- μ -oxo-bis[bis(cyano)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V)]* (**5B**): Eine Suspension von 150 mg (0.37 mmol) **1a** und

200 mg (1.45 mmol) Silbercyanid in 20 ml Dichlormethan wird 12 h unter *Lichtausschluß* (!) bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert anschließend über eine ausgeheizte, mit Celite® beschickte D3-Fritte und engt das Filtrat im Ölumpenvakuum zur Trockne ein. Dabei erhält man aus der anfangs orangebraunen Lösung einen dunkelgrünen Feststoff. Das Rohprodukt wird bei -70°C in Dichlormethan gelöst. Den Komplex **5** fällt man aus dieser Lösung durch Zugabe von 10 ml Toluol aus; die überstehende Lösung dekantiert man. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Toluol bei -35°C kann **5B** analysenrein als dunkelgrüner Komplex erhalten werden. Ausb. 110 mg (77%, bez. auf **1a**). Zers. ab 175°C (Schwarzfärbung). **5** löst sich in Dichlormethan bei Raumtemp. mit oranger Farbe. Diese Lösungen werden beim Abkühlen auf -70°C grasgrün. **5** ist in Tetrahydrofuran und Diethylether wenig und in Toluol sowie in unpolaren Solventien nicht löslich. – EI-MS (70 eV; ^{187}Re): m/z (%) = 390 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{CN})_2]^+$; 20), 363 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}(\text{CN}) - \text{HCN}]^+$; 82), 336 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO} - \text{HCN}]^+$; 100). – IR (cm^{-1} , Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2144 s, 2127 s (vCN); 722 st [v(ReORe)]. – IR (cm^{-1} , CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 3045 st, 2985 st; 2159 s, 2131 s (vCN); 1421 st, 1255 st; 1156 m; 903 st [v(ReO)]. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): a) Spektrum bei 20°C : $\text{CH}_3\delta$ = 2.34 (s); b) Spektrum bei -70°C (nach Abkühlen von 20°C): $\text{CH}_3\delta$ = 2.00 (s), 2.28 (s); -60°C : 2.00 (s), 2.29 (s); -50°C : 2.01 (s), 2.30 (s); -40°C : 2.01 (s), 2.30 (s); -30°C : 2.02 (s), 2.31 (s); -20°C : 2.02 (s), 2.32 (s); -10°C : 2.03 (s), 2.33 (s); 0°C : 2.03 (s), 2.33 (s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, CD_2Cl_2 , 30°C): $\text{CH}_3\delta$ = 11.50, C_5Me_5 110.13, CN 270.90. – $^{17}\text{O-NMR}$ (54.210 MHz, CD_2Cl_2): 20°C : ReO δ = 864.0; -55°C : ReORe δ = 663.2, ReO 867.5. – Die Spektren sind temperaturreversibel, vgl. Text.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Re}_2$ (778.9) Ber. C 37.01 H 3.88 N 7.19
Gef. C 36.70 H 4.05 N 6.75

6) *Di- μ -chloro-bis(η^2 -oxalato- O, O')(η^5 -pentamethylcyclopentadienylrhenium(IV))* (**6**): Eine Suspension von 150 mg (0.37 mmol) **1a** und 220 mg (0.76 mmol) Disilberoxalat, $\text{Ag}_2[\text{C}_2\text{O}_4]$, in 20 ml Dichlormethan wird 12 h unter *Lichtausschluß* (!) bei Raumtemp. gerührt. Anschließend filtriert man über eine ausgeheizte, mit Celite® beschickte D3-Fritte, engt das Filtrat im Ölumpenvakuum zur Trockne ein und chromatographiert den Rückstand an silanisiertem Kieselgel (Säule 20×0.5 cm; Kühlung auf -10°C). Die folgenden Zonen werden der Reihe nach eluiert: a) grüne Zone von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$ (**1a**) mit Toluol; b) gelbe Zone von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ mit Toluol/Diethylether (3 + 1 Vol.-Teile); c) rotbraune Zone von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-O})_2(=O)\text{Cl}_2$ ¹⁹ mit Tetrahydrofuran; d) dunkelgrüne Zone der Titelverbindung **6** mit Dichlormethan (Ausb. 140 mg, 86%, bez. auf **1a**).

6 kann aus Dichlormethan/Tetrahydrofuran bei -35°C umkristallisiert werden. Zers. ab 230°C (kein Schmelzen; Braunfärbung). **6** ist in Dichlormethan gut, in Tetrahydrofuran wenig und in Diethylether, Toluol und unpolaren Solventien nicht löslich. – EI-MS (70 eV; ^{187}Re): m/z (%) = 426 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2\text{Cl}_2]^+$; 9), 408 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2]^+$; 16), 372 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}]^+$; 17), 354 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_2]^+$; 72), 334 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}^+]^+$; 100). – IR (cm^{-1} , KBr): $\tilde{\nu}$ = 2966 s, 2925 m, 2854 m; 1725 st, 1699 sh [v(CO)]; 1375 m, 1319 st; 1020 m; 792 st; 325 m, 290 s [v(ReCl)]. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2 ; δCH_3): 20°C : 2.027; 15°C : 2.023; 10°C : 2.022; 5°C : 2.018 und 2.020; 0°C : 2.015 und 2.018; -20°C : 2.009 und 2.014. Alle Signale sind Singulets; die Koaleszenztemperatur liegt bei 5°C . – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, CD_2Cl_2): a) Spektrum bei 30°C : $\text{CH}_3\delta$ = 10.71, C_5Me_5 120.21, COO = 162.51; b) Spektrum bei -20°C : $\text{CH}_3\delta$ = 9.91, 10.03; C_5Me_5 119.91, 120.45; COO 160.84, 161.65. – GC-MS: Bei 260°C spaltet der Komplex 3 mol Kohlendioxid ab. Kohlenmonoxid wurde nicht gefunden. Der Thermoly-

serückstand ließ sich massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch nicht näher charakterisieren.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Re}_2$ (889.8)

Ber. C 32.40 H 3.40 Cl 7.97 O 14.38 Re 41.85
Gef. C 32.21 H 3.75 Cl 8.19 O 14.46 Re 41.15

7) (η^2 -2,3-Epoxysuccinato- O, O')(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) (**7**): Eine Suspension von 100 mg (0.24 mmol) **1a** und 180 mg (0.49 mmol) Disilberbartrat, $\text{Ag}_2[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$, in 20 ml Dichlormethan wird 3 d unter *Lichtausschluß* (!) bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert dann über eine ausgeheizte, mit Celite® beschickte D3-Fritte und engt im Ölumpenvakuum zur Trockne ein. Der orangefarbene Rückstand wird aus *n*-Hexan/Dichlormethan bei -35°C umkristallisiert. Man erhält 111 mg **7** (96%, bez. auf **1a**). Der Komplex zersetzt sich ab 250°C , ohne zu schmelzen unter Braunsfärbung; er ist in Dichlormethan und Wasser sehr gut, in Tetrahydrofuran und Diethylether wenig und in Toluol und unpolaren Solventien nicht löslich. – IR (cm^{-1} , KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 s, 2921 m, 2850 s; 1706 st, 1694 st [v(CO)]; 1487 m, 1458 m, 1377 m, 1301 st, 1273 st, 1226 st, 1069 st, 1022 st; 987 m, 927 m, 893 m, 849 st [v(ReO)]; 814 m, 755 st, 736 m, 660 st, 620 s, 607 m, 582 m, 573 m, 488 m, 412 m. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, D_2O , 20°C): $\text{CH}_3\delta$ = 2.17 (s, 15H), CH 5.63 (s, 2H). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\text{CH}_3\delta$ = 2.21 (s, 15H), CH 5.60 (s, 2H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.80 MHz, CD_2Cl_2 , 30°C): $\text{CH}_3\delta$ = 11.10 [q, $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ = 130.5 Hz], CH 89.40 [d, $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ = 154.4 Hz], C_5Me_5 114.80 (s), CO 183.70 (s). – $^{17}\text{O-NMR}$ (54.210 MHz, CH_3OH , 20°C): δ = 787.0. – GC-MS: Bei 280°C spaltet der Komplex ca. 1 mol Kohlendioxid ab. Der Thermolyserückstand ließ sich NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nicht näher charakterisieren.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{Re}$ (467.5) Ber. C 35.97 H 3.67 O 20.53
Gef. C 35.88 H 3.68 O 20.92

8) *Chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)/dichloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium-di- μ -oxo-(μ -perhenato- O)rhenium(V) (**8**):* Eine Suspension von 360 mg (1.00 mmol) Silberperhenat, $\text{Ag}[\text{ReO}_4]$, in 5 ml Dichlormethan wird bei -196°C (Kühlung mit flüssigem Stickstoff) unter *Lichtausschluß* (!) eingefroren. Dazu gibt man eine Lösung von 100 mg (0.24 mmol) **1a** in 10 ml Dichlormethan. Man läßt unter Rühren auf Raumtemp. kommen und läßt dann noch 15 h röhren. Die hellgrüne Lösung wird über eine mit ausgeheiztem Celite® beschickte D3-Fritte filtriert. Aus dem Filtrat wird die Komplexverbindung **8** durch Zugabe von 5 ml Diethylether ausgefällt. Der Rückstand wird mehrmals mit Diethylether gewaschen und dann aus Dichlormethan/Diethylether bei -35°C umkristallisiert. Man erhält 88 mg (69%, bez. auf **1a**) hellgrünes, pulveriges **8**. Zers. ab 175°C ohne zu schmelzen. **8** ist in Tetrahydrofuran und Dichlormethan gut, in Toluol und Diethylether schlecht und in unpolaren Solventien nicht löslich. – IR (cm^{-1} , KBr): $\tilde{\nu}$ = 2966 s, 2920 m, 2853 s; 1482 st, 1430 st, 1373 st, 1105 sh, 1079 m, 1018 m; 976 m, 940 st, 930 st, 906 sh, 873 bis 848 st, breit [v(ReO)]; 325 m, 290 s [v(ReCl)]. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\text{CH}_3\delta$ = 2.08 (s, 15H), 2.16 (s, 15H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\text{CH}_3\delta$ = 10.69, 10.81, C_5Me_5 121.96, 122.17.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{Re}_3$ (1031.4) Ber. C 23.29 H 2.93 Cl 10.31 O 9.31
Gef. C 22.98 H 2.94 Cl 9.40 O 9.42

9) η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl/[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^2 -sulfito- O, O')-rhenium]-di- μ -oxo-oxorhenium(V) (**9a**): Eine Suspension von 260 mg (0.63 mmol) **1a** und 370 mg (1.25 mmol) Disilbersulfat, $\text{Ag}_2[\text{SO}_3]$, in 20 ml Dichlormethan wird unter *Lichtausschluß* (!) 12 h bei Raumtemp. gerührt. Beim Öffnen des Gefäßes ist deutlich ein Geruch nach Schwefeldioxid wahrnehmbar.

Das ausgesallene Silberchlorid wird über ausgeheiztem Celite® (Filtration über eine D3-Fritte) abgetrennt. Das braune Filtrat dampft man im Ölumpenvakuum ein und unterwirft den Rückstand einer Säulenchromatographie an silanisiertem Kieselgel (Säule 30×2.5 cm; Kühlung auf -30°C). Man eluiert der Reihe nach die folgenden Zonen: a) gelbe Zone von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ mit Toluol/Diethylether (3 + 1 Vol.-Teile); b) hellbraune Zone (nicht charakterisierbares Zersetzungspunkt) mit Toluol/Diethylether (1 + 2 Vol.-Teile); c) blutrote Zone von **9a** mit Diethylether/Tetrahydrofuran (4 + 3 Vol.-Teile); d) rotbraune Zone von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-O}_2)(=\text{O})\text{Cl}_2^{19)}$ mit Tetrahydrofuran/Dichlormethan (2 + 1 Vol.-Teile).

Am oberen Säulenende bleibt ein nicht mehr eluierbares grünes Zersetzungspunkt zurück. Fraktion c) wird aus Dichlormethan/n-Hexan bei -35°C umkristallisiert. Ausb. 140 mg **9a** (57%, bez. auf **1a**). Blutrote Kristalle, Zers. ab 166°C (kein Schmelzpunkt). **9a** ist in Tetrahydrofuran und Dichlormethan gut, in Toluol und Diethylether schlecht und in unpolaren Solventien nicht löslich. — IR (cm^{-1} , KBr): $\tilde{\nu} = 2963$ m, 2922 m, 2858 m; 1374 st; 1172 s, 1141 st, 1118 st, 1107 st [$\nu(\text{SO})$]; 1026 m; 908 sst [$\nu(\text{ReO})$]; 833 st, 813 st; 731 st, 716 m, 650 st, 548 m. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\text{CH}_3\delta = 1.88$ (s, 15H), 2.06 (s, 15H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, CDCl_3 , 30°C): $\text{CH}_3\delta = 10.69, 10.71$; C_5Me_5 110.71, 116.95. — $^{17}\text{O-NMR}$ (54.210 MHz, CH_2Cl_2 , 30°C): ReO , ReORe $\delta = 468.0$. — GC-MS: Bei Temperaturbelastung der Verbindung im festen Zustand auf 220°C erfolgt Abspaltung von 1 mol Schwefeldioxid unter Bildung von **2** (vgl. Schema 2).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Re}_2\text{S}$ (770.9) Ber. C 31.16 H 3.92 O 12.45
Gef. C 31.60 H 4.10 O 12.38

10) *Di- μ -oxo-bis[$(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^2\text{-sulfito-O}_2\text{O}')$ rhenium(V)] (**9b**)*

Variante A: In eine Lösung von 280 mg (0.40 mmol) **2** in 25 ml Toluol leitet man bei Raumtemp. 1 h Schwefeldioxid. (Das Gas wird vorher durch Passieren von konz. Schwefelsäure getrocknet). Es bildet sich aus der anfangs braunen Lösung schon nach ca. 15 min eine grüne Suspension. Man entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum und chromatographiert den Rückstand an silanisiertem Kieselgel (Säule 20×1 cm; Temp. 0°C). Folgende Zonen werden der Reihe nach eluiert: a) braune Zone von **2** mit Toluol; b) gelbe Zone von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ mit Toluol/Diethylether (3 + 1 Vol.-Teile); c) grüne Zone der Titelverbindung **9b** mit Dichlormethan.

Durch Umkristallisation von Fraktion c) aus Dichlormethan/n-Hexan bei -35°C erhält man **9b** als grüne Kristalle, die sich ab 190°C ohne zu schmelzen unter Braunfärbung zersetzen. Ausb. 320 mg (97%, bez. auf **2**). **9b** ist in n-Hexan und Diethylether unlöslich, in Tetrahydrofuran mäßig und in Dichlormethan gut löslich.

IR (cm^{-1} , KBr): $\tilde{\nu} = 2965$ s, 2918 m, 2856 s; 1477 m, 1374 st; 1147 sst, 1126 st, 1100 st [$\nu(\text{SO})$]; 1080 sh; 1018 s; 842 sst, 821 sh, 801 sst; 723 m, 715 sh (ReORe); 695 m; 615 sst. — IR (cm^{-1} , CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 3051$ sst, 2988 sst, 2918 m, 1376 m, 1265 sst, 1146 st [$\nu(\text{SO})$], 993 st, 951 st, 902 st [$\nu(\text{ReO})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\text{CH}_3\delta = 2.08$ (s, 15H), 2.10 (s, 15H). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_7\text{JDMF}]; \text{CH}_3\delta$): 2.0 bis 110°C: 2.10 (s, 15H), 2.11 (s, 15H); 120°C: 2.09 (breit); 20°C (nach Erhitzen auf 120°C): 2.10 (s, 15H), 2.11 (s, 15H). Die Koaleszenztemperatur liegt bei 120°C . — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, CD_2Cl_2 , 30°C): $\text{CH}_3\delta = 9.86, 9.92$; C_5Me_5 119.48, 119.69. — GC-MS: Bei Temperaturbelastung der Verbindung im festen Zustand auf 220°C erfolgt Abspaltung von 2 mol Schwefeldioxid unter Bildung von **2** (vgl. Schema 2).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{Re}_2\text{S}_2$ (835.0) Ber. C 28.77 H 3.62 O 15.33 S 7.68
Gef. C 28.22 H 3.70 O 15.54 S 7.44

Variante B: Durch eine Lösung von 150 mg (0.19 mmol) **9a** in 20 ml Dichlormethan leitet man bei Raumtemp. 1 h Schwefeldioxid (durch Passieren von konz. Schwefelsäure getrocknet). Nach ca. 15 min tritt ein Farbumschlag von weinrot nach grün auf. Man engt dann die Lösung im Hochvakuum zur Trockne ein und chromatographiert den festen Rückstand an silanisiertem Kieselgel (Säule 20×1 cm; Temp. 0°C). Die folgenden Zonen werden in der angegebenen Reihenfolge eluiert: a) gelbe Zone von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ mit Toluol/Diethylether (3 + 1 Vol.-Teile); b) grüne Zone von **9b** mit Dichlormethan.

Fraktion b) wird aus Dichlormethan/n-Hexan bei -35°C umkristallisiert. Man erhält 150 mg (94%, bez. auf **9a**) eines grünen, kristallinen Komplexes, der IR-spektroskopisch und massenspektrometrisch als **9b** identifiziert wird (übrige Charakterisierung wie bei Variante A).

11) *Di- μ -oxo-bis[$(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^2\text{-selenito-O}_2\text{O}')$ rhenium(V)] (**9c**)*: Eine Suspension von 240 mg (0.34 mmol) **2** und 150 mg (1.36 mmol) Selendioxid (über P_4O_{10} im Exsikkator getrocknet) in 15 ml Dichlormethan wird 3 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert dann über eine ausgeheizte, mit Celite® beschickte D3-Fritte. Das grünbraune Filtrat engt man im Ölumpenvakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und dann an Florisil chromatographiert (Säule 15×1.5 cm; Kühlung auf -10°C). Man erhält der Reihe nach folgende Zonen: a) braune Zone von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{O}_4$ (**2**) mit Toluol/Diethylether (1 + 2 Vol.-Teile); b) gelbe Zone von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ mit Diethylether/Tetrahydrofuran (1 + 1 Vol.-Teile); c) türkisgrüne Zone von **9c** mit Dimethylformamid. Die Ausbeute beträgt 250 mg, doch ist der Komplex noch durch Selendioxid verunreinigt, das sich nicht abtrennen lässt. Aus diesem Grund konnte auch keine exakte Elementaranalyse erhalten werden. — IR (cm^{-1} , KBr): $\tilde{\nu} = 2954$ m, 2926 sst, 2855 m; 1379 st, 1116–1105 sst, br [$\nu(\text{SeO})$]; 1068 s, 670 sh, 663 st [$\nu(\text{ReORe})$]. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 30°C): $\text{CH}_3\delta = 2.07$ (s, 15H), 2.21 (s, 15H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.80 MHz, CDCl_3 , 30°C): $\text{CH}_3\delta = 28.99, 29.46$; C_5Me_5 160.84, 204.21.

12) *Röntgenstrukturanalyse von **3***²¹: Kristallisation aus Dichlormethan bei -35°C ergibt dunkelbraune, undurchsichtige Prismen der Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Re}_2\text{S}_2$ (rel. Molmasse 739.0 a.m.u.), $F(000) = 1392$. Größe des vermessenen Einkristalles $0.55 \times 0.56 \times 0.25$ mm. Alle systematischen Auslöschen ($h\bar{k}0$: $h + k = 2n + 1, 00l$; $l = 2n + 1$) sind konsistent mit der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/n$ (Int. Tab. Nr. 86). Die Gitterkonstanten wurden einer Least-squares-Verfeinerung entnommen (38 Reflexlagen, $2\Theta > 39.9^\circ$, Programm PARAM²²), $a = b = 1643.5(1)$, $c = 847.8(1)$ pm; $V = 2290 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $\rho(\text{ber.}) = 2.143$ g/cm⁻³. — Auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Graphit-Monochromator ($\text{Mo-K}_\alpha, \lambda = 71.07$ pm) erfolgte die Datensammlung bei Raumtemperatur ($24 \pm 1^\circ\text{C}$) im Meßbereich $1.0^\circ < \Theta < 25.0^\circ$, $h(0/19), l(0/19), l(0/10)$. Pro Reflex betrug die maximale Meßzeit 60 s im ω -scan-Modus mit variabler Scansbreite ($0.90 + 0.30 \cdot \tan\Theta^\circ \pm 25\%$) vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe wurden angefahren alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung und alle 200 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach LP-, empirischer Absorptionskorrektur ($\mu = 109.0$ cm⁻¹, Transmissionsfaktoren von 0.6498 bis 1.000) und Mittelung verblieben von 3205 gemessenen Reflexen 1804 (NO) unabhängige Reflexe ($I > 0$), wobei 188 ausgelöscht, 327 mit negativer Intensität und 10 mit Meßfehlern behaftete Reflexe nicht berücksichtigt wurden. Die Lösung gelang mit einer Kombination von Patterson-Synthese, direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik^{23–25}. 13 Schweratome (anisotrope Temperatursfaktoren) mit 118 (NV) Parametern wurden Full-matrix-least-squares verfeinert.

nert mit Atomformfaktoren für Neutralatome²⁶⁾ und anomaler Dispersion²⁷⁾. Die Wasserstoffatome sind auf der Basis von neun lokalisierbaren Positionen in idealer Geometrie berechnet (C—H 95 pm) und in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen, aber nicht verfeinert. Im letzten Verfeinerungszyklus konvergierte die Rechnung bei einem Shift/Error < 0.001 mit $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.046$; $R_w = [(\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2)/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0.033$; $GOF = [(\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2)/(NO - NV)]^{1/2} = 2.694$. Verfeinert wurde der Ausdruck $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit dem Gewichtungsfaktor $w = 1/\sigma^2(F_o)$. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine Auffälligkeiten. Die maximale und minimale Restelektronendichte errechnete sich zu $+1.32 \text{ e}/\text{\AA}^3$ bzw. $-1.44 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem STRUX-II²⁸⁾ auf den institutseigenen Rechnern VAX 11/730 und VAX 8200.

CAS-Registry-Nummern

1a: 104349-81-7 / **1a-[¹⁷O]:** 119661-97-1 / **1a-[¹⁸O]:** 121442-99-7 / **1b:** 104349-79-3 / **2:** 91129-19-0 / **2-[¹⁸O]:** 121442-97-5 / **3:** 121442-87-3 / **4:** 121442-88-4 / **5B:** 121442-89-5 / *cis*-**6:** 121442-98-6 / *trans*-**6:** 121442-90-8 / **7:** 121442-91-9 / **8:** 121442-92-0 / **9a:** 121442-93-1 / *cis*-**9b:** 121523-18-0 / *trans*-**9b:** 121442-94-2 / **9c:** 121442-95-3 / $\text{Ag}(\text{NCO})_2$: 3315-16-0 / $\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$: 533-51-7 / $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{ReO}_3$: 90695-83-3 / $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-O})_2(\text{O})\text{Cl}_2$: 121442-96-4 / $\text{Ag}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$: 20963-87-5 / $\text{Ag}(\text{ReO}_4)_2$: 7784-00-1 / $\text{Ag}_2(\text{SO}_4)_2$: 13465-98-0 / AgCN : 506-64-9

- ¹⁾ LXX. Mitteilung: W. A. Herrmann, M. Ladwig, P. Kiprof, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **371** (1989) C13.
²⁾ W. A. Herrmann, K. A. Jung, A. Schäfer, H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.* **99** (1987) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 464.
³⁾ H. Theiler, *Diplomarbeit*, Technische Universität München, 1986.
⁴⁾ J. Kulpe, E. Herdtweck, G. Weichselbaumer, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **348** (1988) 369.
⁵⁾ W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthhardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn, *Angew. Chem.* **96** (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 515.
⁶⁾ W. A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 297.
⁷⁾ M. Rakowski DuBois, D. L. DuBois, M. C. VanDerveer, R. C. Haltiwanger, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3064.
⁸⁾ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., S. 289ff und 829ff, Clarendon Press, Oxford 1984. S—S-Einfachbindungen sind im Bereich um 210 pm angesiedelt; die Summe der van-der-Waals-Radien beträgt 360 pm; in S_4N_4 beträgt der S—S-Kontaktabstand 260 pm.

- ⁹⁾ C. K. Johnson, ORTEP, *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot-Program for Crystal Structure Illustrations*, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA) 1965.
¹⁰⁾ W. A. Herrmann, U. Küsthhardt, M. Flöel, J. Kulpe, E. Herdtweck, E. Voss, *J. Organomet. Chem.* **314** (1986) 151.
¹¹⁾ E. Keller, SCHAKAL, *Ein Programm für die graphische Darstellung von Moleküllmodellen*, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg 1986.
¹²⁾ ^{12a)} M. Herberhold, B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.* **358** (1988) 301. — ^{12b)} H. Brunner, J. Pfaunzsch, J. Wachter, B. Nuber, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **359** (1988) 179.
¹³⁾ R. A. Bailey, S. L. Kozak, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31** (1969) 689.
¹⁴⁾ Zusammenfassungen ^{14a)} W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthhardt, J. Okuda, *Polyhedron* **6** (1987) 1165. — ^{14b)} W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1297. — ^{14c)} W. A. Herrmann, *Comments Inorg. Chem.* **7** (1988) 73.
¹⁵⁾ W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfle in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, (G. Brauer, Ed.), 3. Aufl., Bd. III, S. 1799ff, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart 1981.
¹⁶⁾ R. A. Fischer, H.-J. Kneuper, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **330** (1987) 365.
¹⁷⁾ H.-J. Kneuper, P. Härtter, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 353.
¹⁸⁾ H.-J. Kneuper, *Dissertation*, Technische Universität München, 1986.
¹⁹⁾ J. Kulpe, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt am Main, 1986.
²⁰⁾ D. Britton, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 424.
²¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53821, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
²²⁾ XRAY76-SYSTEM, Programm PARAM, Rechneranpassung von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Technische Universität München (1986).
²³⁾ P. M. 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).
²⁴⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, *A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, England (1976).
²⁵⁾ B. A. Frenz, *The ENRAF Nonius CAD4 SDP SYSTEM, Computing in Crystallography*, S. 64—71, Delft University Press, Delft (Holland) 1978.
²⁶⁾ D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.2B, Kynoch Press, Birmingham (England) 1974.
²⁷⁾ D. T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.3.1, Kynoch Press, Birmingham (England) 1974.
²⁸⁾ R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof, E. Herdtweck, STRUX-II, *Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendiffraktogrammen*, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985/87).

[124/89]