

Metallcarbonyl-Synthesen, XXI^[1]

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^[1]. — 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 $[N(CH_3)_4][Re_2(CO)_6(\mu-OCH_3)_3]$ (2) results in 80% yield at CO pressures of ca. 100 bar, while the trinuclear derivative $[N(CH_3)_4][Re_3(CO)_9(\mu-OCH_3)_3(\mu_3-OCH_3)]$

(3) is due to lower pressure conditions (ca. 50 bar); 2 yields the bis(carbene) complex 4 of formula *fac*-Re(CO)₃L₂I upon treatment with a bis(imidazolium) iodide, thus demonstrating that carbonylrhenium chemistry not necessarily depends on the availability of Re₂(CO)₁₀.

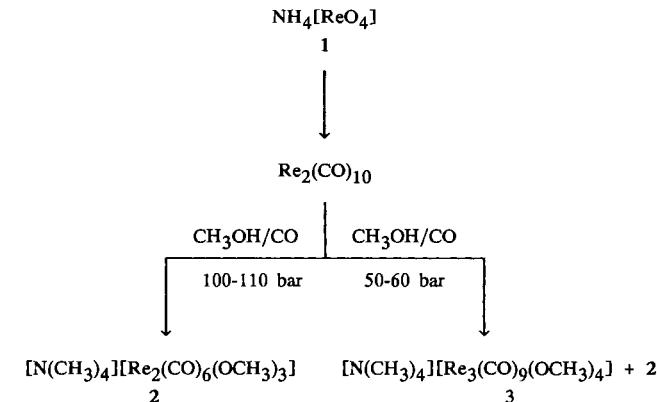
Ein Großteil der Carbonylrhenium-Chemie durchläuft die Stufe des binären Metallcarbonyls $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. Seit ihrer Entdeckung durch Hieber und Fuchs im Jahre 1941 ist diese Verbindung vergleichsweise aufwendig durch Hochdruck-Carbonylierung von oxidischen Rhenium-Verbindungen synthetisierbar. Anfangsdrücke von 200 – 250 bar CO waren erforderlich, um diese Verbindung in stark schwankenden Ausbeuten von 10 – 60% aus Kaliumperrhenat bzw. Diringeniumheptaoxid zu gewinnen^[2 – 4]. Nach Calderazzo et al.^[5a] bzw. Heinekey et al.^[5b] 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 Ammoniumperrhrenat (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 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)_3]^- \cdot [\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ (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 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)_3]^-$ (Re^l). 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

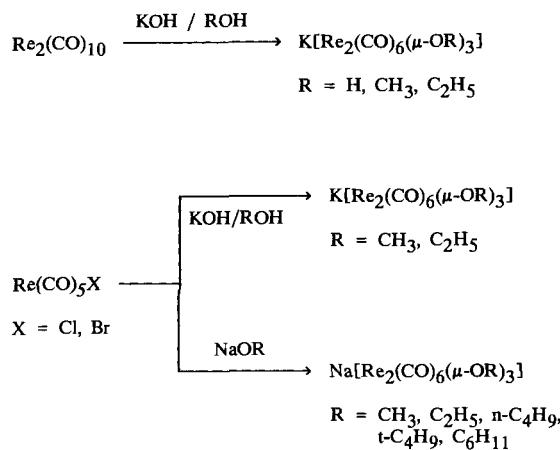


Das Komplex-Anion von **2** entsteht gemäß Schema 2 auch durch Behandlung von Decacarbonyldirhenium oder Pentacarbonylchlororhenium in methanolischer Kalilauge^[6-10]. Diese Basenreaktion führt also glatt zu Alkoholat-Komplexen vom Typ **2**. Damit sind ältere Literaturberichte revidiert, die über einen Hydroxo(oxo)-Komplex der Formel $K[Re_2(CO)_9OH(OH)]$ berichtet hatten^[11].

Umsetzung von Bromopentacarbonylrhenium mit NaOR ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}$)^[6] oder von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ReH}_9$ mit CO und ROH ($R = \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7$)^[12] führt ebenfalls zu Komplexen der zweikernigen Re^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(n^5 -indenyl)rhenium und Urotropin entsteht^[13].

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°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^[1]. Beiden Reaktionen gemeinsam ist der unter vergleichsweise milden Bedingungen erfolgende Einbau von Alkoholat-Liganden in $\text{M}(\text{CO})_3$ -Fragmenten, die dann dimerisieren oder trimerisieren.

B. Strukturchemie

Obwohl das Anion von **2** als $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)_x(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)_y]^-$ ($x + y = 3$) strukturreich erfaßt ist^[10], 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.

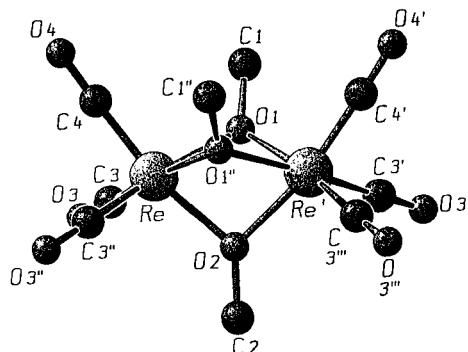


Abb. 1. Kristall- und Molekülstruktur (SCHAKAL-Darstellung) des zweikernigen Komplex-Anions **2**; Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] $\text{Re}-\text{Re}'$ 311.3(9), $\text{Re}-\text{O}1$ 212.0(6), $\text{Re}-\text{O}2$ 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)

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

Die Koordinationssphären der Rhenium-Atome sind mit sechs Liganden in stark verzerrter oktaedrischer Anordnung abgesättigt ($\text{O}-\text{Re}-\text{O}$ -Winkel ca. 73°) 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)^[14-18]. 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)^[19] 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 (μ -Alkoxy)-Komplexen von Rhenium

Komplex	$d(\text{Re}-\text{O})$ [pm]	Lit.
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)_x(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)_y]^-$	208	[10]
($x+y = 3$)		
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)_2]^-$	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]

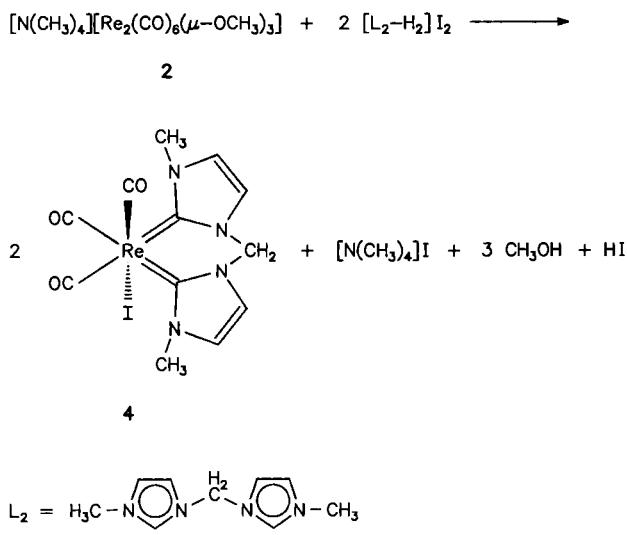
In $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OCH}_3)_x(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)_y]^-$ ($x + y = 3$) beträgt der $\text{Re}-\text{Re}$ -Abstand 309 pm^[10], in $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OC}_2\text{H}_5)_3]$ 317 pm^[20,21], in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

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^[1], 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 $[\text{M}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-OH})_3]^{3-}$ ^[24-27] bzw. $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}(\mu_3\text{-OCH}_3)_4]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ und W)^[23,28,29] sind ebenfalls präparativ nützlich; **2** reagiert mit 1,1'-Methylenbis(3-methyl-1*H*-imidazolium)-diiodid^[42], eine Brønsted-Säure, unter Dehydrierung. Dabei lagern sich zwei chelat-

artig gebundene Imidazolyliden-Fragmente an das einwertige Rhenium-Atom an (Schema 3)^[30,31]. 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°C völlig

verschwunden sind (Koaleszenztemperatur). Beim weiteren Abkühlen der Lösung auf -90°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 strukturreichisch im Einkristall charakterisiert^[41].

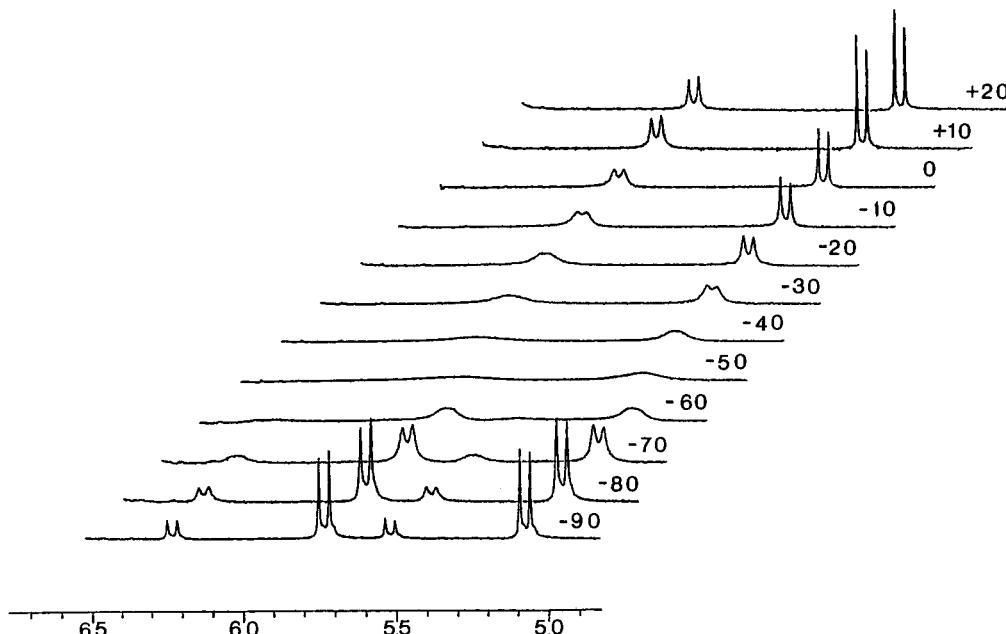
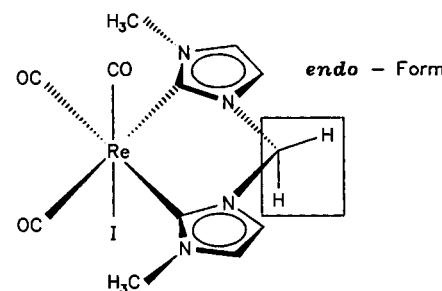
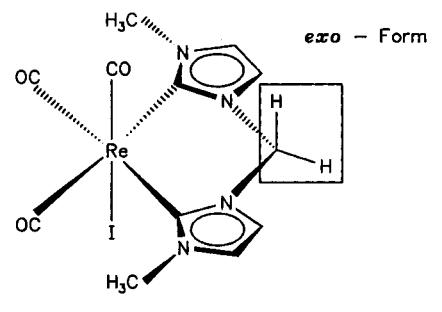
Schema 4. Schematische Darstellung der gehinderten Ligandenbewegung von **4**

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

D. Schlußfolgerungen

Das aus handelsüblichem Ammoniumperrhenat 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^[1], daß Alkoholat-Komplexe der Carbonyl-Reihe allgemein präparativ verwendbar sind. Diese Methode verdient beim weiteren Ausbau der Chemie der Carbonylmétall-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 Ausschuß von Feuchtigkeit in Inertgasatmosphäre (Argon) und unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel durchgeführt. Ammoniumperrhenat wurde nach der Vorschrift von Lit.^[32] 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 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 × 30 ml n-Hexan extrahiert um das zusätzlich gebildete $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ abzutrennen, und dann mit 5 × 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, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 20°C, TMS): $\delta = 3.45$ (s, 12 H, NCH_3), 4.21 (s, 9 H, OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 20°C, TMS):

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

$\delta = 56.02$ (t, 4 Hz, NCH_3), 66.25 (OCH_3). — FD-(NEG)-MS: m/z (%) = 635 (77) $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{OCH}_3)_3]^+; ^{187}\text{Re}]$.



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)}{μ₃-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 Röhren 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 × 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 eingeengt 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 eingeengt 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, CH_3CN , CH_2Cl_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, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 30°C, TMS): $\delta = 3.50$ (s, 12 H, NCH_3), 3.70 (s, 3 H, OCH_3), 4.23 (s, 9 H, OCH_3). — FD-(NEG)-MS: m/z (%) = 937 (6) $[\text{Re}_3(\text{CO})_9(\text{OCH}_3)_4]^+; ^{187}\text{Re}]$, 635 (90) $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{OCH}_3)_3]^+; ^{187}\text{Re}]$.



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'-methylenbis(3-methyl-1H-imidazol-2(3H)-yliden)Jrhenium* (**1**): 1.21 g (1.71 mmol) **2** (vgl. Vorschrift 1) und 1.49 g (3.45 mmol) 1,1'-Methylenbis(3-methyl-1H-imidazolium)-diiodid werden bei Raumtemp. in 15 ml Diethyleneglycoldimethylether innig vermengt und 6 h auf 170–180°C unter kräftigem Röhren erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Abkühlen des braunen Reaktionsrückstands wird mit 8 × 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 CH_2Cl_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: Cmcm (Int. Tab. Nr. 63); $Z = 4$; $a = 958.4(6)$, $b = 1762(1)$, $c = 1213.3(6)$ pm; $V = 2049 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; ρ (ber.) = 2.303 g/cm³; $\mu = 120.05 \text{ cm}^{-1}$; Wellenlänge: $\text{Mo}(K_\alpha)$, $\lambda = 71.07 \text{ pm}$; Temperatur: -30 ± 3 °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/ \AA^3 .

i. Hochvak. getrocknet. Luftstabile, farblose Kristalle, die in THF, CH_2Cl_2 , Aceton und CH_3CN 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, NCH_3), 6.06 (d, $J = 13.2 \text{ Hz}$, 1H, NCH_2N), 6.74 (d, $J = 13.2 \text{ Hz}$, 1H, NCH_2N), 7.33 (d, $J = 2 \text{ Hz}$, 2H, H_{Ring}), 7.48 (d, $J = 2 \text{ Hz}$, 2H, H_{Ring}). — CI-MS: m/z (%) = 574 (79) [M^+ ; ^{187}Re , ^{127}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_{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_{eq} [Å ²]
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)*

- [¹¹] XX. Mitteilung: W. A. Herrmann, R. Alberto, J. C. Bryan, A. P. Sattelberger, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1107–1111.
- [¹²] 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.
- [¹³] W. Hieber, H. Fuchs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, 248, 256.
- [¹⁴] K. Scherzer, Dissertation, Techn. Univ. München, **1979**.
- [¹⁵] [^{15a}] F. Calderazzo, U. Mazzi, G. Pampaloni, R. Poli, F. Tisato, P. F. Zanazzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1989**, 119, 241. — [^{15b}] L. S. Crocker, G. L. Gould, D. M. Heinekey, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 342, 243.
- [¹⁶] A. A. Loganson, B. V. Lokshin, E. E. Kolobova, K. N. Anisimov, *Zh. Obshch. Khim.* **1974**, 44, 23.
- [¹⁷] M. Freni, P. Romiti, *Atti Accad. Naz. Lincei, Mem. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* **1973**, 55, 515.
- [¹⁸] G. Ciani, G. D'Alfonso, M. Freni, P. Romiti, A. Sironi, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 152, 85.
- [¹⁹] V. G. Albano, G. Ciani, M. Freni, P. Romiti, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 96, 259.
- [²⁰] 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. Daresbourg, 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. Daresbourg, T. J. Delord, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3465.
- [³⁰] K. Ackermann, P. Hofmann, F. H. Köhler, H. Kratz, 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. Mihaliotis, 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-1*H*-imidazolium)-diiodid: 88346-01-4