

Walter Hieber, Werner Opavsky und Wolfgang Rohm

Über Derivate von Carbonylhalogeniden des Rheniums und Technetiums mit Organochalkogeniden und hydrierten heterocyclischen Fünfringverbindungen¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 17. Januar 1968)

Durch Umsetzung von Rhenumpentacarbonylhalogeniden $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ mit Diphenyl- bzw. Dialkylchalkogeniden ER_2 ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_4\text{H}_9$) entstehen disubstituierte einkernige oder monosubstituierte zweikernige Verbindungen: $\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{X}$ (**1**) mit der Punktgruppe C_s bzw. $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{LX}]_2$ (**2**) mit C_{2h} ($\text{L} = \text{ER}_2$). Letztere (**2**) reagieren mit Tetrahydrofuran, -thiophen und -pyrrol (L') unter Verdrängung des Chalkogenliganden zu Verbindungen des gleichen Typs **2** oder unter Spaltung der Brücke zu Verbindungen des Typs **1**. Entsprechende Reaktionen mit Technetiumcarbonylchlorid wurden festgestellt. — Mit Pyrrolidin (L') wurde der erste ionogene Komplex des Rheniums, $[(\text{CO})_3\text{ReL}'_3]\text{J}$, mit C_{3v} -Symmetrie erhalten. Die IR-Spektren und Strukturen der Verbindungen werden diskutiert.

In letzter Zeit wurde mehrfach über Umsetzungen von Metallcarbonylen mit schwefelorganischen Liganden berichtet, so besonders von Mangan²⁾, Eisen³⁾ und Rhenium⁴⁾. Schon früher wurden auch Reaktionen von Tellurorganylanen⁵⁾ mit Carbonylverbindungen des Mangans, Eisens und Kobalts beschrieben; ferner sind inzwischen solche Verbindungen des Rutheniums bekannt geworden⁶⁾. So war es von Interesse, die Eigenschaften dieser Ligandenklasse besonders hinsichtlich der Substitutionsreaktionen systematisch zu untersuchen; hierzu wurden zunächst die Rhenumpentacarbonylhalogenide herangezogen.

¹⁾ 157. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 156. Mitteil.: W. Hieber, V. Frey und P. John, Chem. Ber. 100, 1961 (1967).

²⁾ W. Hieber und M. Gscheidmeier, Chem. Ber. 99, 2312 (1966).

³⁾ M. Gscheidmeier, Dissertat., Techn. Hochschule München 1966.

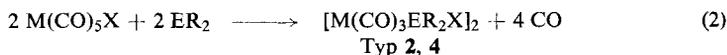
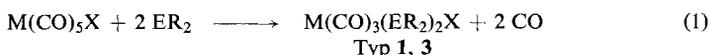
⁴⁾ A. G. Osborne und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] 1966, 1143; W. Hieber, W. Rohm und W. Opavsky, Chem. Ber. 101, (1968), in Vorbereitung.

⁵⁾ W. Hieber und Th. Kruck, Chem. Ber. 95, 2027 (1962).

⁶⁾ W. Hieber und P. John, Chem. Ber. 101, (1968), in Vorbereitung; J. V. Kingston, J. W. S. Jamieson und G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. 29, 133 (1967).

1. Reaktionen mit Diorganylchalkogeniden

Bei der Umsetzung von Rhenium- und Technetiumcarbonylhalogeniden mit Diphenyl- und Dialkyl(äthyl bzw. n-butyl)-sulfid, -selenid und -tellurid entstehen ein- oder zweikernige Verbindungen gemäß (1) und (2):



M		E	R	X
1	Re einkernig	1	S C ₂ H ₅	a Cl
2	Re zweikernig	2	Se C ₂ H ₅	b Br
3	Tc einkernig	3	Te n-C ₄ H ₉	c J
4	Tc zweikernig	4	S C ₆ H ₅	
		5	Se C ₆ H ₅	
		6	Te C ₆ H ₅	

Bei der Reaktion von Rheniumpentacarbonylchlorid mit *Diäthylsulfid* entstehen beide Verbindungstypen 1 und 2 nebeneinander (Tab. 1), doch erhält man den zweikernigen Komplex 2–1 a nur in geringer Menge, und es gelang nicht, ihn vollkommen vom einkernigen 1–1 a zu trennen. Aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ bildet sich neben der einkernigen Verbindung 1–1 b die zweikernige 2–1 b nur in IR-spektroskopisch identifizierten Spuren. Hingegen erhält man bei der Reaktion des *Diäthylselenids* mit dem Carbonylchlorid nur die zweikernige Verbindung 2–2a, Carbonyl-bromid und -jodid jedoch reagieren gemäß (1) zu 1–2b und c. Während *Mangan-carbonylchlorid*⁵⁾ mit *Di-n-butyltellurid* keine Reaktion eingeht, sondern sich quantitativ zum zweikernigen Tetracarbonylchlorid $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Cl}]_2$ dimerisiert, wurden bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit $\text{Te}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$ zwei verschiedene kristalline Fraktionen erhalten, die jeweils Disubstitutionsprodukten 1 entsprechen. Die eine (1–3a) wurde als *cis*-Verbindung (bezogen auf die Stellung der Liganden) identifiziert, die zweite ist vermutlich ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomeren (1–3, s. IR-Spektren und Strukturfragen).

Wie bei den anderen *Alkylchalkogeniden* verlaufen auch die Umsetzungen mit *Di-n-butyltellurid* infolge der schwachen Acceptoreigenschaften dieses Liganden auch bei Rhenium nur langsam und nicht quantitativ. Die Reaktionsprodukte des *Carbonylbromids* und -*jodids* 1–3b,c wurden bisher in sehr geringer Ausbeute erhalten und nur IR-spektroskopisch identifiziert. Es handelt sich bei diesen beiden Verbindungen wahrscheinlich um die *trans*-Isomeren.

Demgegenüber verlaufen die Reaktionen der Rheniumcarbonylhalogenide mit den *Arylchalkogeniden* leicht und nahezu quantitativ. Mit *Diphenyltellurid* führen sie, wie bei den entsprechenden Umsetzungen der Manganverbindungen⁵⁾, zu den Disubstitutionsprodukten 1–6a,b,c, während mit *Diphenylsulfid* und -*selenid* nur die monosubstituierten verbrückten Komplexe 2–4a,b bzw. 2–5a,b,c erhalten werden.

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ reagiert unter den verwendeten Bedingungen nicht mit Diphenylsulfid. Die Tab. 1 gibt einen Überblick über die von der Art des Liganden wie des Halogens abhängenden Reaktionsweisen nach (1) oder (2).

Tab. 1. Reaktionsweisen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ mit Organylchalkogeniden gemäß (1) oder (2)

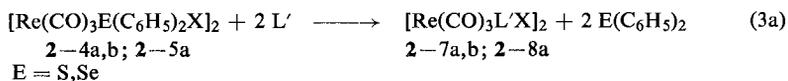
Ligand	Halogen X	R = Alkyl (C_2H_5 , n- C_4H_9)	R = Aryl (C_6H_5)
SR_2	Cl	1-1a und 2-1a	2-4a
	Br	1-1b (und 2-1b)	2-4b
	J	1-1c	—
SeR_2	Cl	2-2a	2-5a
	Br	1-2b	2-5b
	J	1-2c	2-5c
TeR_2	Cl	1-3a	1-6a
	Br	(1-3b)	1-6b
	J	(1-3c)	1-6c

Die Reaktionen des *Technetiumcarbonylchlorids* verlaufen im gleichen Sinne. So wurden mit Diphenylsulfid und -selenid entsprechend (2) die Komplexe $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ (4-4a) bzw. $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ (4-5a) dargestellt.

2. Reaktionen der zweikernigen Verbindungen mit hydrierten heterocyclischen Fünfringverbindungen

Untersuchungen von *Ahrland, Chatt* und *Davies*⁷⁾ über die relative Affinität zwischen Übergangsmetall-Ionen und (Donor)atomen der Liganden führten zu dem Ergebnis, daß bei den Organochalkogeniden diejenigen Liganden, welche die schwereren Homologen S, Se, Te enthalten, auf Grund der möglichen Anteile von „Dativ- π -Bindungen“ ($d\pi-p\pi$ und $d\pi-d\pi$) stärker an das Zentralmetall gebunden werden sollten als die entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen. Für die Bindungsstärke sollte speziell gelten: $\text{R}_2\text{S} > \text{R}_2\text{O}$.

Deshalb war es um so überraschender, daß *Tetrahydrofuran* (THF), das mit den Rheniumcarbonylhalogeniden selbst nicht reagiert, aus den zweikernigen Verbindungen 2-4a,b und 2-5a das Diphenylchalkogenid schon beim Umkristallisieren verdrängt und gemäß (3a) dessen Stelle im Komplex einnimmt:

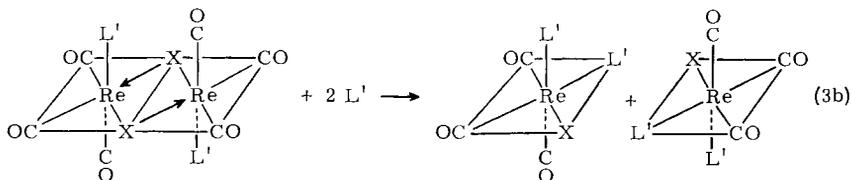


	L'	X
7	Tetrahydrofuran	a Cl
8	Tetrahydrothiophen	b Br
9	Pyrrolidin	

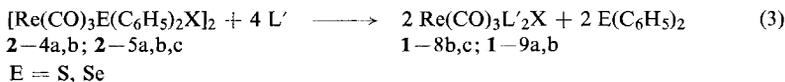
⁷⁾ S. *Ahrland, J. Chatt* und *N. R. Davies*, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **12**, 265 (1958); s. auch *S. E. Livingstone*, ebenda **19**, 386 (1965).

Die Reaktion ist abhängig vom Halogen X und vom Chalkogen E; sie tritt bei den mit Diphenyl-sulfid substituierten Verbindungen 2–4 beim Chlorid und Bromid ein, bei den selenid-haltigen Halogeniden 2–5 nur beim Chlorid. Bromid und Jodid reagieren nicht mit THF. Diese Abhängigkeit und die unerwartet leicht erfolgende Verdrängung des Schwefel bzw. Selen enthaltenden Liganden durch den cyclischen Äther THF veranlaßte die Untersuchung der Reaktionen der verbrückten Verbindungen 2–4a,b und 2–5a,b,c gegenüber den anderen perhydrierten heterocyclischen Fünfringen *Tetrahydrothiophen* (THT) und *Pyrrrolidin*, um die Abhängigkeit der Reaktion von der Art des Donoratoms festzustellen.

Tetrahydrofuran ist danach lediglich befähigt, das Chalkogenid zu verdrängen, jedoch nicht die Halogenbrücken zu sprengen⁸⁾. Während die gegenüber Sauerstoff größere nucleophile Kraft des Schwefels im *Tetrahydrothiophen* noch nicht ausreicht, *Chlorbrücken* anzugreifen – dieser Ligand reagiert hier analog THF nach Gl. (3a) zu 2–8a –, vermag THT *Brom-* und *Jodbrücken* in einem weiteren Reaktionsschritt gemäß Gl. (3b) zu öffnen und die dadurch freiwerdenden Koordinationslücken in *cis*-Stellung zum Liganden zu besetzen, wodurch die monomeren, zweifach substituierten Verbindungen 1–8b und c entstehen:



Aus (3a) und (3b) ergibt sich somit die Gesamtreaktion (3):



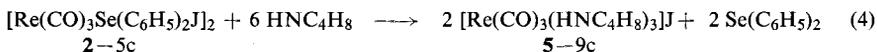
	L'	X
8	Tetrahydrothiophen	a Cl
9	Pyrrrolidin	b Br
		c J

Die Stabilität der Halogen-Rhenium-Brückenbindung gegenüber einem nucleophilen Angriff wird also erwartungsgemäß in der Reihe vom stark elektronegativen, wenig polarisierbaren Chlorid zum weniger elektronegativen, aber stark polarisierbaren Jodid geringer, d. h. sie ist in der gleichen Reihenfolge wie bei normalen nucleophilen Substitutionsreaktionen abgestuft.

Mit diesem Ergebnis läßt sich in gleicher Weise (vgl. Tab. 1) das Auftreten der zweikernigen Substitutionsverbindungen $[\text{Re(CO)}_3\text{S(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ (2–1a) neben $\text{Re(CO)}_3\text{(S(C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{Cl}$ (1–1a) sowie $[\text{Re(CO)}_3\text{S(C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}]_2$ (2–1b) nur in Spuren neben $\text{Re(CO)}_3\text{(S(C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{Br}$ (1–1b) begründen; der Komplex $[\text{Re(CO)}_3\text{Se(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ (2–2a) entsteht sogar als alleiniges Reaktionsprodukt.

⁸⁾ M. I. Bruce und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] A 1967, 1238.

Durch den gegenüber Sauerstoff und Schwefel stärker basischen Stickstoff im Pyrrolidin wird auch die Chlorbrücke geöffnet und wie bei der Bromverbindung 1–9b ein Komplex 1–9a gemäß (3) erhalten. Eine entsprechende Jodverbindung 1–9c konnte indessen bei der Reaktion von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}]_2$ (2–5c) mit Pyrrolidin nicht isoliert werden. Hierbei wird gemäß (4)



das Jod durch ein weiteres Molekül Pyrrolidin unter Bildung eines Tricarbonylrhenium-Kations vom Typ 5–9c abgedrängt. Mit Natriumtetraphenylborat läßt sich das entsprechende Komplexsalz 5–9d fällen. Beide Verbindungen zeigen in Aceton elektrische Leitfähigkeit.



Vom Mangan ist eine große Zahl kationischer Komplexe des Typs $[\text{Mn}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n]^+$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) bekannt⁹⁾. Vom Rhenium wurden bisher neben dem homogenen Kation $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ ¹⁰⁾ heterogene kationische Komplexe lediglich vom Typ $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{L}_2]^+$ dargestellt¹¹⁾. Mit dem Kation 5–9 wurde somit die erste Rheniumverbindung des Typs $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_3]^+$ mit C_{3v} -Symmetrie erhalten (s. IR-Spektren und Strukturfragen).

Die Reaktionsweisen der mit Diphenylsulfid und -selenid substituierten Verbindungen mit THF, THT und Pyrrolidin nach (3a), (3) bzw. (4) sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Reaktionen mit hydrierten Fünfringverbindungen (in Klammern die betreffende Gleichung)

Ausgangsverbindung	THF	THT	Pyrrolidin
2–4a $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$	(3 a) 2–7 a	(3 a) 2–8 a	(3) 1–9 a
2–4b $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}]_2$	(3 a) 2–7 b	—	—
2–5a $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$	(3 a) 2–7 a	—	—
2–5b $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}]_2$	keine Rkt.	(3) 1–8 b	(3) 1–9 b
2–5c $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}]_2$	keine Rkt.	(3) 1–8 c	(4) 5–9 c

Entsprechend wurden aus den *Technetiumverbindungen* $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ (4–4a) und $[\text{Tc}(\text{CO})_3\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ (4–5a) mit Tetrahydrothiophen und Pyrrolidin die Komplexe $[\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{SC}_4\text{H}_8)\text{Cl}]_2$ (4–8a) bzw. $\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{HNC}_4\text{H}_8)_2\text{Cl}$ (3–9a) erhalten.

⁹⁾ S. z. B. W. Hieber und W. Schropp jr., Z. Naturforsch. **15b**, 271 (1960); Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber. **96**, 3028 (1963); E. O. Fischer und K. Öfele, Angew. Chem. **73**, 581 (1961); A. G. Osborne und M. H. B. Stiddard, J. chem. Soc. [London] **1965**, 78, sowie neuerdings H. Behrens, E. Ruyter und H. Wakamatsu, Z. anorg. allg. Chem. **349**, 241 (1967).

¹⁰⁾ W. Hieber und Th. Kruck, Z. Naturforsch. **16b**, 709 (1961).

¹¹⁾ W. Hieber und L. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 214 (1956).

Auch Triphenylphosphin, Pyridin und *p*-Toluidin (L') reagieren entsprechend Gl. (3) zu den bereits auf anderem Wege^{11,12)} dargestellten zweifach substituierten Tri-carbonylhalogeniden. Die Verbindungen wurden durch IR-Spektren und Schmelzpunkt identifiziert. Hingegen treten mit Dioxan und Triphenylamin keine Umsetzungen ein.

3. Einige Eigenschaften der dargestellten Komplexe

Sämtliche Verbindungen sind farblos bis schwach gelb. Es liegen oktaedrisch koordinierte, *diamagnetische Durchdringungskomplexe* mit edelgasähnlicher Elektronenhülle (d^2sp^3) vor. Mit Ausnahme des Salzes $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{HNC}_4\text{H}_8)_3]\text{J}$ (5–9c) zeigen sie erwartungsgemäß typisch *hydrophobe Eigenschaften* und besitzen keine Leitfähigkeit.

Bemerkenswert sind die für Rheniumverbindungen ungewöhnlich niedrigen *Schmelzpunkte* der mit *Alkyl*-chalkogeniden zweifach substituierten Komplexe **1**, die z. T. nur beim Arbeiten bei -30° kristallin erhalten werden und schon etwa bei Raumtemperatur schmelzen. Dagegen liegen die Schmelzpunkte der monosubstituierten zweikernigen Verbindungen **2** wesentlich höher. Außer der Lage der νCO -Banden im IR-Spektrum läßt somit auch der Schmp. 115° darauf schließen, daß es sich bei der neben $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{Cl}$ (**1–1a**) in geringer Menge isolierten Substanz um die monosubstituierte zweikernige Verbindung $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ (**2–1a**) handelt. Derselbe Gang der Schmelzpunkte ist außerdem bei den drei mit Tetrahydrothiophen substituierten Halogeniden zu beobachten, wie Tab. 3 zeigt.

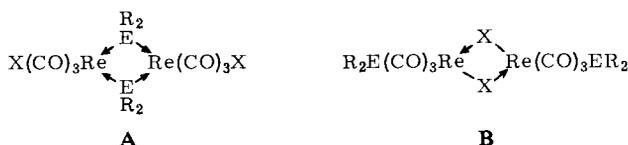
Tab. 3. Schmelzpunkte einiger Komplexe (unkorrigiert)

Verbindung	Ligand L			
	$\text{Te}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$	$\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	THT
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{LCl}]_2$	—	2–2a 102°	2–1a $\sim 115^\circ$	2–8a 158°
$\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Cl}$	1–3a $\sim 20^\circ$	—	1–1a $\sim 23^\circ$	—
$\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Br}$	—	1–2b 18°	1–1b 46°	1–8b 68°
$\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{J}$	—	1–2c 41°	1–1c 56°	1–8c 121°

Die z. T. außerordentlich tief liegenden Schmelzpunkte sind wohl durch die *sehr niedrige Symmetrie* der in *cis*-Stellung stehenden Liganden mit je zwei freien Alkylgruppen zu deuten.

4. IR-Spektren und Strukturfragen (gemeinsam mit *W. Beck*)

Für die Verbindungen der Formel $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{ER}_2\text{X}]_2$ kommen grundsätzlich die *Strukturen A* und *B* in Betracht:



12) *E. W. Abel* und *G. Wilkinson*, J. chem. Soc. [London] **1959**, 1501.

Eine eindeutige Entscheidung über die *Stellung des Halogens* ist durch das IR-Spektrum nicht möglich, da die Rhenium-Halogen-Valenzschwingungen in monomeren und halogenverbrückten Rheniumcarbonylhalogeniden im gleichen Frequenzbereich liegen (280–295/cm, vgl. Tab. 4). Eine Struktur mit Chalkogenbrücken (A) erscheint indessen unwahrscheinlich, zumal auch die oben beschriebenen Tetrahydrofuran-Verbindungen die $\nu(\text{Re}-\text{Cl})$ -Schwingungen bei gleichen Wellenzahlen wie die übrigen Komplexe zeigen. Verbindungen mit THF-Brücken sind bisher nicht bekannt. Das eindeutig halogenverbrückte $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{Cl}]_2$ reagiert zudem mit $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ schon bei 55° in äthanolischer Lösung zu einem zweikernigen Komplex, der mit dem aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ erhaltenen 2–4a identisch ist. Wenngleich Umlagerung nicht völlig ausgeschlossen werden kann, spricht doch auch diese Reaktion für eine halogenverbrückte Struktur (B), wie bereits in Gl. (3b) formuliert.

Alle untersuchten zweikernigen Komplexe sowie $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{Cl}]_2$ weisen bei 285 und 235/cm intensive Absorptionen auf, die den $\text{Re}-\text{Cl}$ -Schwingungen zugewiesen werden. Diese Zuordnung wird durch das IR-Spektrum der Bromverbindung 2–4b gestützt. Für diesen Komplex werden bei den angegebenen Wellenzahlen keine Absorptionen beobachtet, hingegen treten zwei neue Banden bei 195 und 165/cm ($\text{Re}-\text{Br}$) auf, vgl. Tab. 4.

Tab. 4. $\nu(\text{Re}-\text{X})$ -Banden von verbrückten Rheniumcarbonyl-Verbindungen

Verbindung	$\nu(\text{Re}-\text{X})$ [cm ⁻¹]	
2–4 a $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$	283 ss	232 s
2–4 b $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}]_2$	195 ss	165 s
2–7 a $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OC}_4\text{H}_8)\text{Cl}]_2$	286 ss	236 s
$[\text{Re}(\text{CO})_4\text{Cl}]_2$	292 ss	240 s
$[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2^{13)}$ (Y = P, As)	285 ss	235 s
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}$ (unverbrückt!)	287 s	282 m

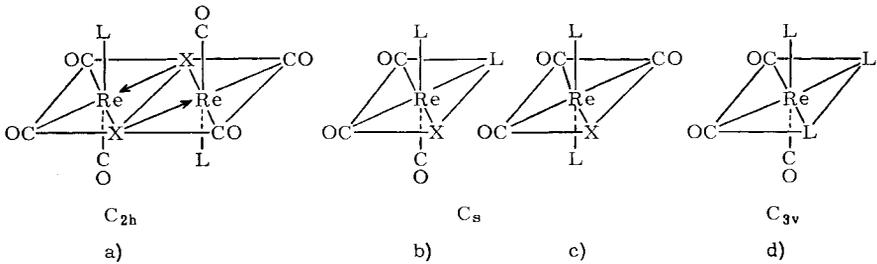
Für die zweikernigen Brückenverbindungen 2 ist eine Struktur mit *cis*- oder *trans*-Stellung der Liganden zu diskutieren. Ein Modell mit *cis*-Stellung (Punktgruppe C_{2v}) läßt fünf νCO -Valenzschwingungen ($2\text{A}_1 + 2\text{B}_1 + \text{B}_2$) erwarten, bei *trans*-Stellung (Punktgruppe C_{2h}) werden dagegen nur drei νCO -Banden ($\text{A}_u + 2\text{B}_u$) gefordert. Da die vorliegenden Verbindungen im IR-Spektrum tatsächlich nur drei νCO -Banden zeigen — bei einigen Verbindungen erscheint statt der beiden längerwelligen nur eine starke Bande mit zwei „Spitzen“ oder einer Schulter —, kann *trans*-Stellung der Liganden als gesichert angenommen werden (Abbild. 1a). Ein ähnliches Spektrum im Bereich der νCO -Valenzschwingungen zeigt der strukturanaloge Eisenkomplex $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$, für den ebenfalls eine Struktur der Punktgruppe C_{2h} angenommen wird¹⁴⁾.

Für die oktaedrisch konfigurierten disubstituierten Verbindungen $\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{X}$ (1) ist eine Aussage über die Stellung der Liganden allein auf Grund der Anzahl der

¹³⁾ W. Hieber, R. Kummer und W. Opavsky, unveröffentlicht.

¹⁴⁾ Privatmittel. von J. Grobe, Karlsruhe.

ν CO-Banden nicht möglich, da für alle drei Stellungsisomeren drei CO-Banden erwartet werden müssen. Bei allen dargestellten Komplexen (mit Ausnahme einiger Verbindungen mit Di-n-butyl-tellurid, s. u.) treten jedoch drei sehr starke Banden nahezu *gleicher Intensität* auf, die auf *cis*-Stellung sowohl der Liganden als auch der drei



Abbild. 1. Strukturmodelle der beschriebenen Rheniumcarbonylverbindungen

CO-Gruppen (Abbild. 1b) hinweisen (Punktgruppe C_s), wie Vergleiche mit entsprechend gebauten Komplexen des Mangans, $Mn(CO)_3(P(OR)_3)_2X^{15)}$ oder $Mn(CO)_3(PR_3)_2CO_2R^{16)}$, und Osmiums $[Os(CO)_3(PR_3)_2Cl]^+$ zeigen¹⁷⁾. Bei *trans*-Stellung von zwei Liganden sollte dagegen die kurzweilige ν CO-Bande nur schwach auftreten.

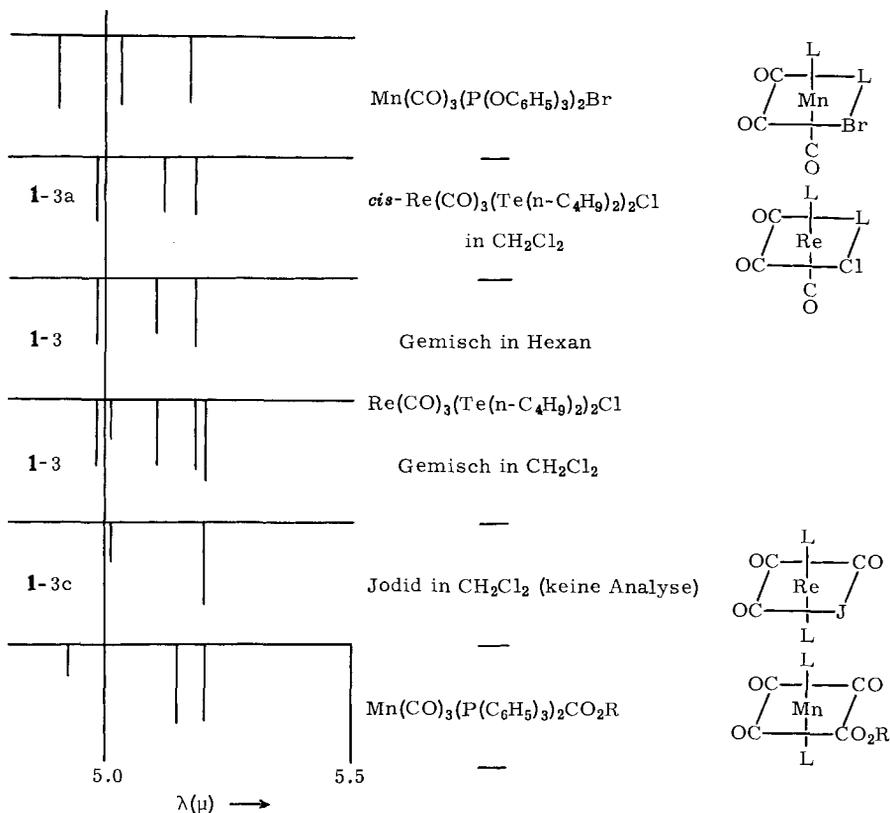
Auf Grund der Abstufung des *trans*-Effektes ($CO > ER_2 > \text{Halogen}$) kann ebenfalls leicht abgeleitet werden, daß bei den Disubstitutions-Verbindungen $Re(CO)_3(ER_2)_2X$ (1) die Substituenten ER_2 und X jeweils in *cis*-Stellung zueinander stehen sollten⁵⁾. Nimmt man ferner auf Grund der Ergebnisse der Tab. 2 an, daß zumindest bei der Bildung der Disubstitutionsprodukte nach (3) die monosubstituierten Verbindungen als Zwischenprodukte entstehen können, so scheint die Position des zweiten eintretenden Liganden in *cis*-Stellung zum bereits vorhandenen und zum Halogen gemäß Gl. (3b) und Abbild. 1b gesichert.

Bei den Komplexen mit Di-n-butyltellurid ist die kurzweilige ν CO-Bande der *Brom- und Jodverbindung* nur wenig intensiv und gegenüber der der *Chlorverbindung* nach längeren Wellen verschoben; dies deutet auf *trans*-Stellung der Liganden (Abbild. 1c), zumal auch die im allgemeinen schon nahe beieinanderliegenden starken Banden der geforderten Intensität $w-ss-ss$ hier nicht mehr aufgelöst werden konnten. Bei der Reaktion von $Re(CO)_5Cl$ wurde neben der *cis*-Verbindung 1-3a ein einheitlich kristallisiertes Produkt (1-3) erhalten, dessen Analyse ebenfalls der Zusammensetzung $Re(CO)_3(Te(n-C_4H_9)_2)_2Cl$ entspricht und dessen Spektrum in CH_2Cl_2 fünf Carbonylbanden bzw. Schultern zeigte. In Hexan waren nur drei ausgeprägte Absorptionen zu beobachten. Ein Vergleich (Abbild. 2) legt den Schluß nahe, daß es sich hierbei um ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomeren (Abbild. 1. b und c) handelt.

¹⁵⁾ R. J. Angelici, F. Basolo und A. J. Poe, Nature [London] **195**, 993 (1962).

¹⁶⁾ Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber. **97**, 1693 (1964).

¹⁷⁾ W. Hieber, V. Frey und P. John, Chem. Ber. **100**, 1961 (1967).



							Lösung in				
1-3a	2017	ss	1925	ss	1891	ss	CH ₂ Cl ₂				
1-3 Gemisch	2025	ss	1938	s	1896	ss	Hexan				
1-3 Gemisch	2020	ss	1991	s	1926	ss	1888	sh	1870	ss	CH ₂ Cl ₂
1-3c			1995	m			1867	s	CH ₂ Cl ₂		
1-3b			1994	w			1870	m	CH ₂ Cl ₂		

Abbild. 2. ν CO-Absorptionsbanden butyltellurid-substituierter Rheniumcarbonylhalogenide im Vergleich mit Mangankomplexen

Wie aus Tab. 5 ersichtlich, liegt in den zweikernigen Verbindungen **2** die kürzestwellige ν CO-Bande um ca. 4–5/cm, die längstwellige um ca. 15/cm gegenüber den entsprechenden einkernigen Komplexen **1** nach größeren Wellenzahlen verschoben. Dies diente zur Identifizierung der Verbindung **2**–**2b**, die in Spuren in **1**–**2b** enthalten ist.

Das Spektrum des Carbonylkations $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{HNC}_4\text{H}_8)_3]^+$ (**5**–**9**) zeigt eine mittelstarke Absorption bei 2021/cm und eine sehr intensive Bande bei 1898/cm, die nicht aufspaltet ($A_1 + E$). Dieses Spektrum entspricht damit genau den Erwartungen für eine Verbindung der Punktgruppe C_{3v} , d. h. *all-cis*-Stellung der jeweils

Tab. 5. ν CO-Banden substituierter Rheniumcarbonylhalogenide

Verbindung	ν CO [cm^{-1}]			Lösung in
1-1a	2029 ss	1931 ss	1899 ss	CH_2Cl_2
2-1a	2034 ss	1929 ss	1912 ss	CH_2Cl_2
1-1b	2034 ss	1934 ss	1900 ss	CH_2Cl_2
2-1b (in 1-1b)	2036 ss	1945 ss	1920 w	1901 ss Hexan
1-1c	2034 ss	1935 ss	1902 ss	CH_2Cl_2
2-2a	2028 ss	1925 ss	1909 ss	CH_2Cl_2
1-2b	2022 ss	1925 ss	1893 ss	CH_2Cl_2
1-2c	2025 ss	1931 ss	1899 ss	CH_2Cl_2
2-4a	2037 ss	1956 ss	1926 sh	CHCl_3
2-4b	2034 ss	1923 ss		CHCl_3
2-5a	2037 ss	1921 ss		CHCl_3
2-5b	2035 ss	1953 ss	1917 sh	CHCl_3
2-5c	2032 ss	1930 ss	1919 ss	CHCl_3
1-6a	2034 ss	1939 ss	1907 ss	CH_2Cl_2
1-6b	2030 ss	1943 ss	1907 ss	CH_2Cl_2
1-6c	2028 ss	1944 ss	1910 ss	CH_2Cl_2
2-7a	2034 ss	1924 ss		CHCl_3
2-7b	2034 ss	1957 sh	1925 ss	CHCl_3
2-8a	2033 s	1933 sh	1911 ss	CH_2Cl_2
1-8b	2027 ss	1929 ss	1898 ss	CH_2Cl_2
1-8c	2024 ss	1929 ss	1900 ss	CH_2Cl_2
1-9a	2017 s	1897 sh	1881 ss	CH_2Cl_2
1-9b	2017 s	1900 sh	1881 ss	CH_2Cl_2
5-9c	2021 m	1898 ss	—	CH_2Cl_2
5-9d				
4-4a	2053 ss	1943 ss		fest in KBr
4-5a	2037 ss	1927 ss		fest in KBr
4-8a	2083 ss	1926 sh	1906 ss	fest in KBr
3-9a	2025 s	1927 ss	1897 ss	fest in KBr

gleichen Liganden, wie sie in der VII. Nebengruppe bei Mangan von *Behrens*⁹⁾ schon erhalten wurde (Abbild. 1d). Bei den Verbindungen $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{HNC}_4\text{H}_8)_2\text{X}$ (1-9a,b) ist die Schwingung der Rasse A_1 ebenfalls relativ schwach ausgeprägt, jedoch ist die längerwellige starke Bande deutlich aufgespalten. Diese Komplexe zeigen ihrem Aufbau gemäß auch keine Leitfähigkeit (Tab. 6).

Tab. 6. Leitfähigkeit der pyrrolidin-substituierten Rheniumcarbonylhalogenide in Aceton

Komplex	χ $l \cdot \text{Mol}^{-1}$	κ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	μ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$
5-9c $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{HNC}_4\text{H}_8)_3]\text{J}$	3590	$1.07 \cdot 10^5$	33
5-9d $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{HNC}_4\text{H}_8)_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	3810	$4.59 \cdot 10^4$	83
1-9a $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{HNC}_4\text{H}_8)_2\text{Cl}$	610	$2.0 \cdot 10^6$	0.3

Der *Stiftung Volkswagenwerk*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Auch die verwendeten Lösungsmittel waren absolut und stickstoffgesättigt. Die Bestimmung des Rheniums und Technetiums erfolgte durch Röntgenfluoreszenzanalyse in Lösung¹⁸⁾.

1. Reaktionen von Rheniumcarbonylhalogeniden mit Diorganylchalkogeniden

Ca. 0,5 g $Re(CO)_5X$ ($X = Cl, Br, J$) werden mit einem Überschuß des Chalkogenids ER_2 in 20 ccm Äthanol je nach Reaktionsfähigkeit 3–12 Std. unter Rückfluß gekocht, die Lösung heiß durch eine G4-Fritte gesaugt und i. Vak. eingengt. Dabei fallen die Verbindungen des Typs **2** sowie die einkernigen Komplexe des Diphenyltellurs **1–6a,b,c** bereits kristallin aus. Sie werden abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert. Die übrigen disubstituierten Verbindungen bleiben nach dem restlosen Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. als Öle zurück. Die Komplexe **1–1b,c**, **1–2c** sowie in geringer Menge **1–3** (Gemisch) können nach mehrmaligem Abziehen mit Äthanol, Äther und Petroläther und Abschrecken der konzentrierten äthanolischen Lösung in flüssigem Stickstoff zur Kristallisation gebracht werden. Sie werden filtriert, mit wenig eiskaltem Äthanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. **1–1b** enthält Spuren von **2–1b**, die durch Umkristallisieren nicht entfernt werden können. Bei entsprechender Aufarbeitung des Ansatzes von $Re(CO)_5Cl$ mit Diäthylsulfid fällt aus der konzentrierten äthanolischen Lösung in geringer Menge eine kristalline Substanz vom Schmp. 115° an, die IR-spektroskopisch als zweikerniger Komplex **2–1a** identifiziert wurde, aber Spuren der einkernigen Verbindung **1–1a** enthält.

Die Mutterlaugen von **2–1a** und **1–3** (Gemisch) sowie die aufgearbeiteten Reaktionslösungen **1–2b** und **1–3b,c** werden mit Petroläther versetzt. Die tiefschmelzenden Komplexe **1–1a**, **1–2b** sowie **1–3a,b,c** kristallisieren alsdann nach mehrtägigem Kühlen bei -40° und gelegentlichem Schütteln. Sie werden in einer Tiefkühlfritte filtriert, mit gekühltem (-40°) Äthanol und Petroläther gewaschen und bei dieser Temperatur i. Hochvak. getrocknet. Das Produkt **1–1a** ist ebenfalls nicht analysenrein und enthält noch einen Anteil der zweikernigen Verbindung **2–1a**. Die einkernigen Komplexe lösen sich allgemein besser als die zweikernigen, Jodide besser als Chloride. Sie sind auch in Petroläther etwas löslich, nur unlöslich in Wasser (s. Tab. 7).

2. Umsetzungen der zweikernigen Verbindungen mit hydrierten Fünfringverbindungen

Ca. 0,2 g der Komplexe **2–4a,b** bzw. **2–5a,b,c** werden auf einer Fritte unter schwachem Erwärmen in einem Überschuß von Tetrahydrofuran, Tetrahydrothiophen bzw. Pyrrolidin gelöst und die filtrierte Lösung zur Beendigung der Reaktion einen Tag stehengelassen. Nach Einengen und Versetzen mit Äther kristallisieren die entsprechenden Komplexe **2–7a,b**, **2–8a**, **1–8b,c**, **1–9a,b** und **5–9c** analysenrein aus. Sie werden mit Äther gewaschen und getrocknet.

Zur Fällung des Komplexsalzes **5–9d** wird eine Lösung von **5–9c** in Aceton mit einer wäbr. Lösung von Natriumtetraphenylborat (Kalignost) im Überschuß versetzt, der zunächst feinflockige Niederschlag nach dem Durchkristallisieren abfiltriert und aus Aceton/Wasser umkristallisiert.

Die Komplexe des Technetiums werden unter Berücksichtigung der notwendigen Sicherheitsvorkehrungen in gleicher Weise dargestellt wie die entsprechenden Rheniumverbindungen.

¹⁸⁾ F. Lux, F. Ammentorp-Schmidt und W. Opavsky, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 171 (1965).

Tab. 7. Dargestellte substituierte Rhenium- und Technetium-carbonylhalogenide

Nr.	Verbindung	Mol.-Gew.	Schmp.	Re (Tc)		C		H		Ber.	Gef.
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.		
1-1a	Re(CO) ₃ (S(C ₂ H ₅) ₂) ₂ Cl (enthält 2-1a)	485.8	~23°	38.4 (47.1)	—	27.2 (21.2)	26.5	4.1 (2.5)	4.0		
1-1b	Re(CO) ₃ (S(C ₂ H ₅) ₂) ₂ Br	530.2	46°	35.1	35.4	24.9	24.7	3.7	3.7	15.1	14.8
1-1c	Re(CO) ₃ (S(C ₂ H ₅) ₂) ₂ J	577.2	56°	32.3	32.3	22.9	23.0	3.5	3.5		
2-2a	[Re(CO) ₃ Se(C ₂ H ₅) ₂ Cl] ₂	885.6	102°	42.1	42.3	18.9	19.0	2.3	2.3		
1-2b	Re(CO) ₃ (Se(C ₂ H ₅) ₂) ₂ Br	624.2	18°	29.9	—	21.1	20.9	3.2	3.2		
1-2c	Re(CO) ₃ (Se(C ₂ H ₅) ₂) ₂ J	671.2	41°	27.8	27.9	19.7	19.7	3.0	3.0		
1-3a	Re(CO) ₃ (Te(m-C ₄ H ₉) ₂ Cl)	789.0	~20°	23.6	23.9	29.0	29.5	4.6	3.7		
1-3	Gemisch	789.0				29.0	29.1	4.6	4.6		
2-4a	[Re(CO) ₃ (S(C ₆ H ₅) ₂ Cl) ₂]	983.4**	213°***	37.9	37.7	36.5	36.2	2.0	2.3		
2-4b	[Re(CO) ₃ (S(C ₆ H ₅) ₂ Br) ₂]	1072.2	213°***	34.7	34.7	33.6	33.7	1.9	1.9	14.9	14.6
2-5a	[Re(CO) ₃ (Se(C ₆ H ₅) ₂ Cl) ₂]	1077.1	219°***	34.6	34.2	33.5	33.7	1.9	2.0		
2-5b	[Re(CO) ₃ (Se(C ₆ H ₅) ₂ Br) ₂]	1166.5	229°***	31.9	31.3	30.8	31.2	1.7	1.8	13.2	12.8
2-5c	[Re(CO) ₃ (Se(C ₆ H ₅) ₂) ₂ J ₂]	1260.3	224°***	29.5	29.9	28.6	28.4	1.6	1.6		
1-6a	Re(CO) ₃ (Te(C ₆ H ₅) ₂ Cl)	869.0*	132°	21.4	21.6	37.3	37.1	2.3	2.4		
1-6b	Re(CO) ₃ (Te(C ₆ H ₅) ₂) ₂ Br	913.4	134°	20.4	—	35.5	35.6	2.2	2.2	8.8	8.6
1-6c	Re(CO) ₃ (Te(C ₆ H ₅) ₂) ₂ J	960.4	149°	19.4	19.3	33.7	33.6	2.1	2.2		
2-7a	[Re(CO) ₃ (OC ₄ H ₉)Cl] ₂	755.2	235°***	49.4	49.5	23.3	23.1	2.1	2.3		
2-7b	[Re(CO) ₃ (OC ₄ H ₉)Br] ₂	844.2	190°***	44.1	44.4	19.9	20.1	1.9	1.9	17.7	17.5
2-8a	[Re(CO) ₃ (SC ₄ H ₉)Cl] ₂	787.6	158°***	47.4	47.1	21.35	21.45	2.0	2.0		
1-8b	Re(CO) ₃ (SC ₄ H ₉) ₂ Br	526.2	68°	35.4	35.4	25.1	25.2	3.2	3.0		
1-8c	Re(CO) ₃ (SC ₄ H ₉) ₂ J	573.2	121°	32.5	32.4	23.1	23.5	2.8	2.9	N	
1-9a	Re(CO) ₃ (HNC ₄ H ₉) ₂ Cl	447.8	223°	41.6	—	29.4	29.5	4.0	4.0	6.3	6.3
1-9b	Re(CO) ₃ (HNC ₄ H ₉) ₂ Br	492.2	228°	37.9	38.0	26.9	26.9	3.7	3.7	5.7	6.1
5-9c	[Re(CO) ₃ (HNC ₄ H ₉) ₂ Cl] ₂	610.2	224°	30.5	30.1	29.5	29.4	4.4	4.3	6.9	7.2
5-9d	[Re(CO) ₃ (HNC ₄ H ₉) ₂ Br(C ₆ H ₅) ₂ Cl]	802.3		23.3	23.4	58.5	—	5.9	—	5.3	5.3
4-4a	[Tc(CO) ₃ (C ₆ H ₅) ₂ Cl] ₂	809.0	177°***	24.5	24.7						
4-5a	[Tc(CO) ₃ Se(C ₆ H ₅) ₂ Cl] ₂	903.0	193°***	21.9	22.6						
4-8a	[Tc(CO) ₃ (SC ₄ H ₉)Cl] ₂	613.0	152°	32.3	32.1						
3-9a	Tc(CO) ₃ (HNC ₄ H ₉) ₂ Cl	360.5	202°***	27.5	27.8						

*) Gef. kryoskop. in Benzol: 2-4a 1038, 1-6a 893.

**) Unter Zersetzung.

[14/68]