

Metallcarbonyl-Synthesen, XXI<sup>[1]</sup>

## Einfache Synthese eines präparativ nützlichen Alkoxy(carbonyl)metallats

Wolfgang A. Herrmann\*, Dimitrios Mihalios, Karl Öfele, Paul Kiprof und Fawzi Belmedjahed

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

Eingegangen am 31. Januar 1992

**Key Words:** Carbonyl complexes / Rhenium complexes / Alkoxy carbene, structure of**Metal Carbonyl Syntheses, XXI<sup>[1]</sup>. – Straightforward Synthesis of a Synthetically Useful Alkoxy(carbonyl)metallate**

Anionic methoxy complexes are formed upon carbonylation of ammonium perrhenate in methanol at 230–240 °C. Thus, the dinuclear ionic complex  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)_3]$  (**2**) results in 80% yield at CO pressures of ca. 100 bar, while the trinuclear derivative  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-OCH}_3)_3(\mu_3\text{-OCH}_3)]$

(**3**) is due to lower pressure conditions (ca. 50 bar); **2** yields the bis(carbene) complex **4** of formula  $\text{fac-Re}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{I}$  upon treatment with a bis(imidazolium) iodide, thus demonstrating that carbonylrhenium chemistry not necessarily depends on the availability of  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ .

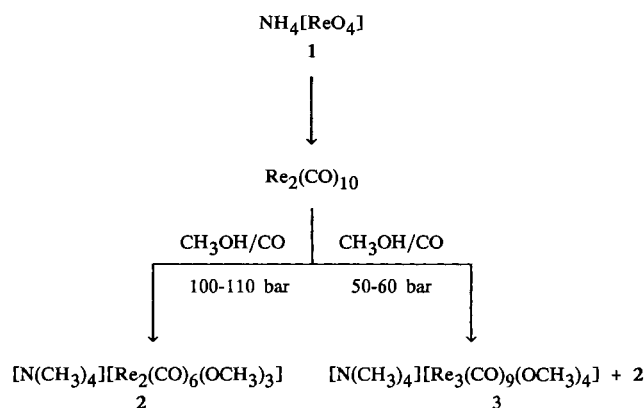
Ein Großteil der Carbonylrhenium-Chemie durchläuft die Stufe des binären Metallcarbonyls  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ . Seit ihrer Entdeckung durch Hieber und Fuchs im Jahre 1941 ist diese Verbindung vergleichsweise aufwendig durch Hochdruck-Carbonylierung von oxidischen Rhenium-Verbindungen synthetisierbar. Anfangsdrucke von 200–250 bar CO waren erforderlich, um diese Verbindung in stark schwankenden Ausbeuten von 10–60% aus Kaliumperrhenat bzw. Dirheniumheptaoxid zu gewinnen<sup>[2–4]</sup>. Nach Calderazzo et al.<sup>[5a]</sup> bzw. Heinekey et al.<sup>[5b]</sup> erzielt man mit dem System  $\text{NH}_4[\text{ReO}_4]/\text{Toluol}$  bzw.  $\text{Na}[\text{ReO}_4]/\text{CH}_3\text{OH}$  Produktausbeuten von 61–90% bei nur 90 bzw. 120 bar Kohlenmonoxid-Druck. Dennoch ist die Carbonyl-Chemie von Rhenium weiterhin auf Hochdruckreaktionen in Stahlautoklaven angewiesen.

Wir zeigen jetzt am Beispiel der Synthese eines neuartigen Dicarben-Komplexes, daß diese Chemie unter Umgehung von Decacarbonyldirhenium möglich und ausbaufähig ist.

**A. Präparative Ergebnisse**

Setzt man Ammoniumperrhenat (**1**) mit Methanol in Anwesenheit von Kupfer-Spänen bei 230–240 °C mit Kohlenmonoxid um (Anfangsdruck 100–110 bar), so ist nach 50 h das zweikernige Komplexsalz  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)_3][\text{N}(\text{CH}_3)_4]$  (**2**) in Ausbeuten von ca. 80% isolierbar. Durch infrarotspektroskopische Verfolgung der Reaktion konnte gezeigt werden, daß das eingesetzte Perrhenat sehr schnell zu  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  reduziert wird; erst dann erfolgt in einer oxidativen „Basenreaktion“ die Bildung des anionischen Komplexes  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)_3]^-$  ( $\text{Re}^{\text{I}}$ ). Ungewöhnlich ist die Tatsache, daß das eingesetzte Ammonium-Salz vollständig in ein Tetramethylammonium-Salz übergeführt wird (Schema 1). Diese Methylierung mittels Methanol war unter den hier praktizierten Bedingungen unseres Wissens bisher nicht bekannt gewesen.

Schema 1

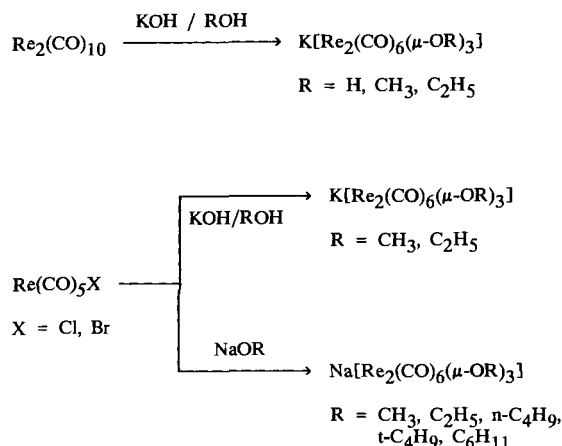


Das Komplex-Anion von **2** entsteht gemäß Schema 2 auch durch Behandlung von Decacarbonyldirhenium oder Pentacarbonylchlororhenium in methanolischer Kalilauge<sup>[6–10]</sup>. Diese Basenreaktion führt also glatt zu Alkoholat-Komplexen vom Typ **2**. Damit sind ältere Literaturberichte revidiert, die über einen Hydroxo(oxo)-Komplex der Formel  $\text{K}[\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{OH}(\text{O})]$  berichtet hatten<sup>[11]</sup>.

Umsetzung von Bromopentacarbonylrhenium mit NaOR ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}$ )<sup>[6]</sup> oder von  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ReH}_9$  mit CO und ROH ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7$ )<sup>[12]</sup> führt ebenfalls zu Komplexen der zweikernigen  $\text{Re}^{\text{I}}$ -Anionen  $[(\text{CO})_3\text{Re}(\mu\text{-OR})_3\text{Re}(\text{CO})_3]^-$ . Eine Besonderheit stellt in dieser Reihe der gemischte Alkoxy-Komplex  $[(\text{CO})_3\text{Re}(\mu\text{-OMe})(\mu\text{-OEt})_2\text{Re}(\text{CO})_3]^-$  vom Typ **2** dar, der nämlich aus Tricarbonyl( $\eta^5$ -indenyl)rhenium und Urotropin entsteht<sup>[13]</sup>.

Wenn man das gleiche System  $\text{NH}_4[\text{ReO}_4]/\text{CH}_3\text{OH}$  einem Kohlenmonoxid-Anfangsdruck von nur 50–60 bar aussetzt, so isoliert man nach 50 h Umsetzung neben **2** den dreikernigen Komplex  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-OCH}_3)_3(\mu_3\text{-OCH}_3)]$  (**3**) in Ausbeuten von ca. 15% (Schema 1).

Schema 2



Nach Schema 1 schließt sich  $\text{NH}_4[\text{ReO}_4]$  unter vergleichbaren Carbonylierungs-Bedingungen (90 bar,  $150^\circ\text{C}$ ) seinem Technetium-Homologen  $\text{Na}[\text{TcO}_4]$  zwar prinzipiell, aber nicht in jedem Detail an. Letzteres hatte den Cuban-artig aufgebauten, ebenfalls ionischen Komplex  $\text{Na}[\text{Tc}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OCH}_3)_4]$  als Hauptprodukt ergeben<sup>[1]</sup>. Beiden Reaktionen gemeinsam ist der unter vergleichsweise milden Bedingungen erfolgende Einbau von Alkoholat-Liganden in  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Fragmente, die dann dimerisieren oder trimerisieren.

## B. Strukturchemie

Obwohl das Anion von **2** als  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)_x(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)_y]^-$  ( $x + y = 3$ ) strukturchemisch erfaßt ist<sup>[10]</sup>, haben wir zur Sicherstellung seiner Konstitution eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die beiden  $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmente des Anions sind durch die drei Methoxy-Liganden so überbrückt, daß zwei senkrecht zueinander stehende Spiegelebenen resultieren (Abb. 1). Die erste verläuft entlang der Metall–Metall-Achse, die zweite passiert die O-Atome der Methoxy-Gruppen und die CO-Brücke.

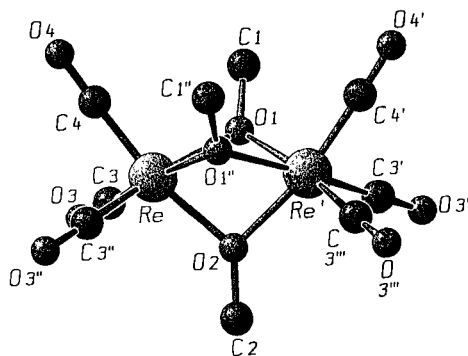


Abb. 1. Kristall- und Molekülstruktur (SCHAKAL-Darstellung) des zweikernigen Komplex-Anions **2**; Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ )  $\text{Re}-\text{Re}'$  311.3(9),  $\text{Re}-\text{O}1$  212.0(6),  $\text{Re}-\text{O}2$  211.8(7),  $\text{Re}-\text{C}3$  185.8(9),  $\text{Re}-\text{C}4$  186.0(1),  $\text{O}1-\text{C}1$  139.0(1),  $\text{O}2-\text{C}2$  134.0(2),  $\text{O}3-\text{C}3$  113.8(9),  $\text{O}4-\text{C}4$  116.0(1);  $\text{O}1-\text{Re}-\text{O}2$  70.7(2),  $\text{Re}-\text{O}1-\text{Re}'$  94.5(3),  $\text{Re}-\text{O}1-\text{C}1$  126.4(4),  $\text{O}1-\text{Re}-\text{C}4$  101.3(4),  $\text{C}3-\text{Re}-\text{C}3'$  89.8(5),  $\text{O}1-\text{Re}-\text{C}3$  97.6(4)

Die Koordinationssphären der Rhenium-Atome sind mit sechs Liganden in stark verzerrter oktaedrischer Anordnung abgesättigt ( $\text{O}-\text{Re}-\text{O}$ -Winkel ca.  $73^\circ$ ) und erfüllen damit die 18-Elektronen-Regel. Die  $\text{Re}-\text{OCH}_3$ -Einfachbindung beträgt 212 pm, stimmt also sehr gut mit den in ähnlich aufgebauten zwei-, drei- oder vierkernigen Komplexen gefundenen Abständen überein (Tab. 1)<sup>[14–18]</sup>. Von besonderem Interesse ist der  $\text{Re}-\text{Re}$ -Abstand, der mit 311.9 pm bedeutend länger als der entsprechende im  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  (304 pm)<sup>[19]</sup> ist. Aus diesem Grund kann eine bindende  $\text{Re}-\text{Re}$ -Wechselwirkung schwerlich formuliert werden. In ähnlich aufgebauten, röntgenographisch charakterisierten Verbindungen sowohl von Rhenium als auch isoelektronischen Komplexen von Molybdän und Wolfram findet man ebenfalls Metall–Metall-Abstände, die Metall–Metall-Bindungen nicht entsprechen.

Tab. 1. Metall–Sauerstoff-Abstände  $d(\text{Re}-\text{O})$  in verschiedenen ( $\mu$ -Alkoxy)-Komplexen von Rhenium

Komplex	$d(\text{Re}-\text{O})$ [pm]	Lit.
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)_x(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)_y]^-$ ( $x+y = 3$ )	208	[10]
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)_2]^-$	213	[13]
$\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{py})_2(\mu\text{-OH})_2$	211	[33]
$\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OH})(\mu\text{-H})(\mu\text{-dppm})$	217	[34]
$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OC}_2\text{H}_5)(\mu\text{-H})_3]^-$	217	[35]
$\text{Re}_2(\text{OCH}_3)_4(\text{O})_2(\mu\text{-OCH}_3)_2(\mu\text{-O})$	211	[36]
$\text{Re}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Cl})$	211	[37]
$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)(\mu\text{-O})(\mu\text{-Cl})$	209	[38]
$[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-H})_3]^{2-}$	212	[39]
$\text{Re}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OCH}_3)_4$	221	[40]
$\text{Na}[\text{Tc}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-OCH}_3)_4]$	219 (Tc–O)	[1]

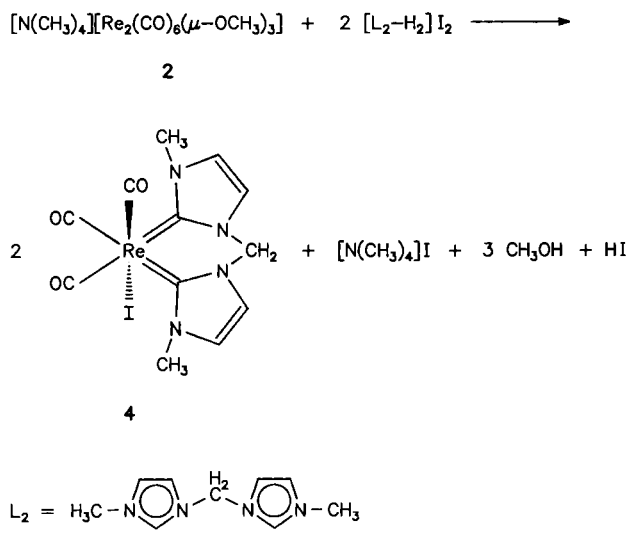
In  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)_x(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)_y]^-$  ( $x + y = 3$ ) beträgt der  $\text{Re}-\text{Re}$ -Abstand 309 pm<sup>[10]</sup>, in  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)_3]$  317 pm<sup>[20,21]</sup>, in  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)_2]^-$  312 pm<sup>[13]</sup>, in  $[\text{W}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OH})_3]^{3-}$  findet man für  $\text{W}-\text{W}$  323 pm<sup>[22]</sup>, und in  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_3-[\text{W}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OC}_6\text{H}_5)_3]$  332 pm<sup>[23]</sup>.

## C. Folgechemie

Wie das Anion  $[\text{Tc}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-OCH}_3)_4]^-$  zur einfachen Synthese von Komplexen des Fragments  $\text{Tc}(\text{CO})_3$  verwendet werden kann<sup>[1]</sup>, so eignet sich das zweikernige Anion  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)_3]^-$  des Komplexsalzes **2** zur Gewinnung von  $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Komplexen. Die zwei- bzw. vierkernigen Alkoxy-Anionen  $[\text{M}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OH})_3]^{3-}$ <sup>[24–27]</sup> bzw.  $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OCH}_3)_4]^{4-}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$  und  $\text{W}$ )<sup>[23,28,29]</sup> sind ebenfalls präparativ nützlich; **2** reagiert mit 1,1'-Methylenbis(3-methyl-1H-imidazolium)-diiodid<sup>[42]</sup>, eine Brønsted-Säure, unter Dehydrierung. Dabei lagern sich zwei chelat-

artig gebundene Imidazolyliiden-Fragmente an das einwertige Rhenium-Atom an (Schema 3)<sup>[30,31]</sup>. Auf diese Weise entsteht der neue Dicarben-Komplex **4**. Er weist zwei zueinander *cis*-ständige Carben-Liganden auf, die gemeinsam mit dem ebenfalls aus der Ligandenvorstufe übertragenen Iodid-Ion eine *fac*-Geometrie beschreiben.

Schema 3



Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen des Dicarben-Komplexes **4** waren von besonderem Interesse für das Studium der gehinderten Ligandenbewegung. Während bei  $+28^\circ\text{C}$  zwei aufgespaltene Dubletts für die Protonen der Methylen-Brücke zu erkennen sind, verbreitern sich die Signale beim Abkühlen der Lösung, bis sie bei  $-50^\circ\text{C}$  völlig

verschwunden sind (Koaleszenztemperatur). Beim weiteren Abkühlen der Lösung auf  $-90^\circ\text{C}$  kommen zwei Paare von Dubletts zum Vorschein (Abb. 2). Wir nehmen an, daß bei dieser Temperatur sowohl die „*endo*“- als auch die „*exo*“-Form nebeneinander eingefroren sind (Schema 4). Der Prozeß ist reversibel. Für isoelektronische Wolfram-Komplexe dieses Typs sind beide Isomere strukturellchemisch im Einkristall charakterisiert<sup>[41]</sup>.

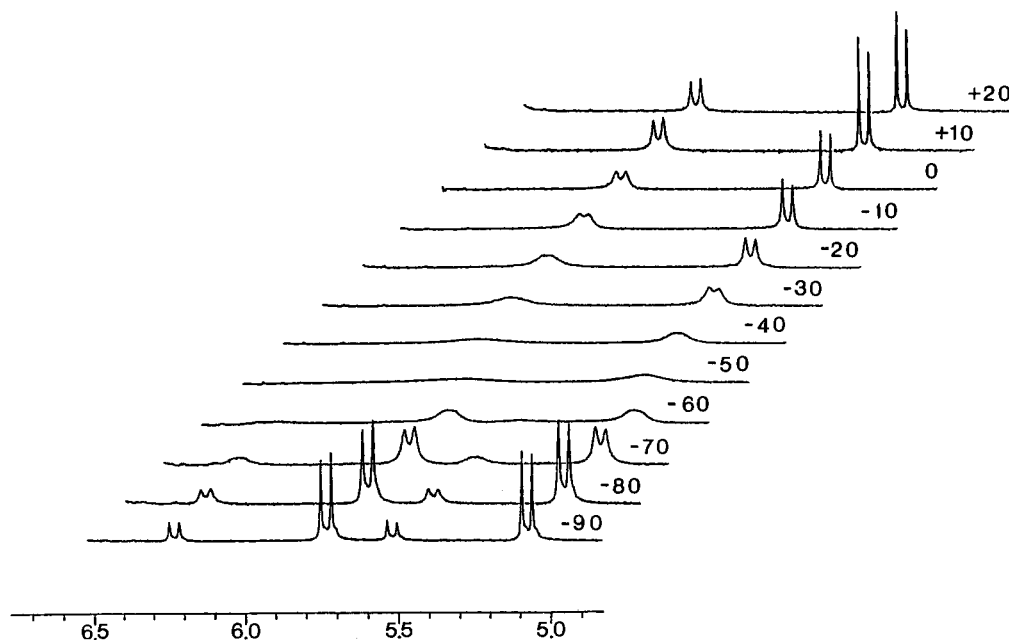
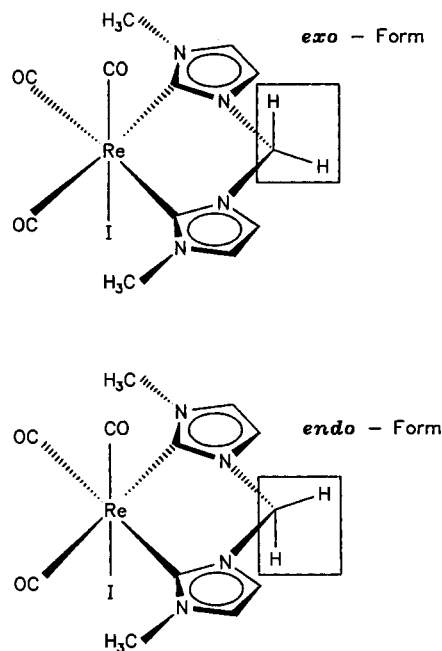
Schema 4. Schematische Darstellung der gehinderten Ligandenbewegung von **4**

Abb. 2. Temperaturvariable  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **4** (400 MHz); auf der Abszisse sind die chemischen Verschiebungswerte  $\delta$ , standardisiert auf int. TMS (Bezug: Spektrum bei  $-90^\circ\text{C}$ ); Signalzuordnung vgl. Exp. Teil; Temperaturen in  $^\circ\text{C}$

## D. Schlußfolgerungen

Das aus handelsüblichem Ammoniumperhenat auf einfache Weise im System  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}$  generierbare Komplex-Anion  $[(\text{CO})_3\text{Re}(\mu\text{-OCH}_3)_3\text{Re}(\text{CO})_3]^-$  eignet sich als lagerfähiges Tetramethylammonium-Salz **2** zur Einführung Kohlenstoff-fixierter Liganden, wobei sogar Dicarben-Komplexe in einem einzigen Schritt entstehen. Das formal positiv geladene Komplex-Fragment  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  kann dabei durch anionische Liganden (z.B. Iodid) neutralisiert werden. Die hier beschriebene Methode zur Herstellung einfacher Carbonylrhenium-Komplexe bestätigt die in einer vorangegangenen Publikation geäußerte Vermutung<sup>[1]</sup>, daß Alkoholat-Komplexe der Carbonyl-Reihe allgemein präparativ verwendbar sind. Diese Methode verdient beim weiteren Ausbau der Chemie der Carbonylmetall-Verbindungen weitere Aufmerksamkeit.

Diese Arbeit erfuhr Unterstützung durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm)*, den *Fonds der Chemischen Industrie*, die *Fa. H. C. Starck Berlin* und die *DEGUSSA AG*. Hierfür danken die Autoren an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Kreißl und Frau Dumitrescu sei für die Aufnahme der Massenspektren gedankt.

## Experimenteller Teil

Soweit nicht anders vermerkt, wurden alle Arbeiten unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Inertgasatmosphäre (Argon) und unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel durchgeführt. Ammoniumperhenat wurde nach der Vorschrift von Lit.<sup>[32]</sup> synthetisiert und war analysenrein. Die Hochdruckreaktionen wurden in der Autoklavenstation des Instituts durchgeführt (1-l-Autoklaven aus Edelstahl). — Zur Aufnahme der Spektren wurden folgende Geräte benutzt: IR: FT-Infrarot-Spektrometer 5 DX der Fa. Nicolet mit  $\text{CaF}_2$ -Küvetten (0,1 mm Schichtdicke). NMR: FT-NMR-Spektrometer JEOL-JMX-GX 400, JEOL-JMX-GX 270 und JEOL-PMX 60 SI. MS: Varian MAT 311A (EI-Messungen, 70 eV) und Finnigan MAT 90 (FD-Messungen). Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt (M. Barth und U. Graf-Ammari).

1) *Tetramethylammonium-[hexacarbonyltris(μ-methoxy)dirhenium]* (**2**): 7,00 g (26,1 mmol)  $\text{NH}_4[\text{ReO}_4]$ , 110 ml Methanol (p.A.) und 0,5 g Cu-Späne werden in einem 1-l-Schüttelautoklaven vorgelegt. Der Autoklav wird zuerst zweimal mit je 50 bar CO gespült und anschließend einem CO-Anfangsdruck von 100–110 bar ausgesetzt (Kaltdruck). Die Reaktionsmischung wird dann für die Dauer von 60 h auf 230 °C erhitzt (Betriebsdruck 240 bar). Nach dem Erkalten verbrennt man das überschüssige Kohlenmonoxid. Die klare, gelbe Lösung wird i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der weißgraue Rückstand wird zuerst mit  $5 \times 30$  ml *n*-Hexan extrahiert um das zusätzlich gebildete  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  abzutrennen, und dann mit  $5 \times 30$  ml Tetrahydrofuran (THF). Die THF-Extrakte werden zweimal über eine mit Filterwatte beschichtete D4-Fritte abfiltriert und i. Vak. zur Trockene eingedampft. Das Produkt wird zweimal aus THF/Diethylether umkristallisiert und zuletzt 6 h i. Hochvak. getrocknet. Luftstabile, schneeweiße Nadeln, die in Aceton, Methanol und Acetonitril sehr gut, in *n*-Hexan und Diethylether unlöslich sind; Ausb. 7,40 g (80%, bez. auf Re), Zers.-P. 290–293 °C (kein Schmp.). — IR (THF):  $\tilde{\nu} = 1991 \text{ cm}^{-1}$  s, 1873 vs (CO). —  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]$ Aceton, 20 °C, TMS):  $\delta = 3,45$  (s, 12H,  $\text{NCH}_3$ ), 4,21 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (270 MHz,  $[\text{D}_6]$ Aceton, 20 °C, TMS):

W. A. Herrmann, D. Mihalios, K. Öfele, P. Kiprof, F. Belmedjahed

$\delta = 56,02$  (t, 4 Hz,  $\text{NCH}_3$ ), 66,25 ( $\text{OCH}_3$ ). — FD-(NEG-)-MS:  $m/z$  (%) = 635 (77)  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{OCH}_3)_3]^+$ ;  $^{187}\text{Re}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_9\text{Re}_2$  (707,71)

Ber. C 22,06 H 2,99 N 1,98 O 20,35 Re 52,62

Gef. C 22,12 H 3,06 N 1,93 O 20,57 Re 53,21

2) *Tetramethylammonium-[nonacarbonyl{tris(μ-methoxy)}(μ<sub>3</sub>-methoxy)trirhenium]* (**3**): 3,50 g (13,1 mmol)  $\text{NH}_4[\text{ReO}_4]$ , 60 ml Methanol (p.A.) und 0,25 g feine Cu-Späne werden in einem 0,5-l-Stahlautoklaven vorgelegt. Nach zweimaligem Spülen mit je 40 bar Kohlenmonoxid wird ein CO-Anfangsdruck von 50 bar eingestellt. Die Reaktionsmischung wird dann unter magnetischem Rühren 48 h auf 240 °C erhitzt (Betriebsdruck 135 bar). Nach dem Erkalten und Entspannen des Autoklaven wird die erhaltene gelbe methanolische Lösung abfiltriert und i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird zuerst mit  $3 \times 30$  ml *n*-Hexan, dann fünfmal mit je 30 ml Diethylether und schließlich fünfmal mit je 30 ml THF extrahiert. Die Hexan-Extrakte werden auf wenige Milliliter eingeeengt und dann mit etwas Wasser versetzt. Es fällt sofort  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  aus, dessen Ausbeute nach Abfiltrieren und Trocknen ca. 10% des eingesetzten Rheniums beträgt. Aus den THF-Extrakten isoliert man nach Einengen der Lösung und Ausfällen mit *n*-Hexan den zweikernigen Rhenium-Komplex **2** in Ausbeuten von ca. 60%. Die Diethylether-Extrakte werden auf 10 ml eingeeengt und mit 10 ml *n*-Hexan versetzt. Das ausgefallene Pulver wird abfiltriert, zweimal aus THF/*n*-Hexan umkristallisiert und 6 h i. Hochvak. getrocknet. Luftstabile, schneeweiße Kristalle, die in Aceton, THF,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Methanol sehr gut löslich, in Diethylether mäßig löslich und in *n*-Hexan unlöslich sind; Ausb. 0,65 g (15% bez. auf Re). — IR (THF):  $\tilde{\nu} = 1991 \text{ cm}^{-1}$  s, 1878 vs, 1867 vs (CO). —  $^1\text{H}$ -NMR (60 MHz,  $[\text{D}_6]$ Aceton, 30 °C, TMS):  $\delta = 3,50$  (s, 12H,  $\text{NCH}_3$ ), 3,70 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4,23 (s, 9H,  $\text{OCH}_3$ ). — FD-(NEG-)-MS:  $m/z$  (%) = 937 (6)  $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{OCH}_3)_4]^+$ ;  $^{187}\text{Re}$ , 635 (90)  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{OCH}_3)_3]^+$ ;  $^{187}\text{Re}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NO}_{13}\text{Re}_3$  (1008,97)

Ber. C 20,24 H 2,40 N 1,39 Re 55,36

Gef. C 21,11 H 2,83 N 2,04 Re 52,62

3) *fac-Tricarbonyliodo[1,1'-metylenbis(3-methyl-1H-imidazol-2(3H)-yliden)]rhenium(I)* (**4**): 1,21 g (1,71 mmol) **2** (vgl. Vorschrift 1) und 1,49 g (3,45 mmol) 1,1'-Metylenbis(3-methyl-1H-imidazolium)-diiodid werden bei Raumtemp. in 15 ml Diethylen glycoldimethylether innig vermennt und 6 h auf 170–180 °C unter kräftigem Rühren erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Abkühlen des braunen Reaktionsrückstands wird mit  $8 \times 30$  ml THF extrahiert. Die schwachgelben THF-Extrakte werden durch Kieselgel (0,063–0,2 mm, Fa. Merck, Darmstadt) filtriert und zur Trockene eingedampft. Das farblose, feinkristalline Pulver wird zweimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Diethylether umkristallisiert und zuletzt 4 h

Tab. 2. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von **2**

Empirische Formel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}_9\text{Re}_2$ ; Formelgewicht [a.m.u.]: 707,7; Raumgruppe: Cmcn (Int. Tab. Nr. 63); Z = 4; a = 958,4(6), b = 1762(1), c = 1213,3(6) pm; V =  $2049 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $\rho$  (ber.) = 2,303 g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 120,05 \text{ cm}^{-1}$ ; Wellenlänge: Mo( $K_\alpha$ ),  $\lambda = 71,07 \text{ pm}$ ; Temperatur:  $-30 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ; max.  $2\theta = 50^\circ$ ; gemessene Reflexe: 4192; unabhängige Reflexe: 969; zur Verfeinerung benutzt: 967 mit  $I > 0,0 \cdot \sigma(I)$ ; R = 0,054;  $R_w = 0,032$ ; Restelektronendichte: +1,26, -1,45 e/Å<sup>3</sup>.

i. Hochvak. getrocknet. Luftstabile, farblose Kristalle, die in THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Aceton und  $\text{CH}_3\text{CN}$  sehr gut löslich, in n-Hexan, Diethylether und Wasser aber unlöslich sind; Ausb. 1.20 g (61% bez. auf Re), Zers.-P. 280–282 °C (kein Schmp.). – IR (THF):  $\tilde{\nu} = 2007 \text{ cm}^{-1}$  vs, 1914 vs, 1877 vs (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , 20 °C, TMS):  $\delta = 4.03$  (s, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 6.06 (d,  $J = 13.2 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 6.74 (d,  $J = 13.2 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 7.33 (d,  $J = 2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}_{\text{Ring}}$ ), 7.48 (d,  $J = 2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}_{\text{Ring}}$ ). – CI-MS:  $m/z$  (%) = 574 (79)  $[\text{M}^+]$ ;  $^{187}\text{Re}$ ,  $^{127}\text{I}$ , 546 (18)  $[\text{M}^+ - \text{CO}]$ , 518 (10)  $[\text{M}^+ - 2 \text{ CO}]$ , 490 (1.4)  $[\text{M}^+ - 3 \text{ CO}]$ , 447 (100)  $[\text{M}^+ - \text{I}]$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{IN}_4\text{O}_3\text{Re} \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (615.82)

Ber. C 24.38 H 2.13 I 20.61 N 9.10 O 7.79 Re 30.24 Cl 5.76

Gef. C 24.44 H 2.07 I 20.6 N 9.18 O 8.30 Re 30.55 Cl 5.6

Tab. 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope atomare Auslenkungsparameter von **2**; die mit einem Stern versehenen Atome wurden mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert; die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter  $B_{\text{eq}}$  sind definiert als  $4/3 \cdot (a^2 \cdot B_{11} + b^2 \cdot B_{22} + c^2 \cdot B_{33} + ab \cdot \cos \gamma \cdot B_{12} + ac \cdot \cos \beta \cdot B_{13} + bc \cdot \cos \alpha \cdot B_{23})$

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{eq}}$ [Å <sup>2</sup> ]
Re	0	0.15684(3)	0.12153(4)	3.96(1)
O1	0.134(1)	0.1939(4)	1/4	4.3(2)
O2	0	0.0752(6)	1/4	5.5(4)
O3	0.2156(7)	0.0954(4)	-0.0337(5)	6.5(2)
O4	0	0.2958(6)	-0.0247(8)	8.2(3)
N	0	0.530(1)	1/4	5.4(4)
C1	0.215(2)	0.2592(7)	1/4	6.7(4)
C2	0	-0.001(1)	1/4	7.4(8)
C3	0.137(1)	0.1192(5)	0.4724(6)	4.5(2)
C4	0	0.2416(8)	0.0293(9)	5.7(4)
C11	0	0.487(2)	0.336(3)	10(1)*
C14	0.118(4)	0.412(2)	3/4	7.2(8)*

- [1] XX. Mitteilung: W. A. Herrmann, R. Alberto, J. C. Bryan, A. P. Sattelberger, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1107–1111.  
 [2] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Hrsg.: G. Brauer), 3. Aufl., Bd. 3, Enke-Verlag, Stuttgart, **1981**, S. 1826–1827.  
 [3] W. Hieber, H. Fuchs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, *248*, 256.  
 [4] K. Scherzer, Dissertation, Techn. Univ. München, **1979**.  
 [5] [5a] F. Calderazzo, U. Mazzi, G. Pampaloni, R. Poli, F. Tisato, P. F. Zanazzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1989**, *119*, 241. – [5b] L. S. Crocker, G. L. Gould, D. M. Heinekey, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 243.  
 [6] A. A. Ioganson, B. V. Lokshin, E. E. Kolobova, K. N. Anisimov, *Zh. Obshch. Khim.* **1974**, *44*, 23.  
 [7] M. Freni, P. Romiti, *Atti Accad. Naz. Lincei, Mem. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **1973**, *55*, 515.  
 [8] G. Ciani, G. D'Alfonso, M. Freni, P. Romiti, A. Sironi, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 85.  
 [9] V. G. Albano, G. Ciani, M. Freni, P. Romiti, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 259.  
 [10] G. Ciani, A. Sironi, A. Albinati, *Gazz. Chim. Ital.* **1979**, *109*, 615.

- [11] W. Hieber, L. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *285*, 205.  
 [12] A. P. Ginsberg, M. J. Hawkes, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5930.  
 [13] N. E. Kolobova, V. I. Zdanovich, I. A. Lobanova, V. G. Andrianov, Y. T. Struchkov, P. V. Petrovskii, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1984**, 945.  
 [14] R. C. Mehrotra, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 269.  
 [15] C. E. Holloway, M. Melnik, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1988**, *20*, 249.  
 [16] K. G. Caulton, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 969.  
 [17] W. E. Buhro, M. H. Chisholm, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 311.  
 [18] F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 339.  
 [19] M. R. Churchill, K. N. Amoh, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1609.  
 [20] M. R. Churchill „Progress in Organometallic Chemistry“, Proceedings of the Fourth International Conference on Organometallic Chemistry, Bristol, England, 28. Juli–1. August **1969**, Paper A-13.  
 [21] M. R. Churchill, S. W.-Y. Chang, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2413.  
 [22] V. G. Albano, G. Ciani, M. Manassero, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, C55.  
 [23] D. J. Darensbourg, B. L. Mueller, C. J. Bischoff, C. C. Johnson, K. M. Sanchez, J. H. Reibenspies, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 369.  
 [24] W. Hieber, W. Abeck, H. K. Platzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *280*, 241.  
 [25] W. Hieber, K. Rieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, *300*, 288.  
 [26] W. Hieber, K. Englert, K. Rieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, *300*, 295.  
 [27] W. Hieber, K. Englert, K. Rieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1959**, *300*, 304.  
 [28] T. J. McNeese, M. B. Cohen, B. M. Foxman, *Organometallics* **1984**, *3*, 552.  
 [29] T. J. McNeese, T. E. Mueller, D. A. Wierda, D. J. Darensbourg, T. J. Delord, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3465.  
 [30] K. Ackermann, P. Hofmann, F. H. Köhler, H. Kratzer, H. Krist, K. Öfele, H. R. Schmidt, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1983**, *38B*, 1313.  
 [31] C. G. Kreiter, K. Öfele, G. W. Wieser, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1749.  
 [32] W. T. Smith, S. H. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 354.  
 [33] V. I. Zdanovich, I. A. Lobanova, P. V. Petrovskii, A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, N. E. Kolobova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1987**, 1622.  
 [34] K. W. Lee, W. T. Pennington, A. W. Cordes, T. L. Brown, *Organometallics* **1984**, *3*, 404.  
 [35] G. Ciani, G. D'Alfonso, M. Freni, P. Romiti, A. Sironi, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *219*, C23.  
 [36] P. G. Edwards, G. Wilkinson, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2467.  
 [37] F. A. Cotton, R. Eiss, B. M. Foxman, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 950.  
 [38] F. A. Cotton, B. M. Foxman, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1784.  
 [39] G. Ciani, A. Sironi, V. G. Albano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1667.  
 [40] B. Nuber, F. Oberdorfer, M. L. Ziegler, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1981**, *B37*, 2062.  
 [41] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, E. Herdtweck, unveröffentlichte Ergebnisse, **1991/92**.  
 [42] R. M. Claramunt, J. Elguero, T. Meco, *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, *20*, 1245.

[45/92]

#### CAS-Registry-Nummern

1: 13598-65-7 / 2: 141172-72-7 / 3: 141172-74-9 / 4: 141172-75-0 / 1,1'-Methylenbis(3-methyl-1H-imidazolium)-diiodid: 88346-01-4