

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, CXIV^[1]

Organorhenium(VII)-oxide

Wolfgang A. Herrmann*, Fritz E. Kühn, Carlos C. Romão^[+], Hoa Tran Huy^[+], Mei Wang^[+], Richard W. Fischer, Paul Kiprof und Wolfgang Scherer

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

Ein eingegangen am 3. Juni 1992

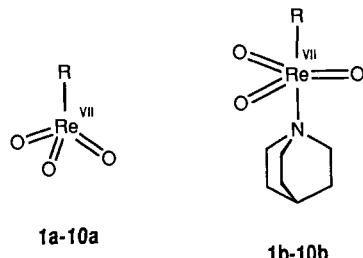
Key Words: Rhenium compounds

Multiple Bonds between Main Group Elements and Transition Metals, CXIV^[1]. – 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^[2], hat sich als Katalysator in der Olefin-Chemie erwiesen^[3–7]. 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^[6]. Der Kurzmitteilung schließen wir jetzt die ausführliche Beschreibung neuer Organorhenium(VII)-Verbindungen an.



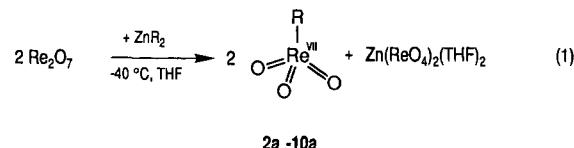
	R		R
1	CH ₃	6	CH ₃ [CH ₂] ₆
2	CH ₃ CH ₂	7	(CH ₃) ₂ CH[CH ₂] ₂
3	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	8	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂
4	CH ₃ [CH ₂] ₂	9	CH ₃ [CH ₂] ₃ CH(CH ₂ CH ₃)CH ₂
5	CH ₃ [CH ₂] ₄	10	CH ₂ CH ₂ CH

Präparative Ergebnisse

A. Cyclische und nichtcyclische Alkyrhenium(VII)-oxide

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

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.



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

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

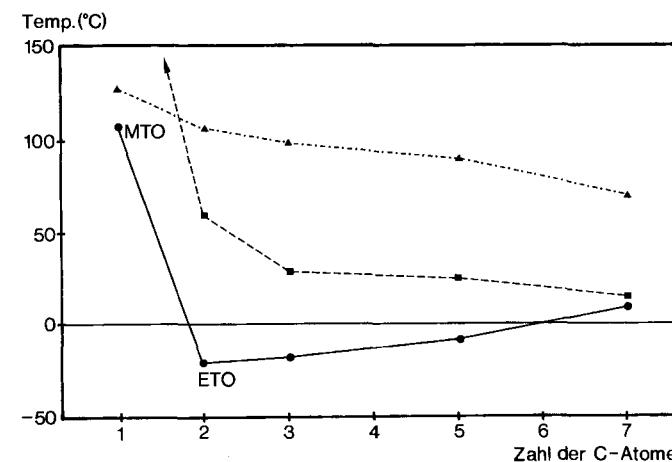


Abb. 1. Schmelzpunkte (—), Zersetzungstemperaturen (— — —) und Zersetzungstemperaturen der Chinuclidin-Addukte (— · — · —) von Alkyrhenium(VII)-oxiden $RReO_3$ bzw. $RReO_3[N(C_2H_4)_3CH]$; vgl. Text

[+] 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 C₇ 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^[a]

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

^[a] Ausb.: Vollständiger stöchiometrischer Umsatz entspricht 100% *n*-Alkylrhodium(VII)-oxid; **1** wurde nach der Zinn-Route [Re_2O_7 , $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$] hergestellt, die übrigen Komplexe resultieren gemäß Gl. (1).

Die verzweigtkettigen 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 C₈-Derivat **9a** nur 5,8-Diethyldecane (C₁₆), 3-Methylheptan (C₈) 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 σ -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 Alkyrrhenium(VII)-oxide

Zers.-P. [°C] von 2a-9a	Zers.-P. [°C] von 2b-9b
2	ca. 60
4	ca. 30
5	ca. 25
6	16
7	[a]
8	-5
9	< -40

[a] Nicht ermittelt.

Tab. 3. ReO-Valenzschwingungen [cm^{-1}] der Alkylrhenium(VII)-oxide **1a**–**6a** und ihrer Chinuclidin-Addukte **1b**–**10b**

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

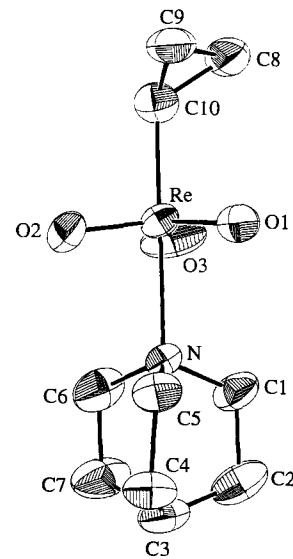
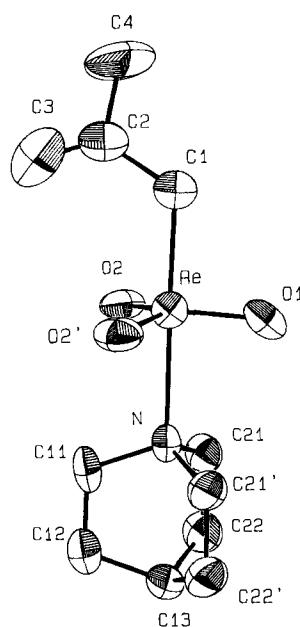


Abb. 2. Molekülstrukturen der Chinuclidin-Addukte **3b** (links) und **10b** (rechts) in ORTEP-Darstellungen; die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: **3b**: Re—C(1) 209.7(8), Re—O(1) 167.8(5), Re—O(2) 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 ν_{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^[6] 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)^[8a]. Dieses Ergebnis spricht für eine schwache Koordination von Chinuclidin. Derartig lange Re–N-Abstände sind selten. Für das Chinuclidin-Addukt von Osmiumtetraoxid wird ein Abstand von 237 pm angegeben^[8b]. Die Re–O-Bindungen befinden sich mit 167–171 pm im Bereich von „Doppelbindungen“^[9,10]. 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 RReO₃ sind zugänglich, aber weniger beständig als die Stammverbindung CH₃ReO₃. Derivate mit längeren Alkyl-Ketten R als C₇ dürften nach vorliegenden Erkenntnissen nicht mehr unzersetzt schmelzen. Verzweigtkettige 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. Oermanns und Herrn Dr. Gerhartz von der *DEGUSSA AG* danken wir für die Überlassung von Dirheniumheptaoxid.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem N₂ mit absolutierten, N₂-gesättigten Lösungsmitteln mit handelsüblichen Reagenzien von p.A.-Qualität durchgeführt. Die Dialkylzink-Reagenzien wurden nach Literaturmethoden hergestellt^[11–13]. – 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) Re₂O₇ in 15 ml THF getropft. Die Lösung färbt sich dabei langsam braun. Nach 40–60 min. Rühren bei –55 °C wird das Lösungsmittel i. Ölumpenvak. 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 eingeengt 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 cm^{–1} m, 955 st, 941 st. – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆, 10 °C): δ = 0.44 [t, 3H, ³J(H,H) = 7.32 Hz, CH₃], 1.60 (m, 2H, CH₂CH₃), 2.35 [t, 2H, ³J(H,H) = 7.32 Hz, ReCH₂]. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 278 (1) [M⁺; ¹⁸⁷Re], 263 (27) [M⁺ – CH₃], 260 (100) [M⁺ – CH₄ – H₂].

b) (*n*-*Pentyl*)trioxorhenium(VII) (**5a**): Ausb. 252 mg (40%), Schmp. –6 °C, Zers.-P. 25 °C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 991 cm^{–1} m, 955 st, 899 st. – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆, 10 °C): δ = 0.63 [t, 3H, ³J(H,H) = 7.32 Hz, CH₃], 0.84 (m, 4H, [CH₂]₂CH₃), 1.56 {m, 2H, ³J(H,H) = 7.32 Hz, CH₂[CH₂]₂CH₃}, 2.39 [t, 2H, ³J(H,H) = 7.32 Hz, ReCH₂]. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 288 (25) [M⁺ – CH₄ – H₂; ¹⁸⁷Re], 260 (21) [M⁺ – C₃H₈ – H₂], 69 (100) [C₅H ³J].

c) (*n*-*Heptyl*)trioxorhenium(VII) (**6a**): Ausb. 227 mg (33%), Schmp. 10 °C, Zers.-P. 16 °C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 991 cm^{–1} m, 959 st, 899 m. – ¹H-NMR (270 MHz, C₆H₆, 10 °C): δ = 0.83 [t, 3H, ³J(H,H) = 7.32 Hz, CH₃], 1.31 (m, 8H, [CH₂]₄CH₃), 1.63 {m, 2H, ³J(H,H) = 7.32 Hz, CH₂[CH₂]₄CH₃}, 2.47 [t, 2H, ³J(H,H) = 7.32 Hz, ReCH₂]. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 316 (7) [M⁺ – CH₄ – H₂; ¹⁸⁷Re], 288 (31) [M⁺ – C₃H₈ – H₂], 274 (23) [M⁺ – C₄H₁₀ – H₂], 260 (18) [M⁺ – C₅H₁₂ – H₂], 55 (100) [C₄H₇³J].

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. Ölumpenvak. entfernt. Der resultierende gelbe, pulvrig 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 cm^{–1} st. – ¹H-NMR (270 Hz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.76 (t, 3H, CH₃), 0.85 (m, 6H, CH[CH₂]₃), 1.11 [m, 1H, CH(CH₃)₂], 2.14 (m, 2H, CH₂CH₃), 2.31 [t, 6H, N(CH₃)₂], 2.37 (t, 2H, ReCH₂). – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 278 (1) [M⁺ – NC₇H₁₃; ¹⁸⁷Re], 263 (23) [M⁺ – NC₇H₁₃ – CH₃], 260 (86) [M⁺ – NC₇H₁₃ – CH₄ – H₂], 111 (100) [NC₇H₁₃³J]. C₁₀H₂₀NO₃Re (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 cm^{–1} st. – ¹H-

NMR (270 MHz, C_6D_6 , 20°C): δ = 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): ν = 920 cm^{-1} st. – 1H -NMR (270 MHz, C_6D_6 , 20°C): δ = 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, $CH_2[CH_2]_2CH_3$), 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) [$C_4H_7^+$].

$C_{14}H_{26}NO_3Re$ (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): ν = 920 cm^{-1} st. – 1H -NMR (270 MHz, C_6D_6 , 20°C): δ = 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): ν = 920 cm^{-1} st. – 1H -NMR (270 MHz, C_6D_6 , 20°C): δ = 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) [$M^+ - NC_7H_{12} - CH_4 - H_2$], 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): ν = 920 cm^{-1} st. – 1H -NMR (270 MHz, C_6D_6 , 20°C): δ = 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 tief-gelb 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*-Pantan extrahiert. Zum *n*-Pantan-Extrakt werden bei –40°C 0.22 g (2.06 mmol) Chinuclidin in 20 ml *n*-Pantan gegeben. Die Reaktionsmischung wird dann 0.5 h bei Raumtemp. gerührt. *n*-Pantan 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): ν = 2930 cm^{-1} st, 2868 st, 920 st. – UV (*n*-Pantan; $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l): λ = 220 nm, 236, 280, 334 sch. – 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 20°C): δ = 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 $ReCH_2$]. – 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 \times 0.26 \times 0.13 mm). Raumgruppe $P2_1/m$ (Int. Tab. Nr. 11)^[14]. 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; β = 103.06(1)°; V = $697 \cdot 10^6$ pm³; Z = 2; $F(000)$ = 388; $Q_{(ber.)}$ = 1.927 g/cm³. – Datensammlung: Enraf-Nonius CAD-4; Mo- K_α -Strahlung (λ = 71.07 pm); Graphit-Monochromator; T = 23 \pm 1°C; Meßbereich: $1.0^\circ < 2\Theta < 25^\circ$, ω -Scan, Scan-Breite $(1.8 + 0.30 \tan \Theta)^\circ \pm 25\%$ 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^[15]; Reflex/Parameter-Verhältnis 13.6; alle 13 Schweratome mit anisotropen Auslenkungsparametern; Patterson-Methode^[16], Differenz-Fourier-Technik; anisotrope Zersetzungskorrektur (36.8% Intensitätsverlust bei drei Kontrollreflexen über 42.6 h); empirische Absorptionskorrektur (μ = 88.3 cm⁻¹; 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^[17] wurde berücksichtigt. Shift/error < 0.01 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte +1.67 e/Å³ neben Re und –0.96 e/Å³ neben Re; R = $\Sigma (|F_o| - |F_c|)/\Sigma |F_o|$ = 0.031; R_w = $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2]/\Sigma w|F_o|^2$ = 0.026; Gewichtungsschema: $w = 1/\sigma(F_o)^2$. Die Datenreduktion erfolgte im SDP-Programmsystem^[15]. Atomkoordinaten und U_{eq} -Werte befinden sich in Tab. 4.

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

Atom	x/a	y/b	z/c	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 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).

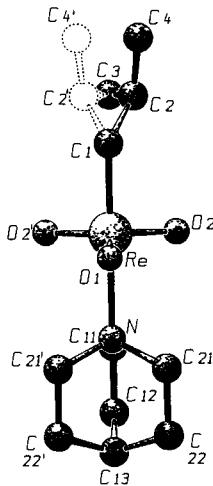


Abb. 3. SCHAKAL-Darstellung der Fehlordnung von **3b** im Kristall; die fehlgeordneten Atome der Isobutyl-Einheit sind gestrichelt eingezeichnet

Die Verfeinerung von **3b** in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$ ohne Fehlordnung erbrachte keine wesentlich besseren R -Werte. Auch war kein Unterschied der Gütekoeffizienten 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 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 strukturchemische Information ist in beiden Raumgruppen dieselbe^[19].

5) **Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **10b**:** Gelbes, blättchenförmiges Kristallbruchstück. Raumgruppe $P2_1/c$ (Int. Tab. Nr. 14)^[14]. 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 3 ; $Z = 4$; $F(000) = 704$; $\rho_{\text{ber}} = 2.145$ g/cm 3 . — Datensammlung: Enraf-Nonius CAD-4; Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.07$ pm); Graphit-Monochromator; $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$; Meßbereich: $1.0^\circ < \Theta < 25^\circ$; ω -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^[18]; Reflex/Parameter-Verhältnis 14.1; alle 15 Schweratome mit anisotropen Auslenkungsparametern; Patterson-Methode^[16] und Differenz-Fourier-Technik; keine Zersetzungskorrektur; empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 103 \text{ cm}^{-1}$; 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^[17] ist berücksichtigt.

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

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

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**.

^[19] 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-56507, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[239/92]