

**[[Cp*(Cl)Re]₂(μ-CO)₂](Re ≡ Re),
ein zweikerniger Rhenium(II)-Komplex
mit *cis*-konfigurierten, terminalen
Cl-Atomen**

[[Cp*(Cl)Re]₂(μ-CO)₂](Re ≡ Re), a
Dinuclear Rhenium(II) Complex with *cis*
Configuration of the Terminal Cl Atoms

Otto J. Scherer*, Markus Ehses,
Goththelf Wolmershäuser**

Fachbereich Chemie der Universität
Kaiserslautern, Postfach 3049,
D-67653 Kaiserslautern

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck zum
65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **52b**, 762–765 (1997);
eingegangen am 26. Februar 1997

Dinuclear Rhenium Complexes, *cis*-Chloro, μ-
Carbene, μ-Vinylidene Ligands, Crystal Structure

The reaction of [[Cp*(OC)₂Re]₂](Re = Re) (**1**), Cp* = C₅Me₅, with CH₂Cl₂ yields the dinuclear rhenium complexes [[Cp*(Cl)Re]₂(μ-CO)₂](Re ≡ Re) (**2**) with *cis* orientation of the Cl atoms, [[Cp*(OC)₂Re]₂(μ-CH₂)](Re-Re) (**3**), a complex with a bridging CH₂-carbene ligand, and [[Cp*(OC)₂Re]₂(μ-C=CH₂)](Re-Re) (**4**), a μ-vinylidene(alkenylidene) compound. The structure of **2** has been confirmed by a single crystal X-ray structure determination. Starting with [Cp*Re(CO)₂(thf)] (**6**) instead of **1** the reaction with CH₂Cl₂ affords *cis*-[Cp*Re(CO)₂(Cl)(CH₂Cl)] (**7**) by oxidative addition of dichloromethane.

Einleitung

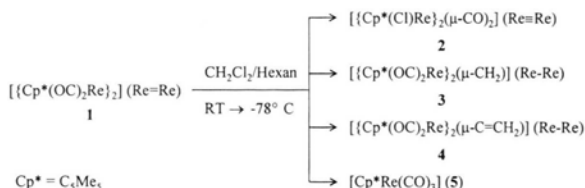
In der Chemie der metallorganischen Verbindungen des Rheniums [1] sind zweikernige Re(II)-Komplexe mit Cp^R- und CO-Liganden nicht allzu häufig. So kennt man z. B. neben *trans*-[[Cp*(OC)₂Re]₂(μ-Br)]⁺(Re-Re) [2] den „reinen“ Carbonylkomplex [Re₂(μ-C(OMe)Ph)₂(CO)₈](Re-Re) mit verbrückenden Carbenliganden [3] sowie den μ-Vinylidenkomplex [[Cp*(OC)₂Re]₂(μ-C=CH^tBu)](Re-Re) [5].

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. O. J. Scherer.

** Kristallstrukturanalyse.

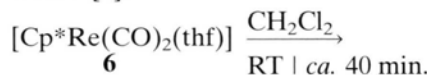
Ergebnisse

Ausgehend von [[Cp*(OC)₂Re]₂](Re=Re) (**1**) [4] erhält man bei dessen Umsetzung mit Dichlormethan in *n*-Hexan neben [Cp*Re(CO)₃] (**5**) und [[Cp*(Cl)Re]₂(μ-CO)₂](Re ≡ Re) (**2**) (Ausbeute jeweils ca. 15%) geringe Mengen des μ-CH₂-Carbenkomplexes [[Cp*(OC)₂Re]₂(μ-CH₂)](Re-Re) (**3**) und [[Cp*(OC)₂Re]₂(μ-C=CH₂)](Re-Re) (**4**) (Schema 1) mit einem verbrückenden μ-C=CH₂-Vinylidenliganden.



Schema 1. Synthese der Rheniumkomplexe **2**–**5**.

Setzt man anstelle von **1** den Einkernkomplex [Cp*Re(CO)₂(thf)] (**6**) [4] mit Dichlormethan um, dann entsteht in guter Ausbeute neben Spuren des Carbenkomplexes **3** (Schema 1) *cis*-[Cp*(OC)₂Re(Cl)(CH₂Cl)] (**7**), eine Verbindung, bei der CH₂Cl₂ nicht locker an das 16 VE-Fragment {Cp*Re(CO)₂} gebunden ist [6], sondern unter Spaltung einer C-Cl-Bindung oxidativ addiert wurde [7].



2 bildet türkisfarbene, metallisch glänzende, nadelförmige Kristalle, die in CH₂Cl₂ sehr gut, in Toluol mäßig und in Hexan sowie Petrolether unlöslich sind. Sie können an Luft gehandhabt werden.

Die ¹H-, ¹³C- und IR-Daten (ν(CO), ν(C=CH₂)) können Tab. I entnommen werden.

Erwähnenswert sind die geringen Unterschiede für δ ¹H (Cp*) (1,90–1,99) bei allen vier Komplexen; in den ¹³C-NMR-Spektren findet man für μ-CO von **2** und μ-C=CH₂ (isoelektronische Liganden) von **4** nahezu identische Werte (240,9/241,0).

Kristallstrukturanalyse von [[Cp*(Cl)Re]₂(μ-CO)₂](Re ≡ Re) (**2**)

In Tab. II sind wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel (°) zusammengestellt.



Tab. I. ^1H -, ^{13}C - und IR-Daten der Rheniumkomplexe **2**, **3**, **4** und **7**.

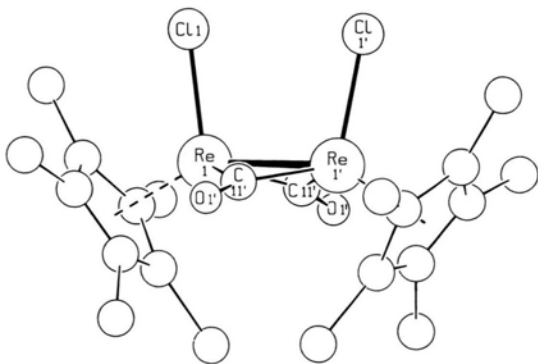
	$[\text{Cp}^*\text{Cl}_2\text{Re}_2(\text{CO})_2]$ 2	$[\text{Cp}^*\text{Re}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_2)]$ 3	$[\text{Cp}^*\text{Re}_2(\text{CO})_4(\text{CCH}_2)]$ 4	$[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{Cl})(\text{CH}_2\text{Cl})]$ 7
$^1\text{H}^{\text{a}}$				
δ (Cp^* , CH_2) [ppm] $^{13}\text{C}^{\text{b}}$	1,90(s,30H)	1,96(s,30H), 6,07(s,2H)	1,96(s,30H), 5,84(s,2H)	1,99(s,15H), 3,55(d,1H), 4,57(d,1H); $^2J(\text{HH}) = 9,1$ Hz
δ [ppm]	240,9(s, μ -CO) 105,1(s,br., C_5Me_5) 10,1(q, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$; $^1J(\text{CH}) = 129,1$ Hz)	209,2 206,2(s,CO) 98,4(s,br., C_5Me_5) 89,6(t, μ - CH_2); $^1J(\text{CH}) =$ 140,4 Hz) 10,2(q, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); $^1J(\text{CH}) =$ 128,2 Hz)	241,0(s, μ - $\text{C}=\text{CH}_2$) 207,6 206,3(s,CO) 122,3(t, μ - $\text{C}=\text{CH}_2$; $^1J(\text{CH}) = 156,3$ Hz) 99,5(s,br., C_5Me_5) 10,3(q, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$; $^1J(\text{CH}) = 128,0$ Hz)	208,6 208,5(s,s,br., CO) 104,5(s,br., C_5Me_5) 24,7(dd, CH_2); $^1J(\text{CH}) =$ 160,5 154,8 Hz) 9,4(q, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$); $^1J(\text{CH}) =$ 129,1 Hz)
ν (CO) $^{\text{c}}$ [cm^{-1}]	1720(sh),1712(s)	1960(m),1922(vs) 1886(s),1862(m)	1964(m),1930(vs) 1896(s),1872(m) 1555(w, ν ($\text{C}=\text{CH}_2$))	2022(vs),1940(br., s)

$^{\text{a}}$) 200,13 MHz ($\text{CHCl}_3 = 7,25$ ppm als int. Standard), in CDCl_3 ; $^{\text{b}}$) 50,32 MHz, **2**, **3**, **4** in CDCl_3 (int. Standard = 77,0 ppm) und **7** in C_6D_6 (int. Standard = 128,0 ppm); $^{\text{c}}$) **2** und **7** in CH_2Cl_2 , **3** und **4** in *n*-Hexan.

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$) von $[\{\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Re}\}_2(\mu\text{-CO})_2]$ ($\text{Re} \equiv \text{Re}$) (**2**) $^{\text{a}}$.

Re1-Re1'	2,531(2)	C11-O1 1,35(4)
Re1-C11 $^{\text{a}}$	2,327(7)	Re1-Cp* $_{(\text{Zentr.})}$ 1,94
Re1-C11	1,97(5)	
Re1-C11'	1,98(4)	
Re1-C11-Re1'	80(2)	Re1'-C11-O1 137(4)
Re1'-Re1-C11	98,7(2)	Cp* $_{(\text{Zentr.})}$ -Re1-Re1' 150
Re1-C11-O1	143(3)	

$^{\text{a}}$) Re1-C11 = Re1'-C11' usw. **2** weist C_2 -Symmetrie auf.

Abb. 1. Kristallstruktur von $[\{\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Re}\}_2(\mu\text{-CO})_2]$ ($\text{Re} \equiv \text{Re}$) (**2**).

Wendet man auf **2** die 18e $^-$ -Regel an, dann sollten 2,531(2) Å formal einer $\text{Re} \equiv \text{Re}$ -Bindung entsprechen. 2,538(4) Å wurden für $[(\text{PhEt}_2\text{P})_4\text{Re}_2\text{H}_8]$

($\text{Re} \equiv \text{Re}$) [8] gefunden; der Re-Re-Abstand von 2,506(1) Å im *trans*- $[\{\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Re}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**8**) [9] wird im Sinne einer Doppelbindung interpretiert, während 2,411(1) Å bei $[\{\text{Cp}^*\text{Re}\}_2(\mu\text{-CO})_3](\text{Re} \equiv \text{Re})$ formal einer Dreifachbindung entspricht [10]. Der Re-Cl-Abstand von 2,327(7) Å in Komplex **2** mit *cis*-konfigurierten Cl-Atomen beträgt bei **8** [9] mit terminaler *trans*-Anordnung und höherer Oxidationsstufe 2,406(1) Å. Als Torsionswinkel der nahezu coplanaren Atome C11-Re1-Re1'-C11' findet man 5°. Eine deutliche Faltung (Abb. 1) weist der Re1-C11-Re1'-C11'-Vierring auf, dessen Ebenen Re1-C11-Re1'|Re1-C11'-Re1' einen Winkel von 152° bilden. Die bei **2** ebenfalls *cis*-angeordneten Cp*-Liganden weisen mit den Re-Atomen einen Winkel ($\text{Re1}'\text{-Re1-Cp}^*_{(\text{Zentr.})} = \text{Re1-Re1}'\text{-Cp}^*_{(\text{Zentr.})}$) von 150° auf.

Rheniumkomplexe **3**, **4** und **7**

Die gelben, pulverförmigen Verbindungen **3**, **4** und **7**, die sich in CH_2Cl_2 sehr gut und in Hexan mäßig lösen (**7** ist unlöslich), können an Luft gehandhabt werden. Der $\mu\text{-CH}_2$ -Carbenkomplex **3** findet sein Pendant beim $[\{\text{Cp}^{\text{R}}(\text{OC})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-CH}_2)](\text{Mn-Mn})$, $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$, das zusätzlich durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurde [11]. Zweikernige Rhenium- μ -Vinyliden-Komplexe vom Typ **4** sind für $[\{\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Re}\}_2(\mu\text{-C}=\text{CH}_2)]$ [12] und $[\{\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Re}\}_2(\mu\text{-C}=\text{CH}^t\text{Bu})](\text{Re-Re})$ [5] bekannt und im letzteren Falle auch röntgenstrukturanalytisch abgesichert.

Während **7** sich bereits bei Raumtemperatur formal durch oxidative Addition von CH_2Cl_2 an

das 16 VE-Fragment $\{Cp^*(OC)_2Re\}$ bildet, bedarf es dazu z. B. beim $\{(Ph_3P)_2Pt\}$ - [13] oder $\{Cp^*(OC)Co\}$ -Fragment [14] der photochemischen Aktivierung. In Anlehnung an die Literatur [2,15] schlagen wir für *cis*- $[Cp^*(OC)_2Re(Cl)-(CH_2Cl)]$ (**7**) eine „vierbeinige“ Klavierstuhlkonformation mit *cis*-Stellung der CO-Liganden vor. Unter der Annahme einer starren Konformation ergeben sich dann die in den Spektren (Tab. I) gefundenen Aufspaltungsmuster. ^{13}C -NMR: 2 CO-Resonanzen, 1H -NMR: 2 Signale für die diastereotopen Protonen der CH_2Cl -Gruppe. **7** geht thermisch (Toluol, $> 70^\circ C$) oder photochemisch (CH_2Cl_2 , 150 W-Hg-Hochdrucklampe, $20^\circ C$) unter formaler Abspaltung von „ CH_2 “ (vgl. dazu Lit. [7]) in ein Gemisch der bekannten stereoisomeren Komplexe *cis/trans*- $[Cp^*Re(CO)_2(Cl)_2]$ [15] über.

Experimentelles

Synthese der Rheniumkomplexe 2–5

91 mg (0,12 mmol) **1** [4,16] werden mit *ca.* 2 ml CH_2Cl_2 bei R. T. unter Rühren versetzt. Nach *ca.* 1–2 min beobachtet man eine Farbänderung von dunkelgrün nach gelbgrün. Anschließend gibt man *ca.* 7 ml *n*-Hexan dazu und läßt bei $-78^\circ C$ über Nacht stehen. Nach Abpipettieren der Lösung verbleibt **2** als türkisfarbener Feststoff, der 3 mal mit *ca.* 2 ml Petrolether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Ausbeute 13 mg (14%). **2** läßt sich aus CH_2Cl_2 / Hexan (1 : 1) bei $-20^\circ C$ umkristallisieren.

2: $C_{22}H_{30}Cl_2O_2Re_2$ (769,76)
Ber. C 34,33 H 3,93%,
Gef. C 34,29 H 3,91%.

Die vereinigten Lösungen werden im Ölpumpenvakuum trocken gezogen und über eine mit Al_2O_3 (4% H_2O) und Petrolether bepäckte Säule (20 x 1 cm) chromatographiert. Bis zu einem Gemisch von Petrolether / Toluol = 5 : 1 eluiert man farbloses $[Cp^*Re(CO)_3]$ (**5**) [17] [16 mg (16%)]. Mit einem 5 : 2-Gemisch erhält man eine gelbe Fraktion, bestehend aus einem *ca.* 1 : 1-Gemisch an **3** und **4** (jeweils *ca.* 5 mg = *ca.* 2%). Der Carbenkomplex **3** kann durch fraktionierende Kristallisation analysenrein gewonnen werden. Ändert man voranstehende Versuchsbeschreibung derart ab, daß man **1** bei $-78^\circ C$ in reinem CH_2Cl_2 löst und danach auftauen läßt, dann erhält man den Vinylidenkomplex **4** in einer Ausbeute von 19%, zusammen mit Spuren an **3**. Spektroskopisch sind in der Reaktionslösung nur geringe Mengen an **2** nachweisbar.

3: $C_{25}H_{32}O_4Re_2$ (768,95)
Ber. C 39,05 H 4,19%,
Gef. C 38,99 H 4,19%.

4: $C_{26}H_{32}O_4Re_2$ (780,96)
Ber. C 39,99 H 4,13%,
Gef. C 40,19 H 4,10%.

Synthese des Rheniumkomplexes 7

330 mg (0,73 mmol) **6** [4] werden in 45 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei R. T. 45 min gerührt. Danach wird die gelb-braune Lösung auf ein Drittel eingeeengt, mit der dreifachen Menge an *n*-Hexan versetzt und über Nacht bei $-78^\circ C$ stehen gelassen. Nach Abtrennen der Lösung verbleibt **7** als gelbes Pulver, das 3 mal mit 5 ml Hexan gewaschen wird. Ausbeute: 201 mg (59%).

7: $C_{13}H_{17}Cl_2O_2Re$ (462,39)
Ber. C 33,77 H 3,71%,
Gef. C 33,76 H 3,79%.

Die vereinten Lösungen werden im Ölpumpenvakuum trocken gezogen und über eine mit Al_2O_3 (4% H_2O) und Petrolether bepäckte Säule (20 x 1 cm) chromatographiert. Man eluiert mit Petrolether / Toluol = 5 : 2 Spuren am Carbenkomplex **3**.

Kristallstrukturanalyse

Kristalldaten: $C_{22}H_{30}Cl_2O_2Re_2$, $M = 769,76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, Kristallgröße *ca.* 0,50 x 0,30 x 0,10 mm, tetragonal, Raumgruppe $P4_21c$, $a = b = 11,774(2)$, $c = 17,037(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 2361,7(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 2,165 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda (\text{MoK}\alpha) = 71,073 \text{ pm}$, $\mu = 10,483 \text{ mm}^{-1}$, $T = 293(2) \text{ K}$.

Datensammlung und -reduktion: STOE-IPDS-Diffraktometer. Zwischen $\Theta_{\min} = 2,10$ und $\Theta_{\max} = 25,89^\circ$ wurden 16378 Reflexe gemessen, von denen 2284 unabhängig waren ($R_{\text{int}} = 0,1460$).

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (SIR 92) und anisotrop gegen F^2 verfeinert (Siemens SHELXTL). Daten / Parameter = 2276 / 133. Endgültige R -Werte [$I > 2 \sigma(I)$]: $R1 = 0,0712$, $wR2 = 0,1767$. Alle Daten: $R1 = 0,1114$, $wR2 = 0,2227$. Absolutstrukturparameter 0,56(6) (racemischer Zwilling). GooF (alle Daten) 1,078, größtes Maximum und Minimum: 1,562/-1,211 e \AA^{-3} .

Verfeinerung nach F^2 mit allen Reflexen. 8 Reflexe wurden wegen sehr negativem F^2 oder wegen potentieller systematischer Fehler nicht einbezo-

gen. Die gewichteten R -Werte, wR_2 und alle Goof's basieren auf F^2 , R -Werte R_1 auf F , wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird.*

* Weitere Einzelheiten wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 406882 angefordert werden.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, sowie dem Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ danken wir für die finanzielle Unterstützung.

-
- [1] M. Boag, H. D. Kaesz, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* I. E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (eds.): Pergamon Press, Vol. 4, p. 161 (1982); J. M. O' Connor, *ibid* II, Vol. 6, p. 167 (1995).
- [2] A. C. Filippou, B. Lungwitz, G. Kociok-Köhn, I. Hinz, *J. Organomet. Chem.* **524**, 133 (1996).
- [3] E. O. Fischer, T. L. Lindner, H. Fischer, G. Huttner, P. Friedrich, F. R. Kreissl, *Z. Naturforsch.* **32b**, 648 (1977).
- [4] C. P. Casey, R. S. Carino, H. Sakaba, R. K. Hayashi, *Organometallics*, **15**, 2640 (1996).
- [5] C. P. Casey, Y. Ha, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3424 (1994).
- [6] CH_2Cl_2 -Komplexe: z. B. W. Beck, K. Schloter, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1214 (1978); M. Butts, B. L. Scott, G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11831 (1996) und dort zit. Lit.
- [7] Übersicht: H. B. Friedrich, J. R. Moss, *Adv. Organomet. Chem.* **33**, 235 (1991).
- [8] R. Bau, W. E. Carroll, R. G. Teller, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3872 (1977).
- [9] W. A. Herrmann, R. A. Fischer, J. K. Felixberger, R. A. Paciello, P. Kiprof, E. Herdtweck, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1391 (1988).
- [10] J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 27.
- [11] M. Creswick, I. Bernal, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **172**, C 39 (1979).
- [12] M. R. Terry, L. A. Mercado, C. Kelley, G. L. Geoffroy, P. Nombel, N. Lugan, R. Mathieu, R. L. Ostrander, B. E. Owens-Waltermire, A. L. Rheingold, *Organometallics* **13**, 843 (1994).
- [13] O. J. Scherer, H. Jungmann, *J. Organomet. Chem.* **208**, 153 (1981).
- [14] W. L. Olson, D. A. Nagaki, L. F. Dahl, *Organometallics* **5**, 630 (1986).
- [15] F. W. B. Einstein, A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, K. G. Tyers, *Organometallics* **5**, 53 (1986).
- [16] O. J. Scherer, M. Ehses, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [17] A. T. Patton, C. E. Strouse, C. B. Knobler, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5804 (1983).