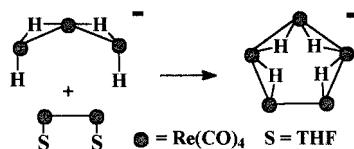


[Re₆(μ-H)₅(CO)₂₄]⁻: der erste Carbonylcluster mit einer cyclohexanartigen Struktur**

Mirka Bergamo, Tiziana Beringhelli,
Giuseppe D'Alfonso,* Pierluigi Mercandelli,
Massimo Moret* und Angelo Sironi

Vor kurzem haben wir die Synthese des fünfkernigen ringförmigen Clusters [Re₅(μ-H)₄(CO)₂₀]⁻ beschrieben;^[1] wir erhielten diesen durch die Cycloaddition des [Re₃H₂(μ-H)₂(CO)₁₂]⁻-Anions und des Re₂(CO)₈-Fragments, das sich aus dem labilen Komplex [Re₂(CO)₈(thf)₂]^[2] bildet (Schema 1). Die Reaktion beruht auf der wohlbekannten σ-Donor-Fähigkeit von M-H-Bindungen gegenüber koordinativ



Schema 1. Synthese des fünfkernigen ringförmigen Clusters [Re₅(μ-H)₄(CO)₂₀]⁻.

ungesättigten Metallzentren^[3] und zeigt, daß Polyhydridkomplexe als mehrzählige „Liganden“ fungieren können. Das Re₅-Cluster-Anion – genauer gesagt, sein neutrales Protonierungsderivat [Re₅(μ-H)₅(CO)₂₀]^[1] – waren die vorläufig letzten Glieder in einer Reihe cyclischer Oligomere [ReH(CO)₄]_n ($n=3-5$);^[4] diese sind Isolobalanaloga der entsprechenden Cycloalkane (CH₂)_n, was sich aus der Isolobalbeziehung^[5] zwischen der (Singulett-) Methylen- und der ReH(CO)₄-Einheit ergibt.

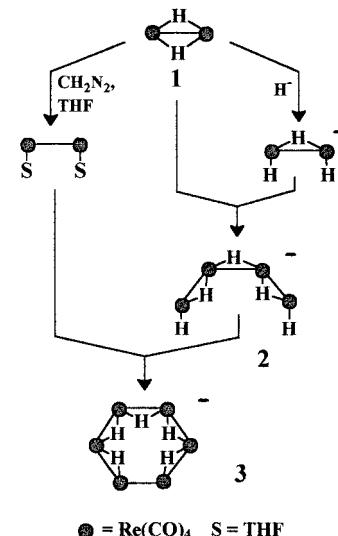
Für die Übertragung dieses Ansatzes auf die Herstellung eines sechsgliedrigen ringförmigen Clusters wäre ein vierkerniger kettenförmiger Komplex mit zwei terminalen Hydridgruppen erforderlich, der als zweizähniger verbrückender „Ligand“ gegenüber dem Re₂(CO)₈-Fragment auftreten sollte. Es ist bekannt, daß der ungesättigte Komplex [Re₂(μ-H)₂(CO)₈] **1** leicht MH⁻-Anionen addiert, wobei L-förmige Derivate [M(μ-H)Re(CO)₄(μ-H)ReH(CO)₄]⁻ entstehen.^[1, 6, 7] Wir haben deshalb **1** mit einem Äquivalent des [NEt₄]⁺-Salzes des zweikernigen Anions [Re₂H₂(μ-H)(CO)₈]⁻^[4, 8] umgesetzt, wobei wir rasch und mit zufriedenstellender Selektivität das Additionsprodukt [Re₄H₂(μ-H)₃(CO)₁₆]⁻ **2** erhielten.

[*] Prof. G. D'Alfonso, Dr. M. Bergamo, Prof. T. Beringhelli
Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica
Università degli Studi di Milano
Via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)
Fax: (+390) 2-2362748
E-mail: dalf@csmtbo.mi.cnr.it

Prof. M. Moret, Dr. P. Mercandelli, Prof. A. Sironi
Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochemica Inorganica
Università degli Studi di Milano
Via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)
Fax: (+390) 2-70635288
E-mail: max@csmtbo.mi.cnr.it

[**] Diese Arbeit wurde vom italienischen CNR (CSMTBO) und vom MURST (Project Metal Clusters: Basic and Functional Aspects) gefördert.

In Schema 2 ist eines der möglichen Rotationskonformere von **2** dargestellt, deren rasche Dynamik das 2:2:1-Muster der Hydridsignale im ¹H-NMR-Spektrum erklärt. Eine hohe Labilität der Konformation an den Re-H-Re-Bindungen wurde bei allen anderen bislang charakterisierten kettenförmigen Re₄-Clustern beobachtet.^[6, 7]



Schema 2. Synthese des sechskernigen ringförmigen Clusters [Re₆(μ-H)₅(CO)₂₄]⁻.

Die Reaktion von **2** mit einer äquimolaren Menge an [Re₂(CO)₈(thf)₂] lieferte ein komplexes Gemisch, das verschiedene nichtidentifizierte Spezies enthielt. Wie bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Reaktionskontrolle festgestellt wurde, machte das Signal des erwarteten [Re₆(μ-H)₅(CO)₂₄]⁻-Anions **3** (Schema 2) zu keiner Zeit mehr als 40 % der gesamten integrierten Intensität im Hydrid-Bereich aus. Die Kristallisation dieses Gemisches führte zur Isolierung von orangefarbenen Kristallen des [NEt₄]⁺-Salzes von **3**.

Die Natur des Anions **3** wurde durch eine Röntgenbeugungsanalyse bestätigt.^[9] Die Metallzentren in [Re₆(μ-H)₅(CO)₂₄]⁻ (96 Valenzelektronen) weisen in der Tat eine cyclohexanartige Struktur auf (Abbildung 1), was bei Clustern, die ausschließlich Carbonylliganden enthalten, bisher noch nicht beobachtet wurde. Zwar sind in einigen Ag-, Ni- sowie Pd-Metallkomplexen die Metallzentren hexagonal umgeben, doch werden diese durch verbrückende Schwefelliganden zusammengehalten.^[12] Das mit **3** am engsten verwandte Strukturanalogen ist das aus alternierenden Fe(CO)₄- und Cd(2,2'-bipyridin)-Gruppen aufgebaute unregelmäßige Hexagon in [Fe(CO)₄{μ-Cd(bipy)}]₃.^[13] Das Anion **3** ist daher unseres Wissens der erste Cluster mit einem hexagonalen Gerüst aus Metallzentren, das aus Dreizentren-Zweielektronen-M-H-M-Bindungen und Zweizentren-Zweielektronen-M-M-Bindungen aufgebaut ist.

Verbindung **3** enthält tatsächlich sechs oktaedrische Re(CO)₄-Einheiten mit einer lokalen idealen C_{2v}-Symmetrie, die durch eine direkte und fünf μ-H-verbrückte Re-Re-Wechselwirkungen verknüpft sind. Im Unterschied zum fünfkernigen Analogon, das eine relative Konformation e/s/s/s/e (s = gestaffelt, e = ekliptisch) der Re(CO)₄-Einheiten auf-

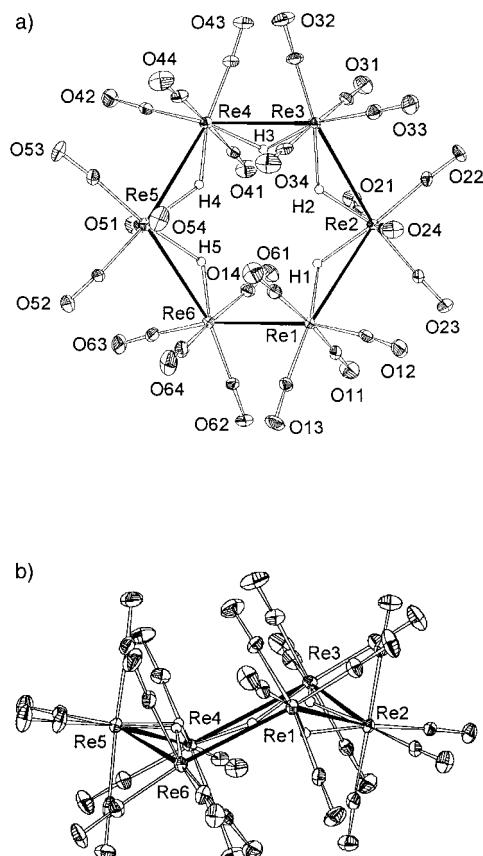


Abbildung 1. Kristallstruktur des Anions **3**. a) Aufsicht; b) seitliche Ansicht; man erkennt die cyclohexanartige Struktur in einer Sesselkonformation (thermische Ellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome mit willkürlichen Radien). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Re1-Re2 3.3100(8), Re2-Re3 3.3148(8), Re3-Re4 3.3582(8), Re4-Re5 3.3342(8), Re5-Re6 3.2972(8), Re1-Re6 3.1109(7).

weist,^[1] findet man bei **3** eine durchweg gestaffelte Verknüpfung (*s/s/s/s/s/s*) dieser Einheiten. Die einzige signifikant abweichende Re-Re-Bindungslänge ist die der nichtverbrückten Re1-Re6-Kante, die mit 3.1109(7) Å beträchtlich kürzer ist als die verbrückten mit 3.2972(8)–3.3582(8) Å, obgleich sie länger ist als normale nichtverbrückte Re-Re-Bindungen.

Ein weiteres auffälliges Merkmal des Anions **3** ist die Konformation des sechsgliedrigen Metallringes. Eine Analyse der Ringkonformation mit den Faltungskoordinaten von Cremer und Pople^[14] ergab eine leicht verzerrte Sesselkonformation (Abbildung 1 b; $q_2 = 0.052$ Å und $q_3 = 1.253$ Å; mit den äquivalenten sphärischen Koordinaten^[14] erhält man $Q = 1.254$ Å und $\theta = 2.4^\circ$, $Q = (q_2^2 + q_3^2)^{1/2}$ ist die Gesamtfaltungsamplitude, und θ beträgt bei einer Sesselkonformation 0° oder 180°). Eine vergleichende Faltungsanalyse von **3**, Cyclohexan^[15] und $S_6^{[16]}$ kann alternativ auch mit den endocyclischen Torsionswinkeln von Haasnoot^[17] durchgeführt werden, was einen direkten Vergleich von Molekülen mit unterschiedlichen mittleren Bindungslängen (3.288, 1.52 und 2.067 Å in **3**, Cyclohexan bzw. S_6) erlaubt. Die Anwendung des Haasnoot-Formalismus auf die drei Verbindungen ergibt Gesamtfaltungsamplituden von 56.70° , 55.07° bzw. 73.77° . Trotz der oktaedrischen Koordination an den Re-Zentren unterscheidet sich also die Gesamtfaltungsamplitude von **3** nur

wenig von der seines Kohlenwasserstoff-Analogons (das aus tetraedrischen Kohlenstoffatomen besteht), so wie es analog auch für den $[Re_5(\mu\text{-H})(CO)_{20}]^-$ -Ring beobachtet wurde. Hervorzuheben ist, daß die endocyclischen Re-Re-Re-Winkel im Mittel 110.8° betragen, ein Wert der dem von Cyclohexan (111.4°) sehr ähnelt, während bei S_6 , das eine deutlich größere Faltungsamplitude hat, die S-S-S-Winkel stark vom idealen Tetraederwinkel (102.61°) abweichen. Die Sesselkonformation von **3** garantiert eine gute intramolekulare Packung der Carbonyl- und Hydridliganden, obwohl hier kürzere intramolekulare O···O-Abstände zwischen den axialen Carbonylgruppen vorliegen als in den Ringen $Re_3 - Re_5$ (bei **3** im Mittel 3.09 Å, was 0.2–0.4 Å kürzer ist als in den Ringen $Re_3 - Re_5$).

Die Positionen der Hydridliganden, die aus Differenz-Fourier-Karten ermittelt wurden, sind in Einklang mit den Re-Re-Abständen (fünf lange, H-verbrückte Re-Re-Bindungen und eine kürzere, nichtverbrückte), der lokalen räumlichen Anordnung der Carbonylliganden und Rechnungen zum Potentialverlauf zwischen Atomen.^[18] Diese Befunde deuten sämtlich stark darauf hin, daß alle Re-H-Vektoren in das Innere des Metallringes gerichtet sind. Eine ähnliche Situation haben wir bereits für die fünfkernigen Cluster $[Re_5(\mu\text{-H})_{5-n}(CO)_{20}]^{n-}$ ($n = 0, 1$)^[1] und für zwei der $Re(\mu\text{-H})Re$ -Wechselwirkungen in $[Re_4(\mu\text{-H})_4(CO)_{16}]^{[4]}$ beschrieben. Als diese Konstellation zum ersten Mal beobachtet wurde,^[4] schien sie sehr außergewöhnlich; mittlerweile wurde sie jedoch bei vier cyclischen Rhodiumclustern mit unterschiedlicher Zahl der Kerne und Konformation gefunden. Sie ist wahrscheinlich eine Folge der sterischen Erfordernisse, die die weniger sperrigen Liganden – die Hydridliganden – dazu zwingen, innerhalb des „leeren“ Metallringes zu liegen.

Die Protonierung von **3**, die das schwer faßbare neutrale $[(ReH(CO)_4)_6]$ -Derivat liefern sollte, führte zu Bildung eines weißen Niederschlags, dessen sehr schlechte Löslichkeit bislang eine Analyse durch Einkristall-Röntgenbeugung verhindert hat.

Prinzipiell könnte die Wechselwirkung von zwei difunktionellen Reaktanten wie **1** und **2** nicht nur zu einer Cyclisierung führen, sondern auch zu einer Polykondensation, was einen neuen Weg zu kettenförmigen Clustern eröffnen würde. Dies wäre eine Alternative zu der vor kurzem beschriebenen anionischen Oligomerisation von **1**.^[7] Die Wahrscheinlichkeit dieses zweiten Reaktionsweges sollte mit der Kettenlänge des anionischen Hydrid-Reaktanten steigen, die einen Ringschluß zunehmend erschweren würde. Dies könnte der Grund dafür sein, daß die zu **3** führende Cycloaddition weniger selektiv ist als die zum Re_5 -Ring führende Reaktion.^[19]

Experimentelles

$[Re_2(\mu\text{-H})_2(CO)_8]$ (60 mg, 0.10 mmol) wurde bei 273 K zu einer Lösung von $[NEt_4][Re_2H_2(\mu\text{-H})(CO)_8]$ (73 mg, 0.10 mmol) in THF gegeben. Die Lösung wurde stehengelassen, bis sie sich auf Raumtemperatur erwärmt hatte, und zur Trockne eingeengt. Wie eine NMR-Analyse ergab, bestand der Rückstand aus fast reinem (ca. 90%) $[NEt_4]_2$. Es wurde mit Diethylether extrahiert, und Einengen des Extrakts lieferte einen gelben Niederschlag, der bei 253 K aus CH_2Cl_2/n -Hexan umkristallisiert wurde. IR (THF): $\tilde{\nu} = 2092\text{w}, 2070\text{w}, 2016\text{s}, 2001\text{sh}, 1970\text{ms}, 1932\text{m cm}^{-1}$ ($C=O$); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[D_8]\text{THF}$, 183 K): $\delta = 3.29$ (*q*, 8 H, CH_2), 1.71 (*t*, 12 H, CH_3), –5.79 (*s*, 2 H), –15.89 (*s*, 2 H), –17.56 (*s*, 1 H).

Eine Lösung von $[\text{NEt}_4]_2$ (40 mg, 0.030 mmol) in THF wurde bei 273 K mit einem Äquivalent $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{thf})_2]$ versetzt. Die Lösung wurde stehengelassen, bis sie sich auf Raumtemperatur erwärmt hatte, und zur Trockne eingeengt; der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 gelöst. Wie IR- und NMR-Spektren zeigten, hatte sich ein komplexes Gemisch gebildet, das neben dem Anion **3** mehrere nichtidentifizierte Spezies enthielt. Kristalle von $[\text{NEt}_4]\mathbf{3}$ wurden durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine Lösung in CH_2Cl_2 erhalten. Spektroskopische Daten des Anions **3** (isolierte Kristalle): IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2119\text{vw}, 2100\text{mw}, 2089\text{w}, 2053\text{w}, 2031\text{s}, 2002\text{ms}, 1952\text{ms}, 1889\text{mw } \text{cm}^{-1}$ ($=\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 193 K): $\delta = -15.42$. Die Reaktion wurde mehrmals direkt in CD_2Cl_2 in einem NMR-Röhrchen bei 193 K wiederholt. In allen Fällen war das Signal von **3** das intensivste, doch gab es auch zahlreiche weitere, nicht zugeordnete Signale.

Eingegangen am 20. Juli 1999 [Z13753]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3486–3488

Stichwörter: Carbonylkomplexe • Clusterverbindungen • Hydride • Isolobalbeziehung • Rhenium

- [1] M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, P. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2201; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2128.
- [2] L. Carlucci, G. D'Alfonso, D. M. Proserpio, *Organometallics* **1999**, *18*, 2091.
- [3] a) R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789; b) L. M. Venanzi, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *43*, 251; c) siehe auch: M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, G. Ciani, M. Moret, A. Sironi, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *259*, 291, zit. Lit.
- [4] N. Masciocchi, A. Sironi, G. D'Alfonso, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9395.
- [5] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
- [6] M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, P. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi, *Organometallics* **1997**, *16*, 4129.
- [7] M. Bergamo, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, P. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2971.
- [8] T. Beringhelli, G. D'Alfonso, L. Ghidorsi, G. Ciani, A. Sironi, H. Molinari, *Organometallics* **1987**, *6*, 1365.
- [9] Kristallstrukturdaten von **3**: $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{NO}_{24}\text{Re}_6$, $M_r = 1924.73$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 12.962(3)$, $b = 13.003(3)$, $c = 14.044(3)$ Å, $\alpha = 86.12(1)$, $\beta = 78.81(1)$, $\gamma = 84.08(1)$ °, $V = 2306.9(9)$ Å³ (Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung auf der Basis der Beugungswinkel von zentrierten Reflexen mit $5 < \theta < 20$ °), $Z = 2$, $T = 298$ K, graphitmonochromatisierte Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\rho_{\text{ber.}} = 2.771 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1732$, orangefarbener Kristall $0.26 \times 0.24 \times 0.14$ mm, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 15.760 \text{ mm}^{-1}$, Absorptionskorrektur mit SADABS, relative Transmission 0.39–1.00, SMART-Diffraktometer, ω -Scan, Bildweite 0.3°, maximale Zeit pro Bild 15 s, $\theta = 2.1\text{--}28.3$ °, $-17 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-18 \leq l \leq 18$, 26009 Reflexe, davon 10293 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.0448$), kein Zerfall des Kristalls, Lösung durch Direkte Methoden (SIR96)^[10] und anschließende Fourier-Synthesen, Volle-Matrix-kleine-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F_o^2 (SHELX97),^[11] Wasserstoffatome mit einem Reitermodell verfeinert, Daten/Parameter = 10293/569, GOF(F^2) = 0.807, $R_1 = 0.0485$ und $wR2 = 0.0603$ für alle Daten, $R1 = 0.0304$ und $wR2 = 0.0587$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Wichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0189P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, max./min. Restelektronendichte 1.62/−1.67 e Å^{−3}. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-131475“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [11] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Programm zur Strukturverfeinerung*, 1997.
- [12] a) R. Hesse, L. Nilson, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 825; b) H. Dietrich, W. Storck, G. Manecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**,

- 1036; c) N. R. Kunchur, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1623; d) T. A. Wark, D. W. Stephan, *Organometallics* **1989**, *8*, 2836; e) K. Schulbert, R. Mattes, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 770.
- [13] R. D. Ernst, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2098.
- [14] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354.
- [15] R. Kahn, R. Fourme, D. Andre, M. Renaud, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 131.
- [16] J. Steidel, J. Pickardt, R. Steudel, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1554.
- [17] C. A. G. Haasnoot, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 882.
- [18] A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2509.
- [19] In Übereinstimmung damit liefern die NMR-Daten der Reaktionsgemische Hinweise auf das Vorliegen von „linearen“ Ketten in Lösung. Tatsächlich beobachtet man zwei breite Signalgruppen bei ungefähr $\delta = -6$ und -16 , den typischen Werten für terminale und verbrückende austauschende Hydridgruppen bei allen bisher charakterisierten kettenförmigen Clustern $\text{X}[\text{HRe}(\text{CO})_4]^-$.

Neuartige ternäre Alkalimetallsilberacetylide $\text{M}^{\text{I}}\text{AgC}_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$)**

Winfried Kockelmann und Uwe Ruschewitz*

Vor kurzem konnten wir zeigen, daß durch Umsetzung von Na_2C_2 mit Palladium oder Platin bei Temperaturen um 350 °C in einer Inertgasatmosphäre Na_2PdC_2 und Na_2PtC_2 hergestellt werden können.^[1] Diese Verbindungen sind die ersten ternären Alkalimetallübergangsmetallacetyleide. Ihre Kristallstrukturen sind durch $\text{M}[\text{C}_2]_{2/3}$ -Ketten ($\text{M} = \text{Pd, Pt}$) charakterisiert, die von den Natriumionen separiert werden. In der Zwischenzeit konnten wir diese Synthese auf die analogen Kalium-, Rubidium- und Caesiumverbindungen ausdehnen,^[2] aber Versuche, ternäre Acetylide von anderen Übergangsmetallen durch diese Synthese herzustellen, blieben bislang erfolglos. 1963 wurde eine Synthese beschrieben, bei der das ternäre Silberacetylid KAgC_2 erhalten wurde.^[3] Dessen Kristallstruktur wurde zwar nicht bestimmt, aber Elementaranalysen und IR-Untersuchungen bestätigten seine Existenz. Da hochexplosives Ag_2C_2 in der Synthese als Ausgangsverbindung eingesetzt wurde [Gl. (1)], haben wir versucht, einen neuen Syntheseweg zu finden, bei dem dieses Edukt umgangen wird.



[*] Dr. U. Ruschewitz

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen
Fax: (+49) 241-8888288
E-mail: uwe.ruschewitz@ac.rwth-aachen.de

Dr. W. Kockelmann^[+]
Mineralogisch-petrologisches Institut der Universität
D-53115 Bonn

[+] Derzeitige Adresse:

ISIS, Rutherford Appleton Laboratory
Chilton, OX110QX (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Dr. Krista Kneip für die Raman-Spektren, Dr. Gregory A. Landrum für die LMTO-Rechnungen und Ulrich Cremer für die Hilfe bei den Synthesen.