

Selektive Bildung von Alkylrheniumoxiden aus Glykolat-Komplexen

Wolfgang A. Herrmann*, Petra Watzlowik und Paul Kiprof

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching bei München

Eingegangen am 28. November 1990

Key Words: Organic metal oxides / Alkylation / Chelate ligands / Rhenium glycolates / Multiple bonds

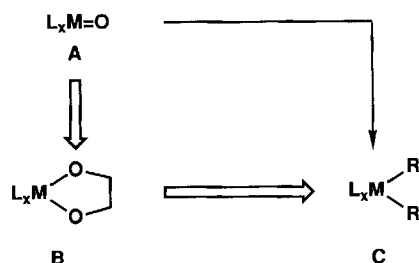
Multiple Bonds between Main Group Elements and Transition Metals, XC¹⁾. – Selective Formation of Alkylrhenium Oxides from Glycolato Complexes

Alkylrhenium(VII) and alkylrhenium(VI) oxides, previously not known or hardly accessible, are selectively synthesized from glycolato(O,O') complexes. These are formed in easy terms from methyltrioxorhenium(VII) and aliphatic vic-diols, e.g. glycol and pinacol, by both redoxneutral and reductive condensation reactions ($\text{Re}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Re}^{\text{VI}}$), respectively. The di-

nuclear glycolato complex **3** exhibits a centrosymmetric molecular structure with an octahedral core geometry around the metal atom. The mononuclear Re(VII) compound **2** forms a distorted trigonal bipyramidal structure (single crystal X-ray diffraction).

Am Beispiel osmiumorganischer Oxide haben wir ein Verfahren zur gezielten Synthese von Organometalloxiden beschrieben und dabei auch über gemischtalkylierte Komplexe berichtet²⁾. In der vorliegenden Arbeit berichten wir, daß die dabei angewandte Schrittfolge Oxo-, Glykolat-, Dialkyl-Komplex über die (isolierbare) Zwischenstufe **B** auch im Falle des Rheniums ein Metalloxid **A** selektiv in ein Dialkyl-Derivat **C** überführt.

Schema 1



Präparative Ergebnisse

A. Glykolat-Derivate von Methyltrioxorhenium(VII)

Wie in mehreren Publikationen aus unserem Laboratorium festgehalten ist, reagiert Methyltrioxorhenium(VII) (**1**)³⁾ mit *aromatischen* 1,2-Dihydroxy-Verbindungen sowie mit Amino- und Thiol-Derivaten dieser Stoffklasse unter *redoxneutraler* Kondensation⁴⁾. Dabei entstehen zumeist einkernige Chelat-Komplexe, die durch Basen wie z. B. Pyridin stabilisiert werden und dann weniger hydrolyseempfindlich als in unkomplexierter Form sind⁴⁾.

Wie wir jetzt fanden, reagieren auch vicinale Diole der *Aliphaten-Reihe* mit dem Komplex **1** unter milden Bedingungen, wenngleich langsamer. Die Konstitution der Kon-

densationsprodukte unterscheidet sich allerdings von den zuvor erwähnten Komplexen. So bildet **1** mit Ethandiol in Anwesenheit von Pyridin und mit Pinakol gemäß Schema 2 in Methanol bei Raumtemperatur binnen 12 Stunden die *zweikernigen* Chelat-Komplexe **3** bzw. **4**. In den Produkten liegt reduziertes, sechswertiges Rhenium vor.

Die Glykolat-Komplexe **3** und **4**, die mit 52 bzw. 62% Reinausbeute als schwarzbraune bzw. rote Kristalle isoliert werden können, sind luftstabil und hydrolysieren auch bei längerem Kontakt mit Wasser nicht.

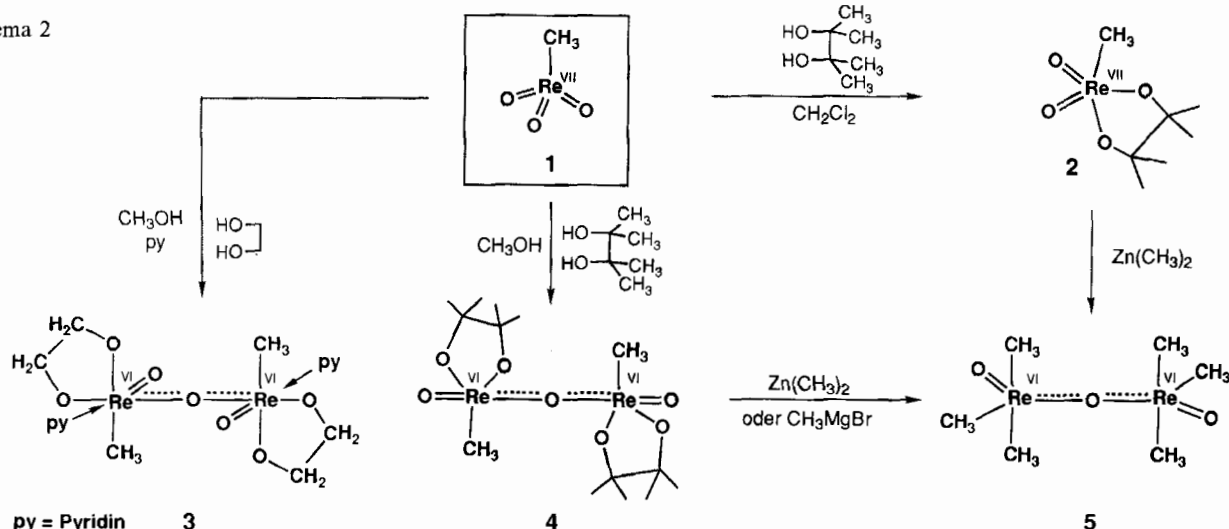
In Abwesenheit reduzierender Reagenzien (z. B. Methanol, Ethandiol) reagiert **1** mit Pinakol in redoxneutraler Kondensationsreaktion zum neuen *einkernigen* Rhenium-(VII)-Komplex **2**. Im Gegensatz zu den aromatischen Diolen kann also hier ein fünffach koordiniertes Kondensationsprodukt in Substanz gefaßt werden (Schema 2).

Die zu **3** und **4** führenden Kondensationsreaktionen gemäß Schema 2 gehen mit einer Reduktion des Metalls einher, während mit nichtoxidierbaren Diolen die Oxidationsstufe VII des Rheniums erhalten bleibt (Komplex **2**). Die Metall-Reduktion ist an eine Oxidation des (im Überschuß eingesetzten) Alkohols gebunden, wobei ein Zusatz leicht oxidierbarer Alkohole (z. B. Methanol) reaktionsfördernd wirkt. Aus dem zu Reduktionszwecken zugesetzten Ethanol entsteht Essigsäure (GC/MS-Nachweis).

B. Strukturchemie der Glykolat-Komplexe

Der röntgenographisch durch Einkristall-Strukturanalyse untersuchte neue Glykolat-Komplex **3** weist eine lineare Oxo-Brücke auf (Abb. 1; Tab. 1, 2). Organometall-Komplexe mit einer linearen M—O—M-Einheit sind eine Seltenheit⁵⁾. Zu den wenigen Beispielen gehören die Wolfram- und Rhenium-Komplexe **6–8**^{4a,4b,6–8)}. Ansonsten do-

Schema 2



minierte in der Strukturchemie der mehrkernigen Organometalloxide der gewinkelte M–O–M'-Koordinations-typ^{5,9)}. Die ausgewählten Komplexe 6 und 7 haben die Oxidationsstufe VI ihrer Metalle mit den Komplexen 3 und 4 gemeinsam, 8 ist wie 6 ein d⁰-System (Schemata 2 und 3). Sowohl 7 als auch 8 und der Glykolat-Komplex 3 weisen zentrosymmetrische Strukturen auf. Auffällig an 6 ist deshalb das Fehlen eines Inversionszentrums am Brückensauerstoff. Mit 185.9(<1) liegt der Rhenium-Brückensauerstoff-Abstand von 3 in dem durch die Verbindungen 7 und 8 definierten Intervall und ist deutlich kürzer als der in der Wolframverbindung 6 bestimmte Abstand. In der Wolframverbindung steht der Oxo-Sauerstoff in *trans*-Position zur

Oxo-Brücke, was eine Verschiebung des Wolfram-Atoms zum doppelt gebundenen Liganden zur Folge hat („*trans*-Einfluß“ des doppelt gebundenen Liganden).

Bemerkenswert an der Struktur von 3 ist weiterhin die Koordination der Pyridin-Liganden. Mit 246(2) pm liegt der Re–N-Abstand im Bereich eines lockeren Addukts, wie auch im Falle der einfachen Basenaddukts von 1 gezeigt wurde^{3b)}. Die Betrachtungsweise des oktaedrischen Komplexes als Addukt eines Pyridinmoleküls an eine quadratische Pyramide mit den Glykolat-Sauerstoffatomen, dem Brückensauerstoff und dem Methyl-Kohlenstoff als basalen und dem Oxo-Sauerstoff O4 als axialem Liganden, ist als zulässig anzusehen. Der Rhenium-Sauerstoff-Abstand Re–O4 entspricht mit 169.1(8) pm einer Rhenium-Sauerstoff-Doppelbindung. Die beiden Glykolat-Sauerstoffatome unterscheiden sich in ihren Bindungsverhalten an Rhenium

Schema 3

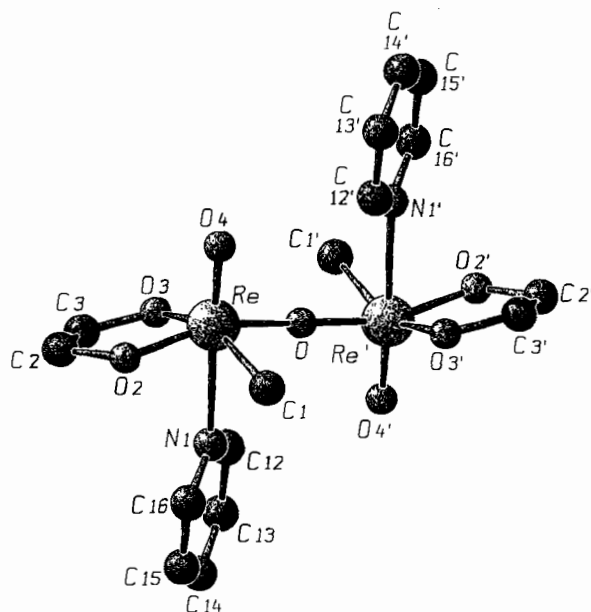
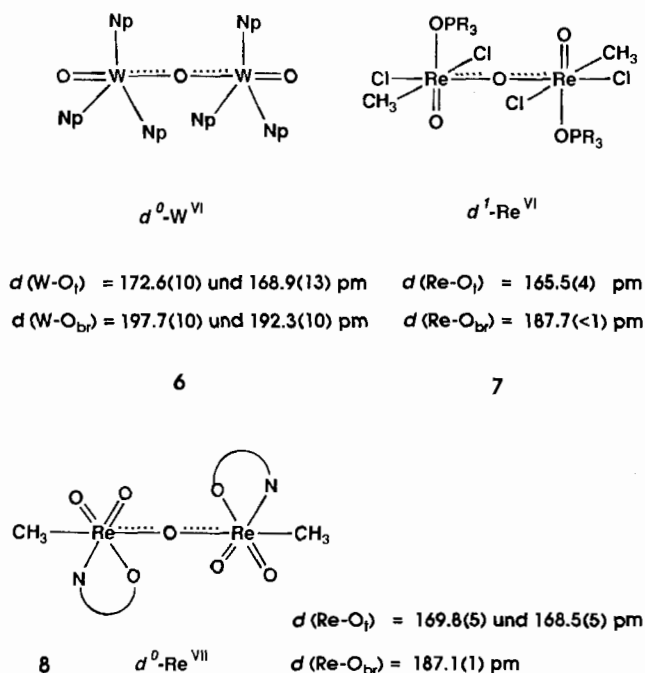


Abb. 1. Kristall- und Molekülstruktur (SCHAKAL-Darstellung) des zweikernigen Glykolat-Komplexes 3. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von 3

Re-O	185.9(<1)	O-Re-O2	160.3(3)
Re-O2	186(1)	O-Re-O3	93.7(3)
Re-O3	192.6(9)	O-Re-O4	99.4(3)
Re-O4	169.1(8)	O-Re-C1	88.1(4)
Re-C1	214(1)	O-Re-N1	79.8(3)
O2-C2	147(2)	N1-Re-C	79.7(4)
O3-C3	142(2)	O4-Re-N1	174.8(4)
Re-N1	246(2)	Re-O-Re	180

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope atomare Auslenkungsparameter von 3

Atom	x/a	y/b	z/c	B _{eq} [Å ²]
Re	0.33726(9)	0.0207(1)	0.06332(6)	2.48(1)
O	1/2	0	0	1.9(3)*
O2	0.154(1)	0.090(2)	0.0921(7)	3.8(3)
O3	0.382(1)	0.266(2)	0.1021(8)	3.4(3)
O4	0.384(1)	-0.127(2)	0.1488(8)	4.0(3)
N1	0.263(1)	0.211(2)	-0.0694(8)	2.6(3)
C1	0.234(2)	-0.179(2)	-0.026(1)	2.8(4)
C2	0.139(3)	0.267(4)	0.137(2)	10.8(7)
C3	0.265(2)	0.368(3)	0.131(1)	5.8(6)
C12	0.354(2)	0.325(3)	-0.093(1)	3.4(5)
C13	0.319(2)	0.451(3)	-0.164(1)	4.1(5)
C14	0.182(2)	0.438(3)	-0.207(1)	4.7(5)
C15	0.088(2)	0.318(3)	-0.178(1)	4.4(5)
C16	0.131(2)	0.205(2)	-0.111(1)	2.4(4)*

* Die mit einem Stern versehenen Atome wurden mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter B_{eq} sind definiert als: $\frac{1}{3} \cdot (a^2 \cdot B_{11} + b^2 \cdot B_{22} + c^2 \cdot B_{33} + ab \cdot \cos \gamma \cdot B_{12} + ac \cdot \cos \beta \cdot B_{13} + bc \cdot \cos \alpha \cdot B_{23})$

[Re–O2 186(1) und Re–O3 192.6(9) pm], da sie unterschiedliche *trans*-Liganden haben [O–Re–O2 160.3(3)° und C1–Re–O3 153.8(4)°]. Im Vergleich zum Grundkörper CH₃ReO₃ (1), dessen Rhenium-Kohlenstoff-Abstand in einer Elektronenbeugungsanalyse zu 206.0(8) pm bestimmt wurde^{3d)}, fällt auch eine deutliche Verlängerung des Rhenium-Kohlenstoff-Abstandes auf [Re–C1 = 214(1) pm]. Der Metallglykolato-Fünfring liegt in fast planarer Konformation vor. Nur das Atom C1 weicht etwas von der idealen Ebene ab.

Der (pyridinfreie) Re^{VII}-Komplex 2 kommt strukturell der Geometrie einer trigonalen Bipyramide am nächsten (Abb. 2, Tab. 3, 4), wie sie für Komplexe mit zwei oder mehr mehrfach gebundenen Liganden vorausgesagt wird. Die Pinakolato-Sauerstoffatome sind äquatorial und axial angeordnet. Der sich dadurch ergebende Unterschied der Rhenium-Sauerstoff-Bindungslängen beträgt 5.1 pm [Re–O_{eq} = 193.4(2), Re–O_{ax} 188.3(2) pm]. Auch in 2 ist der Rhenium-Kohlenstoff-Abstand verglichen mit Methyltrioxorhenium sehr lang [Re–C = 212.0(4) pm]. Insgesamt ergibt sich durch die Verschiedenheit der Liganden eine Verzerrung der trigonalen Bipyramide, die aus festkörperchemischer Sicht auf einer Verschiebung eines formal siebenfach geladenen

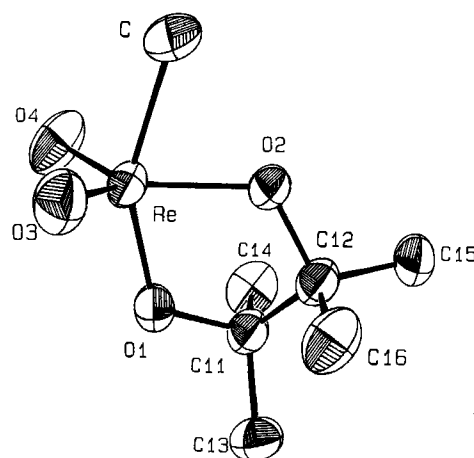


Abb. 2. Kristall- und Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung) des einkernigen Pinakolat-Komplexes 2. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von 2

Re-O1	188.3(2)	O1-Re-O2	77.5(1)
Re-O2	193.4(2)	O1-Re-O3	105.9(1)
Re-O3	165.7(2)	O1-Re-O4	100.9(1)
Re-O4	170.2(2)	O1-Re-C	151.3(1)
Re-C	212.0(4)	O2-Re-C	74.4(1)
O1-C11	145.3(5)	O3-Re-C	93.8(2)
O2-C12	145.9(4)	O4-Re-C	91.3(2)

Tab. 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope atomare Auslenkungsparameter von 2. Definition von B_{eq} siehe Tab. 2

Atom	x/a	y/b	z/c	B _{eq} [Å ²]
Re	0.14876(5)	0.19619(4)	0.21409(3)	3.054(6)
O1	0.4088(9)	0.0423(6)	0.3200(6)	3.9(1)
O2	0.1857(9)	-0.0484(6)	0.1979(6)	3.8(1)
O3	0.240(1)	0.3320(8)	0.1124(7)	5.2(2)
O4	-0.027(1)	0.3177(8)	0.3073(6)	5.6(2)
C	-0.141(2)	0.235(1)	0.103(1)	6.1(3)
C11	0.469(1)	-0.156(1)	0.3567(8)	3.6(2)
C12	0.405(1)	-0.201(1)	0.2422(8)	3.5(2)
C13	0.727(1)	-0.247(1)	0.396(1)	5.0(2)
C14	0.316(2)	-0.191(1)	0.4584(9)	4.6(2)
C15	0.357(1)	-0.377(1)	0.2620(9)	4.5(2)
C16	0.584(2)	-0.199(1)	0.1472(9)	4.9(2)

Rhenium-Zentrums (Ionenradius Re⁷⁺ 38 pm bei Koordinationszahl 4, 53 pm bei Koordinationszahl 6)¹⁰⁾ vom Zentrum der Polyederlücke hin zu den formal zweifach negativ geladenen Liganden O3 und O4 (Ionenradius O²⁻ 135 pm) beruht. Der Metall-Pinakolato-Fünfring liegt hier in der Halbsessel-Konformation vor, die auch bei den Glykolat-Derivaten von (η⁵-C₅Me₅)ReO₃ beobachtet wurde^{11a)}. Im allgemeinen haben Alkoxy-Liganden im Vergleich zu Amido-

Liganden (stärkerer sp^2 -Charakter des Stickstoffs) schwächere π -Donor-Eigenschaften. Dieser Sachverhalt drückt sich zum Beispiel in einer Nichtplanarität der Glykolat- bzw. der Planarität der Ethylendiamid-Komplexe aus^{11a,b)}.

C. Alkylierung der Glykolat-Komplexe unter Erhalt des Strukturgerüsts

Ein besonderer Vorzug der neuen Glykolat-Komplexe **2** und **4** liegt in ihrer selektiven Alkylierbarkeit. Nach Schema 2 gewinnt man durch Behandlung mit Methylmagnesiumchlorid oder Dimethylzink den zwar bekannten, bisher aber nicht übersichtlich zugänglichen Komplex **5**^{3a,8)} in redox-neutraler Reaktion. Die bisher beste Darstellungsmethode war wohl die Direktalkylierung von Dirheniumheptaoxid mit Dimethylzink in der Wärme (48% Ausbeute)¹¹⁾. Abgesehen von den hohen Produktausbeuten für **5** nach der Verfahrensweise von Schema 2 ist dieser scheinbare Umweg über Glykolat-Komplexe vom Typ **4** dann unvermeidlich, wenn man zu gemischt alkylierten Komplexen gelangen möchte²⁾. Diese waren in Ermangelung synthetischer Methoden bisher unbekannt.

Schlußfolgerungen

Die Alkylierung von Glykolat-Komplexen der Oxo-Reihe mit Hilfe von Zink- oder Grignard-Reagenzien verkörpert eine einfache, zielsichere Route zur Synthese mehrfach alkylierter Organometalloxide. In den hier beschriebenen Beispielen verläuft nicht nur die Alkylierung selektiv, es bleibt auch die Sauerstoff-Verbrückung der Vorstufe konstitutionell und strukturell intakt.

Gleichzeitig zeigen die Glykolat-Komplexe **2** und **3** eine interessante Strukturchemie, die dem Verständnis von Polyederverzerrungen an Metallen in hohen Oxidationsstufen bzw. des Phänomens „Superaustausch“ in $M-O-M$ -Einheiten dient.

Für die großzügige Förderung unserer Forschungsarbeiten über metallorganische Oxide danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie, der Degussa AG und der Hoechst Aktiengesellschaft.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter sauerstoff- und wasserfreiem Stickstoff ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Das verwendete Molekularsieb 3 Å der Firma Roth wurde durch mehrtägiges Ausheizen im Hochvakuum bei 230°C aktiviert. Als stationäre Phase bei der Säulenchromatographie diente silanisierter Kieselgel 60 Akt. I (Merck 7719; 0.063–0.200 mm), das 2 d im Ölpumpenvak. und 30 h im Hochvak. ausgeheizt wurde. Die Ausgangsverbindung **1**^{3b)} wurde nach Literaturvorschrift dargestellt.

1) (2,3-Dimethylbutan-2,3-diolato-O,O')methyldioxorhenium(VII) (**2**): Zu einer Lösung von 500 mg (2.0 mmol) **1** in 20 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemp. 250 mg (2.1 mmol) 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol. Zur Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Wassers fügt man einige Kugeln Molekularsieb 3 Å hinzu. Man erhitzt 3 h unter Rückfluß und rührt dann noch weitere 12 h bei Raumtemp. Dabei färbt sich die anfangs farblose Lösung

langsam über gelb nach orangerot. Nach Filtration über eine Kanüle wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck vorsichtig entfernt. Die Verbindung **2** wird bei etwa 100°C durch Sublimation auf den wassergekühlten Sublimationsfinger gewonnen. Ausb. 590 mg (85%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 61°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2985 cm^{-1} st, 1370 st, 1136 st, 995 sst, 959 sst, 889 sst, 730 st, 635 st. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20°C): δ = 2.4 (s, 3H, ReCH₃), 1.35 (s, 12H, 2-C(CH₃)₂). — ¹³C-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 96.10 (CMe₂), 42.65 (ReCH₃), 25.54 (C(CH₃)₂). — EI-MS (70 eV, ¹⁸⁷Re): m/z (%) = 335 (5) [M⁺ – Me], 292 (100) [M⁺ – OCM₂], 277 (9) [M⁺ – Me – OCM₂], 234 (9) [M⁺ – 2 OCM₂].

C₇H₁₅O₄Re (349.4) Ber. C 24.06 H 4.33 O 18.32 Re 53.29
Gef. C 24.07 H 4.37 O 18.43 Re 54.51

2) μ -Oxo-bis[(ethan-1,2-diolato-O,O')methyloxorhenium(VI)] (**3**): Zu einer Lösung von 350 mg (1.4 mmol) **1** in 15 ml Methanol gibt man bei Raumtemp. 0.08 ml (1.4 mmol) 1,2-Ethandiol und 1.2 ml (1.5 mmol) Pyridin. Durch Zugabe von einigen Kugeln Molekularsieb 3 Å wird das bei der Reaktion entstehende Wasser abgefangen. Man erhitzt 12 h unter Rückfluß, wobei sich die anfangs farblose Lösung dunkelviolett färbt. Anschließend wird über eine Filterkanüle vom Molekularsieb abfiltriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der ölige Rückstand wird mit Pentan gewaschen und in wenig Dichlormethan durch Kühlung auf –35°C innerhalb von mehreren Tagen zur Kristallisation gebracht. Ausb. 265 mg (52%) schwarzbraune Kristalle; Zers.-P. 148°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2855 cm^{-1} st, 1603 st, 1440 st, 1041 sst, 980 sst, 912 st, 765 m, 706 st, 630 st, 597 sst. — ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 8.5 [m, 4H, py (ortho-H)], 7.77 [m, 2H, py (para-H)], 7.36 [m, 4H, py (meta-H)], 3.67 (s, 4H, OCH₂), 2.12 (s, 3H, ReCH₃). — FD-MS (CH₂Cl₂, ¹⁸⁷Re): m/z (%) = 294 (100) [O₂Re(OCH₂CH₂)CH₃].

C₁₆H₂₄N₂O₇Re₂ (728.8) Ber. C 26.37 H 3.32 N 3.84
Gef. C 25.79 H 3.22 N 3.64

3) μ -Oxo-bis[(2,3-dimethylbutan-2,3-diolato-O,O')methyloxorhenium(VI)] (**4**): Zu einer Lösung von 500 mg (2.0 mmol) **1** in 20 ml Methanol gibt man bei Raumtemp. 240 mg (2.0 mmol) 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird durch Zugabe von etwas Molekularsieb 3 Å abgefangen. Man erhitzt ca. 12 h unter Rückfluß, wobei sich die Farbe der Lösung von hellgelb nach tiefrot ändert. Nach Filtration über eine Kanüle gibt man zu der klaren Lösung etwas silanisierter Kieselgel. Das Lösungsmittel wird vollständig unter reduziertem Druck entfernt. Bei der anschließenden Säulenchromatographie bei –5°C mit silanisierter Kieselgel und Pentan als Lösungsmittel wird eine tiefrote Phase eluiert. Die so erhaltene Lösung wird im Ölpumpenvak. bis auf wenige ml eingeeengt und durch Kühlung auf –35°C in ca. 12 h zur Kristallisation gebracht. Ausb. 424 mg (62%) rotbraune Kristalle; Schmp. 190°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2972 cm^{-1} st, 1366 m, 1194 m, 1132 sst, 1001 st, 952 st, 887 st, 850 st, 720 st, 660 st. — ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 2.61 (s, 6H, ReCH₃), 1.41 (s, 6H, C–CH₃), 1.39 (s, 6H, C–CH₃), 1.34 (s, 6H, C–CH₃), 1.32 (s, 6H, C–CH₃). — MS-FD (CH₂Cl₂, ¹⁸⁷Re): m/z (%) = 684 (100) [M⁺].

C₁₄H₃₀O₇Re₂ (682.8) Ber. C 24.63 H 4.43 O 16.40
Gef. C 24.71 H 4.41 O 16.69

4) Alkylierung von **2** unter Bildung von **5**: Zu einer Lösung von 130 mg (0.40 mmol) **2** in 10 ml Diethylether tropft man langsam unter Rühren bei –78°C (Trockeneis/Aceton) über ein Septum 0.3 ml (0.9 mmol) einer 3 M Lösung von Dimethylzink in Diethylether. Nach ca. 1 h wird das Kühlbad entfernt, und man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen. Dabei färbt sich die Lösung von gelb nach tiefrot. Man rührt noch ca. 5 h bei Raumtemp. und gibt dann etwas

silanisierter Kieselgel hinzu. Bei der sich anschließenden Säulenchromatographie (-5°C) eluiert man mit Pentan eine blutrote Phase. Die erhaltene Lösung wird im Ölpumpenvak. bis auf wenige ml eingengt und durch Kühlung auf -35°C in ca. 12 h zur Kristallisation gebracht. Ausb. 77 mg (75%); rote Nadeln; Schmp. 88°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1005\text{ cm}^{-1}$ sst, 803 m. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 2.52$ (s, 6H), 2.45 (s, 3H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 40.46, 30.70$. — EI-MS (70 eV, ^{187}Re): m/z (%) = 512 (5) [M^+].

5) Alkylierung von 4 unter Bildung von 5:

a) Mit Dimethylzink: Eine Lösung von 350 mg (0.50 mmol) 4 in 30 ml Diethylether wird bei -78°C (Trockeneis/Aceton) langsam unter Rühren mit 0.85 ml (2.6 mmol) einer 3 M Lösung von Dimethylzink in Diethylether versetzt. Nach 1 h entfernt man das Kühlbad und läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen. Dabei wird die rote Farbe der Lösung intensiver. Man rührt noch 5 h bei Raumtemp. und gibt dann etwas Kieselgel hinzu. Das Lösungsmittel wird vollständig unter reduziertem Druck entfernt; die weitere Aufarbeitung erfolgt analog 4). Ausb. 200 mg (78%).

b) Mit Methylmagnesiumchlorid: Zu einer auf -78°C (Trockeneis/Aceton) gekühlten Lösung von 350 mg (0.5 mmol) 4 in 20 ml Tetrahydrofuran gibt man langsam unter Rühren 0.85 ml (2.6 mmol) einer 3 M Lösung von Methylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran. Nach ca. 2 h wird das Kühlbad entfernt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und dann noch 4 h rühren. Dann fügt man etwas Kieselgel hinzu und entfernt das Lösungsmittel vollständig unter reduziertem Druck. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach Vorschrift 4). Ausb. 176 mg (69%).

6) Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2: Zur Untersuchung wurde ein farbloses Quaderbruchstück mit den Maßen $0.38 \times 0.26 \times 0.13\text{ mm}$ verwendet. 2 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Int. Tab. Nr. 2) mit den Gitterkonstanten $a = 632.2(1)$, $b = 800.3(1)$, $c = 1146.7(3)\text{ pm}$, $\alpha = 77.22(2)$, $\beta = 88.71(2)$ und $\gamma = 67.97(2)^{\circ}$, $V = 516 \cdot 10^6\text{ pm}^3$ ($Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.25\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), bestimmt aus 25 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln ($42.5^{\circ} \leq 2\theta \leq 46.7^{\circ}$). Die Datensammlung erfolgte auf einem CAD4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.07\text{ pm}$) bei 23°C . Die Intensitätsdaten von 2375 Reflexen: h ($-7/0$), k ($-9/9$), l ($-14/14$) im Winkelbereich für Θ von 1.0 bis 26.0° wurden erfaßt. Es erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 119.2\text{ cm}^{-1}$) mit 9 Reflexen bei χ -Werten größer 80° . Ein während der Messung eingetretener Intensitätsabfall des Kristalls von 20.4% innerhalb von 30.8 h Meßzeit wurde anisotrop korrigiert. — Mit Hilfe der Patterson-Methode konnte die Lage des Rhenium-Atoms bestimmt werden. Anschließend „Least-Squares“-Verfeinerungen und Differenz-Fourier-Synthesen erbrachten die Lagen aller Nichtwasserstoffatome. Wasserstoffatome konnten nicht gefunden werden und wurden in idealer Geometrie [$d(\text{C}-\text{H}) = 95\text{ pm}$] berechnet und in die Strukturfaktorenberechnung miteinbezogen, aber nicht verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome sind mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Zur Verfeinerung wurden 1966 unabhängige Reflexe [$I/\sigma(I) > 0.0$] benutzt. Die Strukturverfeinerung konvergierte bei $R = 0.036$ und $R_w = 0.039$. Es verbleiben noch Reste elektronendichte-Maxima und -Minima von 1.66 und $-1.95\text{ e}^{-}/\text{\AA}^3$ am Rhenium-Atom.

7) Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 3: Verwendet wurde ein dunkelgrünbrauner, rautenförmiger Kristall (Format nicht vermessen). 3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Int. Tab. Nr. 14; unkonventionelle Aufstellung) mit den Gitterkonstanten $a = 928.07(7)$, $b = 735.59(6)$, $c = 1480.2(1)\text{ pm}$ und $\beta = 95.50(<1)^{\circ}$, $V = 1006 \cdot 10^6\text{ pm}^3$ ($Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.41\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), bestimmt aus 25 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln ($69.9^{\circ} \leq 2\theta$

$\leq 85.6^{\circ}$). Die Datensammlung erfolgte auf einem CAD4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.18\text{ pm}$) bei 23°C . Die Intensitätsdaten von 1999 Reflexen: h ($0/10$), k ($-8/0$), l ($-17/17$) im Winkelbereich für Θ von 1.0 bis 65.0° wurden erfaßt. Es erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 226.6\text{ cm}^{-1}$) mit 8 Reflexen bei χ -Werten größer 80° . Ein während der Messung eingetretener Intensitätsabfall des Kristalls von 22.3% innerhalb von 46.6 h Meßzeit wurde anisotrop korrigiert. — Die Lage des Rhenium-Atoms wurde mit Hilfe der Patterson-Methode bestimmt. Anschließend „Least-Squares“-Verfeinerungen und Differenz-Fourier-Synthesen erbrachten die Lagen aller weiteren Nichtwasserstoffatome. Alle Wasserstoffatome wurden in idealisierter Position [$d(\text{C}-\text{H}) = 95\text{ pm}$] in die Strukturfaktorenberechnung miteinbezogen, aber nicht verfeinert. Zur Verfeinerung wurden 1144 Reflexe [$I/\sigma(I) > 2.0$] verwendet. Alle Nichtwasserstoffatome bis auf C16 und das im Symmetriezentrum befindliche O konnten mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Die Strukturverfeinerung konvergierte bei $R = 0.062$ und $R_w = 0.043$. Reste elektronendichte-Maxima und -Minima von 2.18 und $1.75\text{ e}^{-}/\text{\AA}^3$ am Rhenium-Atom sind zu verzeichnen. Die Qualität der Strukturbestimmung ist beeinflusst durch die mangelnde Kristallqualität.

Die Atomformfaktoren für Neutralatome wurden Lit.⁽³⁾ entnommen, die anomale Dispersion wurde berücksichtigt⁽⁴⁾. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten im Programmsystem STRUX-III⁽⁵⁾ mit den Programmen ORTEP⁽⁶⁾, SCHAKAL⁽⁷⁾ auf den Rechnern der Typen MicroVAX 3100 bzw. VAX 8200⁽⁸⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 70197-13-6 / 2: 131974-70-4 / 3: 131974-71-5 / 4: 132017-42-6 / 5: 131974-72-6 / $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$: 544-97-8 / CH_3MgBr : 75-16-1 / Pinakol: 76-09-5 / Glykol: 107-21-1

¹⁾ LXXXIX. Mitteilung: W. A. Herrmann, D. W. Marz, E. Herdtweck, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.

²⁾ ^{2a)} W. A. Herrmann, S. J. Eder, P. Kiprof, K. Rypdal, P. Watzlowik, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1445. — ^{2b)} K. Rypdal, W. A. Herrmann, S. J. Eder, R. W. Albach, P. Watzlowik, H. Bock, B. Solouki, *Organometallics*, im Druck.

³⁾ ^{3a)} W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* **100** (1988) 420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 394. — ^{3b)} W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **372** (1989) 351. — ^{3c)} W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **372** (1989) 371. — ^{3d)} Zusammenfassende Darstellung: W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **382** (1990) 1. — ^{3e)} Zusammenfassung spektroskopischer und struktureller Daten: W. A. Herrmann, K. Rypdal, J. Tremmel, R. Blom, J. G. Kuchler, P. Kiprof, R. Alberto, U. Flessner, J. Behm, R. W. Albach, H. Bock, W. Solouki, J. Mink, N. E. Gruhn, D. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

⁴⁾ ^{4a)} J. Takacs, W. A. Herrmann, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **369** (1989) C1. — ^{4b)} J. Takacs, P. Kiprof, J. Riede, W. A. Herrmann, *Organometallics* **9** (1990) 782. — ^{4c)} J. Takacs, W. A. Herrmann, M. Cook, J. G. Kuchler, P. Kiprof, *Organometallics* **10** (1991) 316.

⁵⁾ Aktuelle Monographie: W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, S. 159 ff., John Wiley & Sons, New York 1988.

⁶⁾ I. Feinstein-Jaffe, D. Gibson, S. J. Lippard, R. R. Schrock, A. Spool, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984).

⁷⁾ ^{7a)} J. K. Felixberger, J. G. Kuchler, E. Herdtweck, R. A. Paciello, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 946. — ^{7b)} J. G. Kuchler, *Dissertation*, S. 86 ff., Technische Universität München, 1990.

⁸⁾ ^{8a)} J. F. Gibson, G. M. Lack, K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1490. — ^{8b)} P. Stavropoulos, P. G. Ed-

- wards, T. Behling, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2167. — ^{8c)} P. Edwards, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2695. — ^{8d)} I. W. Boyd, I. G. Dance, A. E. Landers, A. G. Wedd, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1875.
- ⁹⁾ Das Anion $[(CH_3)_6Re_3(\mu-O)_4O_2]^-$ als neueres Beispiel vgl. W. A. Herrmann, R. W. Albach, J. Behm, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, im Druck.
- ¹⁰⁾ R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32** (1976) 751.
- ¹¹⁾ ^{11a)} W. A. Herrmann, D. W. Marz, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **394** (1990) 285. ^{11b)} W. A. Herrmann, D. W. Marz, E. Herdtweck, A. Schäfer, H. J. Kneuper, *Angew. Chem.* **99** (1987) 462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987).
- ¹²⁾ J. G. Kuchler, *Dissertation*, S. 135f., Technische Universität München, 1990.
- ¹³⁾ D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.2.B., Kynoch Press, Birmingham (England) 1974.
- ¹⁴⁾ D. T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.3.1., Kynoch Press, Birmingham (England) 1974.
- ¹⁵⁾ R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, E. Herdtweck, P. Kiprof, STRUX-III, *Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1987/89).
- ¹⁶⁾ C. K. Johnson, ORTEP, *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA) 1965.
- ¹⁷⁾ E. Keller, SCHAKAL, *Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, Freiburg i. Br. (1986).
- ¹⁸⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55221, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[394/90]