

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, CXIV<sup>[1]</sup>

## Organorhenium(VII)-oxide

Wolfgang A. Herrmann\*, Fritz E. Kühn, Carlos C. Romão<sup>[\*]</sup>, Hoa Tran Huy<sup>[\*]</sup>, Mei Wang<sup>[\*]</sup>, Richard W. Fischer, Paul Kiprof und Wolfgang SchererAnorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

Eingegangen am 3. Juni 1992

Key Words: Rhenium compounds

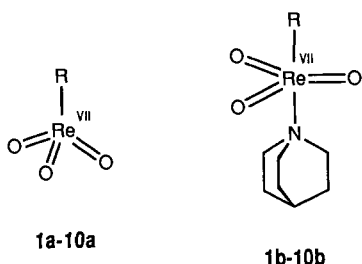
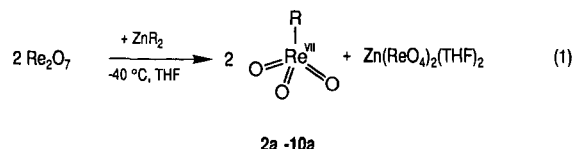
Multiple Bonds between Main Group Elements and Transition Metals, CXIV<sup>[1]</sup>. – Organorhenium(VII) Oxides

Alkylrhenium(VII) oxides of formulae  $RReO_3$  and  $RReO_3 \cdot L$  ( $L$  = quinuclidine) result from dirhenium heptaoxide and dialkylzinc compounds at low temperatures in THF solution. Unbranched, noncyclic organorhenium oxides prove to be less thermolabile than branched-chain derivatives, with the ther-

mal stability decreasing with increasing chain length. Complexes with branched carbon chains normally can be isolated as 1:1 adducts of a nitrogen base, e.g. quinuclidine. A first chiral alkylmetal oxide and base-stabilized cyclopropyltrioxorhenium(VII) are also described.

Methyltrioxorhenium(VII) (**1a**), das einfachste Alkylrheniumtrioxid<sup>[2]</sup>, hat sich als Katalysator in der Olefin-Chemie erwiesen<sup>[3–7]</sup>. Höhere Homologe hielten wir aufgrund erwarteter Wasserstoff-Eliminierung zunächst nicht für existenzfähig. Kürzlich konnten wir aber über vergleichsweise beständige Ethyl- (**2a**), Isobutyl- (**3a**) und weitere Derivate von **1a** berichten<sup>[6]</sup>. Der Kurzmitteilung schließen wir jetzt die ausführliche Beschreibung neuer Organorhenium(VII)-Verbindungen an.

Dirheniumheptaoxid in Tetrahydrofuran (THF) bei –30 bis –40 °C. Die Isolierung der Produkte wird unterhalb –30 °C durchgeführt. Man erhielt (*n*-Propyl)trioxorhenium(VII) (**4a**), (*n*-Pentyl)trioxorhenium(VII) (**5a**) und (*n*-Heptyl)trioxorhenium(VII) (**6a**) als farblose Kristalle.



	R		R
1	CH <sub>3</sub>	6	CH <sub>3</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub>
2	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	7	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	8	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub>
4	CH <sub>3</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	9	CH <sub>3</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub>
5	CH <sub>3</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	10	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH

## Präparative Ergebnisse

## A. Cyclische und nichtcyclische Alkylrhenium(VII)-oxide

Die Alkylrhenium(VII)-oxide **2a–10a** entstehen gemäß Gl. (1) aus der stöchiometrischen Menge Dialkylzink und

Verglichen mit dem Ethyl-Derivat **2a** sind die Ausbeuten niedriger (20–40%), was auf größerer Zersetzlichkeit von **4a–6a** beruht.

Bei den unverzweigten, nichtcyclischen Alkyl-Komplexen nimmt der Schmelzpunkt mit zunehmender Kettenlänge zu, die Zersetzungstemperatur dagegen ab. Eine Ausnahme-

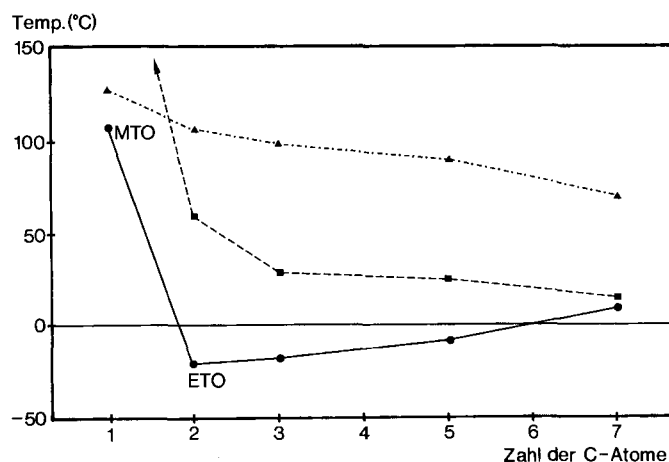


Abb. 1. Schmelzpunkte (—), Zersetzungstemperaturen der Chinuclidin-Addukte (---) und Zersetzungstemperaturen der Alkylrhenium(VII)-oxiden  $RReO_3$  bzw.  $RReO_3 \cdot [N(C_2H_4)_3CH]$ ; vgl. Text

[\*] Alexander-von-Humboldt-Gastwissenschaftler (1991/1992) des Centro de Tecnologia Química e Biológica, Oeiras (Portugal). —  
[\*\*] Alexander-von-Humboldt-Gastwissenschaftlerin (1991/1992) der Ecole Polytechnique, Département de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition, Palaiseau (Frankreich). — [\*\*\*] Alexander-von-Humboldt-Gastwissenschaftlerin (1990/1991) des Dalian Institute of Chemical Physics der Academia Sinica (China).

stellung nimmt die Stammverbindung **1a** ein, die bei 111 °C unzersetzt schmilzt. Es ist zu erwarten, daß Alkylrhenium-(VII)-oxide mit längeren Alkyl-Ketten als C<sub>7</sub> nicht mehr unzersetzt schmelzen (Tab. 1). Die Chinuclidin-Addukte **2b**, **4b–6b** sind stabiler als die Verbindungen **2a** und **4a–6a** (Zers.-P. um 50–70 °C höher).

Tab. 1. Physikalische Eigenschaften und Ausbeuten der *n*-Alkylrhenium(VII)-oxide<sup>[a]</sup>

	Schmp. [°C]	Zers. [°C]	Ausb. (%)
<b>1a</b>	+111	> 300	95
<b>2a</b>	–21	ca. 60	60
<b>4a</b>	–17	ca. 30	22
<b>5a</b>	–6	ca. 25	40
<b>6a</b>	+10	16	33

<sup>[a]</sup> Ausb.: Vollständiger stöchiometrischer Umsatz entspricht 100% *n*-Alkylrhenium(VII)-oxid; **1** wurde nach der Zinn-Route [Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] hergestellt, die übrigen Komplexe resultieren gemäß Gl. (1).

Die verzweigt-kettigen Derivate Isopentyltrioxorhenium-(VII) (**7a**), [(*S*)-2-Methylbutyl]trioxorhenium(VII) (**8a**), [(*RS*)-2-Ethylhexyl]trioxorhenium(VII) (**9a**) sowie Cyclopropyltrioxorhenium(VII) (**10a**) sind instabiler als die unverzweigten. Trotz Aufarbeitung der Produkte unterhalb –40 °C können beim C<sub>8</sub>-Derivat **9a** nur 5,8-Diethyldodecan (C<sub>16</sub>), 3-Methylheptan (C<sub>8</sub>) und eine geringe Menge verschiedener Olefine isoliert werden; der intakte Rhenium-Komplex entzieht sich der Isolierung. Der schwarze Rückstand von **9a** besteht aufgrund einer Elementaranalyse im wesentlichen aus Rhenium(VI)-oxid. **8a** zersetzt sich bei etwa –5 °C.

Die 14-e-Komplexe **3a–10a** bilden mit dem  $\sigma$ -Donor-Liganden Chinuclidin rasch die thermisch beständigeren 16-e-Komplexe **3b–10b**. Dazu setzt man die bei der Umsetzung nach Gl. (1) erhaltene Lösung von **3a–10a** bei ca.

Tab. 2. Physikalische Eigenschaften der Chinuclidin-Addukte einiger Alkylrhenium(VII)-oxide

	Zers.-P. [°C] von <b>2a–9a</b>	Zers.-P. [°C] von <b>2b–9b</b>
<b>2</b>	ca. 60	109
<b>4</b>	ca. 30	102
<b>5</b>	ca. 25	93
<b>6</b>	16	71
<b>7</b>	<sup>[a]</sup>	96
<b>8</b>	–5	88
<b>9</b>	< –40	67

<sup>[a]</sup> Nicht ermittelt.

Tab. 3. ReO-Valenzschwingungen [cm<sup>–1</sup>] der Alkylrhenium(VII)-oxide **1a–6a** und ihrer Chinuclidin-Addukte **1b–10b**

	KBr	<b>1a–6a</b> CS <sub>2</sub>	Nujol	<b>1b–10b</b> KBr	CS <sub>2</sub>
<b>1</b>		965		925	930
<b>2</b>	953	962		922	
<b>3</b>		962		920	
<b>4</b>	955		955	922	
<b>5</b>			955	920	
<b>6</b>			959	920	
<b>7</b>				920	
<b>8</b>				920	
<b>9</b>				920	
<b>10</b>				920	

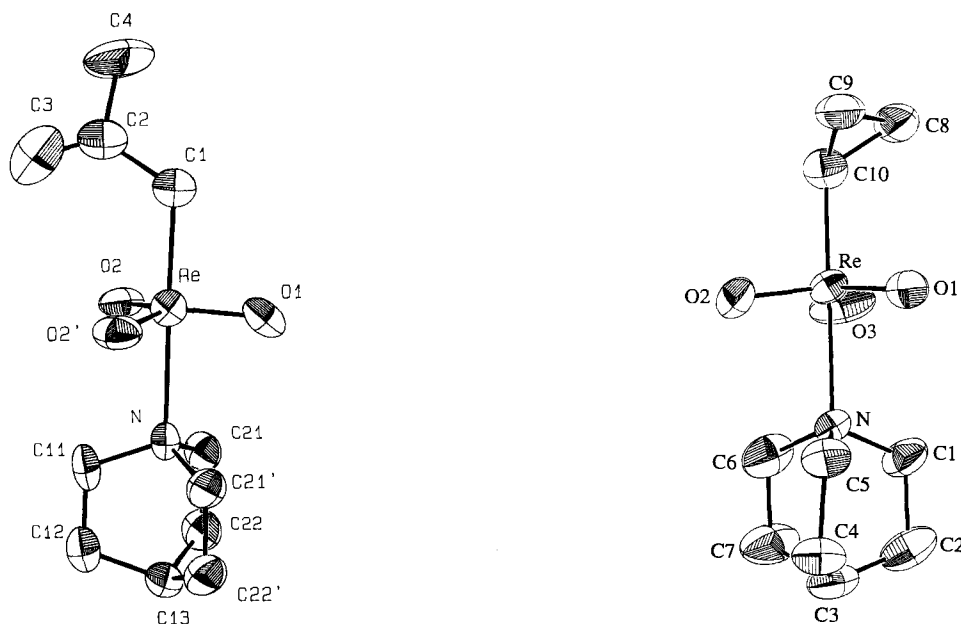


Abb. 2. Molekülstrukturen der Chinuclidin-Addukte **3b** (links) und **10b** (rechts) in ORTEP-Darstellungen; die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **3b**: Re–C(1) 209.7(8), Re–O(1) 167.8(5), Re–O(2) 170.5(4), Re–N 240.8(6); C(1)–Re–N 178.7(3), C(1)–Re–O(1) 93.2(3), O(1)–Re–O(2) 119.5(1), O(1)–Re–N 85.4(2); **10b**: Re–C(10) 207(1), Re–O(1) 169.7(7), Re–O(2) 170.1(7), Re–O(3) 168.9(7), Re–N 238.7(7), C(10)–C(9) 149(1), C(10)–C(8) 148(1), C(8)–C(9) 146(1); Re–C(10)–C(9) 121.8(7), C(10)–Re–N 178.7(3), C(10)–Re–O(1) 95.1(4), O(1)–Re–O(2) 119.1(3), O(1)–Re–N 83.9(3), C(9)–C(10)–C(8) 58.9(7)

–40°C mit überschüssigem Chinuclidin um. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des Chinuclidin-Überschusses i. Vak. bei Raumtemperatur erhält man **3b**–**10b** als gelbe, bei Raumtemperatur beständige Kristalle (Tab. 2).

Wie die physikalischen Eigenschaften der Alkylrhenium(VII)-oxide zeigen auch die spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen bzw. ihrer Chinuclidin-Addukte zahlreiche Übereinstimmungen, beispielsweise die nahezu invariante, stets sehr intensive  $\nu_{\text{ReO}}$ -Schwingung in den IR-Spektren (Tab. 3).

### B. Röntgenographischer Vergleich der Chinuclidin-Addukte

Die Strukturen der Chinuclidin-Addukte **3b** und **10b** wurden röntgenographisch untersucht (Abb. 2) und mit den Strukturen von **2b** und (Chinuclidin)(trimethylsilylmethyl)trioxorhenium<sup>[6]</sup> verglichen.

Diese vier Komplexe sind bezüglich ihrer trigonal-bipyramidalen Gerüstgeometrie isostrukturell. Das Zentralatom Re liegt zusammen mit den drei O-Atomen annähernd in der äquatorialen Ebene, während die Alkyl-Gruppe und der Chinuclidin-Ligand die Axialpositionen einnehmen. Die Re–N-Abstände sind mit 238–243 pm deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien die mit 198 pm veranschlagt werden muß (Abb. 2)<sup>[8a]</sup>. Dieses Ergebnis spricht für eine schwache Koordination von Chinuclidin. Derartig lange Re–N-Abstände sind selten. Für das Chinuclidin-Addukt von Osmiumtetroxid wird ein Abstand von 237 pm angegeben<sup>[8b]</sup>. Die Re–O-Bindungen befinden sich mit 167–171 pm im Bereich von „Doppelbindungen“<sup>[9,10]</sup>. Auch die Re–C-Bindungen liegen in einem engen Wertebereich (207–211 pm) und unterstreichen die strukturelle Verwandtschaft der vier Chinuclidin-Addukte.

### Folgerungen

Höhere Alkylrhenium(VII)-oxide der Formel  $\text{RReO}_3$  sind zugänglich, aber weniger beständig als die Stammverbindung  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ . Derivate mit längeren Alkyl-Ketten R als  $\text{C}_7$  dürften nach vorliegenden Erkenntnissen nicht mehr unzersetzt schmelzen. Verzweigte Derivate sind instabiler als unverzweigte, nichtcyclische, was beim Aufbau chiraler Derivate als Katalysatorvorstufen zu berücksichtigen sein wird. Chinuclidin und andere Stickstoff-Basen stabilisieren die Stoffklasse durch N-Koordination.

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch den *Fonds der Chemischen Industrie*, die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* sowie die *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* (Stipendien für C. C. R., H. T. H. und M. W.). Herrn Prof. Offermanns und Herrn Dr. Gerhartz von der *DEGUSSA AG* danken wir für die Überlassung von Dirheniumheptaoxid.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem  $\text{N}_2$  mit absolutierten,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln mit handelsüblichen Reagenzien von p.A.-Qualität durchgeführt. Die Dialkylzink-Reagenzien wurden nach Literaturmethoden hergestellt<sup>[11–13]</sup>. – IR: Nicolet FT-5DX und Perkin-Elmer 1650 Series FTIR. – UV: Perkin-Elmer UV-Vis-Spektrometer Typ Lambda-2, gesteuert von einem PC des Typs

ACER. – NMR: FT-NMR-Spektrometer JEOL-JNM-GX 400 und FT-NMR-Spektrometer JEOL-JNM-GX 270. – EI-MS: Varian MAT CH7, Direkteinlaß. – CI-MS: Finnigan MAT 90, Isobuten als CI-Gas. – Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt (Leitung: M. Barth).

1) *Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Darstellung der Komplexverbindungen 4a–9a*: Eine Lösung von Dialkylzink (1.00 mmol) in 10 ml *n*-Pentan wird unter magnetischem Rühren bei –60°C langsam zu einer Lösung von 1.00 g (2.06 mmol)  $\text{Re}_2\text{O}_7$  in 15 ml THF getropft. Die Lösung färbt sich dabei langsam braun. Nach 40–60 min. Rühren bei –55°C wird das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. bei –40°C entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wird mit 35 ml kaltem *n*-Pentan extrahiert, der Extrakt bei –40°C auf ein Volumen von 1–2 ml eingengt und ca. 12 h bei –78°C stehen gelassen. **4a–6a** erhält man so als farblose Kristalle, **7a–9a** wurden nicht in Substanz sondern als Chinuclidin-Addukte isoliert (vgl. Vorschrift 2).

a) (*n*-Propyl)trioxorhenium(VII) (**4a**): Ausb. 132 mg (22%), Schmp., –17°C, Zers.-P. 30°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 991 \text{ cm}^{-1}$  m, 955 st, 941 st. –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 10°C):  $\delta = 0.44$  [t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.32 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ], 1.60 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.35 [t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.32 \text{ Hz}$ ,  $\text{ReCH}_2$ ]. – EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 278 (1) [ $\text{M}^+$ ;  $^{187}\text{Re}$ ], 263 (27) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 260 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_4 - \text{H}_2$ ].

b) (*n*-Pentyl)trioxorhenium(VII) (**5a**): Ausb. 252 mg (40%), Schmp. –6°C, Zers.-P. 25°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 991 \text{ cm}^{-1}$  m, 955 st, 899 st. –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 10°C):  $\delta = 0.63$  [t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.32 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ], 0.84 (m, 4H,  $[\text{CH}_2]_2\text{CH}_3$ ), 1.56 {m, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.32 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2[\text{CH}_2]_2\text{CH}_3$ }, 2.39 [t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.32 \text{ Hz}$ ,  $\text{ReCH}_2$ ]. – EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 288 (25) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_4 - \text{H}_2$ ;  $^{187}\text{Re}$ ], 260 (21) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_8 - \text{H}_2$ ], 69 (100) [ $\text{C}_5\text{H}_7^+$ ].

c) (*n*-Heptyl)trioxorhenium(VII) (**6a**): Ausb. 227 mg (33%), Schmp. 10°C, Zers.-P. 16°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 991 \text{ cm}^{-1}$  m, 959 st, 899 m. –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 10°C):  $\delta = 0.83$  [t, 3H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.32 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_3$ ], 1.31 (m, 8H,  $[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$ ), 1.63 {m, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.32 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$ }, 2.47 [t, 2H,  $^3J(\text{H,H}) = 7.32 \text{ Hz}$ ,  $\text{ReCH}_2$ ]. – EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 316 (7) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_4 - \text{H}_2$ ;  $^{187}\text{Re}$ ], 288 (31) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_8 - \text{H}_2$ ], 274 (23) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_{10} - \text{H}_2$ ], 260 (18) [ $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{12} - \text{H}_2$ ], 55 (100) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ].

2) *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Chinuclidin-Addukte 3b–9b*: Ein Überschuß von Chinuclidin wird bei –40°C zu einer *n*-Pentan-Lösung (gemäß Vorschrift 1) von **3a–9a** gegeben. Die Lösung wird 10 min bei –40°C gerührt, dann werden Lösungsmittel und Chinuclidin-Überschuß bei Raumtemp. i. Ölpumpenvak. entfernt. Der resultierende gelbe, pulverige Feststoff wird wieder in ca. 30 ml *n*-Pentan aufgenommen und bei –50°C auskristallisiert. **3b–9b** werden als flockige gelbe Kristallbüschel erhalten.

a) Chinuclidin(*n*-propyl)trioxorhenium(VII) (**4b**): Ausb. 320 mg (40%), Schmp. 102°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 922 \text{ cm}^{-1}$  st. –  $^1\text{H-NMR}$  (270 Hz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C):  $\delta = 0.76$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.85 (m, 6H,  $\text{CH}[\text{CH}_2]_3$ ), 1.11 [m, 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.14 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.31 [t, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_3$ ], 2.37 (t, 2H,  $\text{ReCH}_2$ ). – EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 278 (1) [ $\text{M}^+ - \text{NC}_7\text{H}_{13}$ ;  $^{187}\text{Re}$ ], 263 (23) [ $\text{M}^+ - \text{NC}_7\text{H}_{13} - \text{CH}_3$ ], 260 (86) [ $\text{M}^+ - \text{NC}_7\text{H}_{13} - \text{CH}_4 - \text{H}_2$ ], 111 (100) [ $\text{NC}_7\text{H}_{13}^+$ ].

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{Re}$  (388.38)

Ber. C 30.91 H 5.15 N 3.61 Re 47.96

Gef. C 30.64 H 5.05 N 3.53 Re 48.13

b) Chinuclidin(*n*-pentyl)trioxorhenium(VII) (**5b**): Ausb. 274 mg (32%), Schmp. 93°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 920 \text{ cm}^{-1}$  st. –  $^1\text{H-NMR}$

NMR (270 MHz,  $C_6D_6$ , 20°C):  $\delta$  = 0.74 (t, 3H,  $CH_3$ ), 0.86 (m, 6H,  $CH[CH_2]_3$ ), 1.07 (m, 4H,  $[CH_2]_2CH_3$ ), 1.11 (m, 1H,  $CH[CH_2]_3$ ), 2.12 (m, 2H,  $CH_2[CH_2]_2CH_3$ ), 2.33 [t, 6H,  $N(CH_2)_3$ ], 2.42 (t, 2H,  $ReCH_2$ ). EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 288 (33) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $CH_4$  –  $H_2$ ;  $^{187}Re$ ], 260 (23) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $C_3H_8$  –  $H_2$ ], 111 (100) [ $NC_7H_{13}^+$ ].

$C_{12}H_{24}NO_3Re$  (416.4)

Ber. C 34.53 H 5.75 N 3.36 Re 44.84

Gef. C 34.52 H 5.61 N 3.24 Re 44.98

c) *Chinuclidin(n-heptyl)trioxorhenium(VII)* (**6b**): Ausb. 247 mg (27%), Schmp. 71°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu$  = 920  $cm^{-1}$  st. –  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $C_6D_6$ , 20°C):  $\delta$  = 0.82 (t, 3H,  $CH_3$ ), 0.86 (m, 6H,  $CH[CH_2]_3$ ), 1.09 (m, 8H,  $[CH_2]_4CH_3$ ), 1.20 [m, 1H,  $CH(CH_2)_3$ ], 2.14 (m, 2H,  $CH_2[CH_2]_4CH_3$ ), 2.35 [t, 6H,  $N(CH_2)_3$ ], 2.45 (t, 2H,  $ReCH_2$ ). – EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 316 (6) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $CH_4$  –  $H_2$ ;  $^{187}Re$ ], 288 (27) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $C_3H_8$  –  $H_2$ ], 274 (20) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $C_4H_{10}$  –  $H_2$ ], 260 (15) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $C_5H_{12}$  –  $H_2$ ], 111 (44) [ $NC_7H_{13}^+$ ], 55 (100) [ $C_4H_7^+$ ].

$C_{14}H_{28}NO_3Re$  (444.45)

Ber. C 37.82 H 6.30 N 3.15 Re 42.12

Gef. C 37.78 H 6.35 N 3.13 Re 42.47

d) *Chinuclidin(3-methylbutyl)trioxorhenium(VII)* (**7b**): Ausb. 266 mg (31%), Schmp. 96°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu$  = 920  $cm^{-1}$  st. –  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $C_6D_6$ , 20°C):  $\delta$  = 0.80 [d, 6H,  $CH(CH_3)_2$ ], 1.40 [m, 1H,  $CH(CH_3)_2$ ], 1.58 [m, 6H,  $CH(CH_3)_2$ ], 1.85 [m, 2H,  $CH_2CH(CH_3)_2$ ], 2.43 (t, 2H,  $ReCH_2$ ), 2.61 [m, 6H,  $N(CH_2)_3$ ]. – EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 306 (1) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$ ;  $^{187}Re$ ], 291 (2) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $CH_3$ ], 288 (7) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $CH_4$  –  $H_2$ ], 264 (71) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $C_3H_5$ ], 111 (73) [ $NC_7H_{13}^+$ ], 55 (100) [ $C_4H_7^+$ ].

$C_{12}H_{24}NO_3Re$  (416.41)

Ber. C 34.53 H 5.75 N 3.36 Re 44.84

Gef. C 34.49 H 5.88 N 3.30 Re 45.68

e) *Chinuclidin[(S)-2-methylbutyl]trioxorhenium(VII)* (**8b**): Ausb. 257 mg (30%), Schmp. 88°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu$  = 920  $cm^{-1}$  st. –  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $C_6D_6$ , 20°C):  $\delta$  = 0.80 (t, 3H,  $CH_2CH_3$ ), 0.87 (d, 3H,  $CHCH_3$ ), 1.23 (m, 2H,  $CH_2CH_3$ ), 1.57 (m, 6H,  $CH[CH_2]_3$ ), 1.85 (m, 1H,  $CH[CH_2]_3$ ), 2.14 (m, 1H,  $CHCH_3$ ), 2.53 (d, 2H,  $ReCH_2$ ), 2.62 [t, 6H,  $N(CH_2)_3$ ]. – EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 291 (2) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $CH_3$ ;  $^{187}Re$ ], 288 (7) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $CH_4$  –  $H_2$ ], 277 (44) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $C_2H_5$ ], 111 (56) [ $NC_7H_{13}^+$ ], 55 (100) [ $C_4H_7^+$ ].

$C_{12}H_{24}NO_3Re$  (416.41)

Ber. C 34.53 H 5.75 N 3.36 Re 44.84

Gef. C 34.34 H 5.80 N 3.32 Re 44.96

f) *Chinuclidin[(RS)-2-ethylhexyl]trioxorhenium(VII)* (**9b**): Ausb. 161 mg (17%), Schmp. 67°C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu$  = 920  $cm^{-1}$  st. –  $^1H$ -NMR (270 MHz,  $C_6D_6$ , 20°C):  $\delta$  = 0.78 (t, 6H,  $CH_3$ ), 0.88 (m, 8H,  $CH_2CH_3$  und  $[CH_2]_3CH_3$ ), 1.29 (m, 6H,  $CH[CH_2]_3$ ), 1.39 (m, 1H,  $CH[CH_2]_3$ ), 2.34 [t, 6H,  $N(CH_2)_3$ ], 2.54 (d, 2H,  $ReCH_2$ ). – EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 330 (9) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $CH_4$  –  $H_2$ ;  $^{187}Re$ ], 319 (15) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $C_2H_5$ ], 219 (12) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $C_4H_9$ ], 274 (30) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$  –  $C_5H_{13}$  –  $H_2$ ], 111 (37) [ $NC_7H_{13}^+$ ], 55 (100) [ $C_4H_7^+$ ].

$C_{15}H_{30}NO_3Re$  (458.46) Ber. C 39.28 H 6.54 N 3.05

Gef. C 38.89 H 6.57 N 2.87

3) *Chinuclidin(cyclopropyl)trioxorhenium(VII)* (**10b**): Zu einer Lösung von 1.00 g (2.06 mmol)  $Re_2O_7$  in 30 ml THF werden bei –50°C unter Rühren tropfenweise 0.14 g (1.00 mmol) Dicyclopropylzink in 10 ml Diethylether gegeben. Die Lösung färbt sich tiefgelb und wird 1 h bei –50°C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel bei –40°C i. Ölpumpenvak. entfernt. Der Rückstand wird mit

30 ml kaltem *n*-Pentan extrahiert. Zum *n*-Pentan-Extrakt werden bei –40°C 0.22 g (2.06 mmol) Chinuclidin in 20 ml *n*-Pentan gegeben. Die Reaktionsmischung wird dann 0.5 h bei Raumtemp. gerührt. *n*-Pentan und überschüssiges Chinuclidin werden i. Ölpumpenvak. entfernt. Den Rückstand nimmt man in 5 ml Diethylether auf, filtriert die Suspension und hält das Filtrat ca. 12 h bei –25°C. **10b** wird in gelben Kristallen erhalten. Ausb. 358 mg (45%). Zers.-P. 115°C. – IR (KBr):  $\nu$  = 2930  $cm^{-1}$  st, 2868 st, 920 st. – UV (*n*-Pentan;  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l):  $\lambda$  = 220 nm, 236, 280, 334 sch. –  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ , 20°C):  $\delta$  = 0.82 (m, 6H,  $CH[CH_2]_3$ ), 1.07 [m, 3H,  $CH_2$  (Cyclopropyl)], 1.60 {m, 6H,  $CH[CH_2]_3$  und  $CH_2$  (Cyclopropyl)}, 2.30 [m, 7H,  $N(CH_2)_3$  und  $ReCH$ ]. – EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 276 (1) [ $M^+$  –  $NC_7H_{13}$ ;  $^{187}Re$ ], 111 (100) [ $NC_7H_{13}^+$ ].

$C_{10}H_{18}NO_3Re$  (386.36)

Ber. C 31.00 H 4.70 N 3.61 O 12.40

Gef. C 31.22 H 4.79 N 3.62 O 12.62

4) *Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von Chinuclidin(isobutyl)-trioxorhenium (3b)*: Gelbe Stäbchen (0.52 × 0.26 × 0.13 mm). Raumgruppe  $P2_1/m$  (Int. Tab. Nr. 11)<sup>[14]</sup>. Die Gitterkonstanten wurden durch „least-squares“-Verfeinerung von 25 Reflexlagen im Winkelbereich  $39.9^\circ < 2\theta < 44.8^\circ$  ermittelt:  $a$  = 608.5(1),  $b$  = 948.0(1),  $c$  = 1240.5(3) pm;  $\beta$  = 103.06(1) $^\circ$ ;  $V$  = 697 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>;  $Z$  = 2;  $F(000)$  = 388;  $\rho_{(ber.)}$  = 1.927 g/cm<sup>3</sup>. – Datensammlung: Enraf-Nonius CAD-4; Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 71.07 pm); Graphit-Monochromator;  $T$  = 23 ± 1°C; Meßbereich:  $1.0^\circ < 2\theta < 25^\circ$ ,  $\omega$ -Scan, Scan-Breite (1.8 + 0.30 tan  $\theta$ ) $^\circ$  ± 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung;  $t(max)$  = 60 s; Orientierungskontrolle durch je drei Kontrollreflexe nach Messung von je 200 Reflexen. – Strukturlösung und -verfeinerung: 2837 gemessene Reflexe  $h(0/7)$ ,  $k(-11/11)$ ,  $l(-14/14)$ . Es wurden 1283 unabhängige Reflexe mit  $I > 0.01 \sigma(I)$  bei 94 Parametern nach „full-matrix-least-squares“-Verfahren verfeinert<sup>[15]</sup>; Reflex/Parameter-Verhältnis 13.6; alle 13 Schweratome mit anisotropen Auslenkungsparametern; Patterson-Methode<sup>[16]</sup>, Differenz-Fourier-Technik; anisotrope Zersetzungskorrektur (36.8% Intensitätsverlust bei drei Kontrollreflexen über 42.6 h); empirische Absorptionskorrektur ( $\mu$  = 88.3 cm<sup>-1</sup>; max./min. Transmission = 0.3161/0.9981). Alle H-Atomlagen wurden in idealisierten Positionen berechnet, mit kollektivem isotropem Auslenkungsparameter in die Strukturberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert. Anomale Dispersion<sup>[17]</sup> wurde berücksichtigt. Shift/error < 0.01 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte +1.67 e/Å<sup>3</sup> neben Re und –0.96 e/Å<sup>3</sup> neben Re;  $R$  =  $\Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$  = 0.031;  $R_w$  =  $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$  = 0.026; Gewichtungsschema:  $w = 1/\sigma(F_o)^2$ . Die Datenreduktion erfolgte im SDP-Programmsystem<sup>[15]</sup>. Atomkoordinaten und  $U_{eq}$ -Werte befinden sich in Tab. 4.

Tab. 4. Atomkoordinaten und  $U_{eq}$ -Werte von **3b**;  $U_{eq} = 1/3 \Sigma \Sigma U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

Atom	x/a	y/b	z/c	$\bar{U}(eq)$
Re	0.13292 (5)	1/4	0.35862 (3)	0.0432 (1)
O (1)	–0.1225 (8)	1/4	0.3886 (5)	0.068 (2)
O (2)	0.2785 (5)	0.4044 (5)	0.3633 (2)	0.055 (1)
N	0.2784 (8)	1/4	0.5560 (5)	0.039 (2)
C (1)	–0.001 (1)	1/4	0.1873 (7)	0.063 (3)
C (2)	0.152 (2)	0.308 (2)	0.1100 (8)	0.10 (1)
C (3)	0.341 (2)	1/4	0.1182 (9)	0.21 (2)
C (4)	0.028 (3)	0.323 (3)	–0.001 (1)	0.1556 (1)
C (11)	0.531 (1)	1/4	0.5826 (7)	0.052 (3)
C (12)	0.626 (1)	1/4	0.7074 (7)	0.055 (3)
C (13)	0.429 (1)	1/4	0.7677 (6)	0.051 (3)
C (21)	0.1979 (7)	0.3781 (6)	0.6055 (4)	0.050 (2)
C (22)	0.2869 (8)	0.3799 (7)	0.7315 (4)	0.061 (2)

Im Kristall ist die Isobutyl-Gruppe von **3b** fehlgeordnet um die Spiegelebene in  $y = 1/4$ . Die übrigen Baugruppen des Moleküls (Chinuclidin und  $\text{ReO}_3$ -Fragment) erfüllen hingegen die Spiegelsymmetrie, weshalb für die Verfeinerung der Struktur die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P2_1/m$  mit Fehlordnung gewählt wurde (Abb. 3).

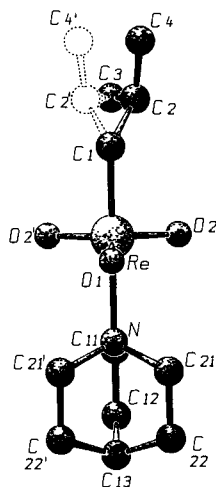


Abb. 3. SCHAKAL-Darstellung der Fehlordnung von **3b** im Kristall; die fehlgeordneten Atome der Isobutyl-Einheit sind gestrichelt eingezeichnet

Die Verfeinerung von **3b** in der azentrischen Raumgruppe  $P2_1$  ohne Fehlordnung erbrachte keine wesentlich besseren  $R$ -Werte. Auch war kein Unterschied der Gütefaktoren in der enantiomorphen Aufstellung zu sehen. Diese Befunde und die Instabilität der Verfeinerung mit hohen Korrelationskoeffizienten für die pseudosymmetrischen Atome der Chinuclidin-Einheit und des  $\text{ReO}_3$ -Fragments in der azentrischen Raumgruppe sprachen für die Wahl einer zentrosymmetrischen Raumgruppe, obwohl dadurch eine in der azentrischen Raumgruppe nicht vorhandene Fehlordnung der Isobutyl-Gruppe zustande kam. Die strukturelle Information ist in beiden Raumgruppen dieselbe<sup>[19]</sup>.

5) Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **10b**: Gelbes, blättchenförmiges Kristallbruchstück. Raumgruppe  $P2_1/c$  (Int. Tab. Nr. 14)<sup>[14]</sup>. Die Gitterkonstanten wurden durch „least-squares“-Verfeinerung von 25 Reflexlagen im Winkelbereich  $39.8^\circ < 2\theta < 47.5^\circ$  ermittelt:  $a = 708.1(4)$ ,  $b = 868.2(1)$ ,  $c = 1962.6(8)$  pm;  $\beta = 97.39(2)^\circ$ ;  $V = 1197 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $F(000) = 704$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 2.145$  g/cm<sup>3</sup>. — Datensammlung: Enraf-Nonius CAD-4; Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.07$  pm); Graphit-Monochromator;  $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ ; Meßbereich:  $1.0^\circ < \Theta < 25^\circ$ ;  $\omega$ -Scan; Scan-Breite  $(1.0 + 0.25 \tan \Theta)^\circ \pm 25\%$  vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung;  $t(\text{max}) = 60$  s; Orientierungskontrolle durch je drei Kontrollreflexe nach Messung von je 200 Reflexen. — Strukturlösung und Verfeinerung: 2447 gemessene Reflexe  $h(0/8)$ ,  $k(0/10)$ ,  $l(-23/23)$ . Zur Strukturlösung wurden 1926 unabhängige Reflexe mit  $I > 0.01 \sigma(I)$  bei 137 Parametern nach „full-matrix-least-squares“-Verfahren verfeinert<sup>[18]</sup>; Reflex/Parameter-Verhältnis 14.1; alle 15 Schweratome mit anisotropen Auslenkungsparametern; Patterson-Methode<sup>[16]</sup> und Differenz-Fourier-Technik; keine Zersetzungskorrektur; empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 103$  cm<sup>-1</sup>; max./min. Transmission = 0.398/0.996). Alle H-Atomlagen wurden in idealisierten Positionen berechnet, mit kollektivem, isotropem Auslenkungsparameter in die Strukturfaktorenberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert. Anomale Dispersion<sup>[17]</sup> ist berücksichtigt.

Shift/error  $< 0.001$  im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte  $+1.94$  und  $-1.63$  e/Å<sup>3</sup>;  $R = \Sigma (|F_o| - |F_c|)/\Sigma |F_o| = 0.036$ ;  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0.036$ ; Gewichtungsschema:  $w = 1/\sigma(F_o)^2$ . Die Datenreduktion erfolgte im SDP-Programmsystem<sup>[15]</sup>. Atomkoordinaten und  $U_{\text{eq}}$ -Werte befinden sich in Tab. 5<sup>[19]</sup>.

Tab. 5. Atomkoordinaten und  $U_{\text{eq}}$ -Werte von **10b**;  $U_{\text{eq}} = 1/3 \Sigma \Sigma U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

Atom	x/a	y/b	z/c	$U(\text{eq})$
Re (1)	0.50181 (6)	0.27605 (4)	0.12679 (2)	0.0391
O (1)	0.4151 (9)	0.1961 (8)	0.0502 (4)	0.0574
O (2)	0.710 (1)	0.3763 (7)	0.1332 (4)	0.0593
O (3)	0.433 (1)	0.2067 (9)	0.2002 (4)	0.0864
N (1)	0.708 (1)	0.0575 (8)	0.1364 (3)	0.0349
C (1)	0.606 (2)	-0.089 (1)	0.1398 (6)	0.0604
C (2)	0.742 (2)	-0.227 (1)	0.1433 (6)	0.0698
C (3)	0.942 (2)	-0.172 (1)	0.1498 (5)	0.0596
C (4)	0.968 (1)	-0.080 (1)	0.0863 (5)	0.0590
C (5)	0.816 (1)	0.049 (1)	0.0765 (5)	0.0504
C (6)	0.846 (2)	0.074 (1)	0.1989 (5)	0.0731
C (7)	0.973 (2)	-0.068 (1)	0.2122 (6)	0.0897
C (8)	0.129 (1)	0.455 (1)	0.0782 (7)	0.0702
C (9)	0.274 (1)	0.544 (1)	0.0487 (6)	0.0624
C (10)	0.323 (1)	0.466 (1)	0.1160 (5)	0.0547

- [1] CXIII. Mitteilung: W. A. Herrmann, F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. R. Thiel, C. C. Romão, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [2] [2a] I. R. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2318–2319. — [2b] W. A. Herrmann, P. Kiprof, K. Rypdal, J. Tremmel, R. Blom, R. Alberto, J. Behm, R. W. Albach, H. Bock, B. Solouki, J. Mink, D. Lichtenberger, N. E. Gruhn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6527–6537. — [2c] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 420–422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 394–396. — [2d] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 351–370.
- [3] W. A. Herrmann, W. Wagner, U. N. Flessner, U. Volkhardt, H. Komber, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1704–1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1636–1638.
- [4] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1706–1709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1638–1641.
- [5] W. A. Herrmann, M. Wang, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1709–1711; *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1641–1643.
- [6] W. A. Herrmann, C. C. Romão, R. W. Fischer, P. Kiprof, C. de Méric de Bellefon, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 183–185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 185–187.
- [7] W. A. Herrmann, *Kontakte (Darmstadt)* **1991**, *3*, 29–52.
- [8] [8a] P. Kiprof, Dissertation, T. U. München, München, **1991**. — [8b] W. P. Griffith, A. C. Skapsky, K. A. Woode, M. J. Wright, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *31*, L413–L414.
- [9] J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3899.
- [10] Monographie: W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley Interscience, New York, **1988**.
- [11] *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl., **1974**, Bd. XIII/2a, S. 594ff.
- [12] K. H. Thiele, S. Wilcke, M. Ehrhardt, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 13–19.
- [13] D. Seyferth, H. M. Cohen, *J. Organomet. Chem.* **1963**, *1*, 15–21.
- [14] *International Tables of Crystallography*, Bd. I, Kynoch Press, Birmingham/England, **1974**.
- [15] B. A. Frenz, *The ENRAF-NONIUS CAD4 SDP SYSTEM*, Computing in Crystallography, DELFT University Press, Delft/Holland, **1978**.
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELX-86*, Universität Göttingen, **1986**.
- [17] D. T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham/England, **1974**.
- [18] D. J. Watkin, P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, *CRYSTALS User Manual*, Oxford University Computing Laboratory, Oxford/England, **1986**.

<sup>[19]</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-

Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 507, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[239/92]