

Walter Hieber und Friedrich Stanner

## Substituierte Rheniumcarbonylchloride mit sauerstoffhaltigen Liganden<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München

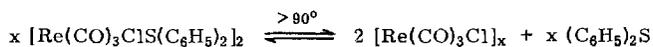
(Eingegangen am 28. April 1970)

Polymeres  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  ist selbst gegenüber sehr schwachen sauerstoffhaltigen Liganden äußerst reaktiv. So wurden mit aliphatischen Alkoholen ein- und zweikernige Verbindungen, z. B.  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}'_{\text{Al}}\text{Cl}$  ( $\text{L}'_{\text{Al}} = \text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ ) bzw.  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_{\text{Al}}(\text{Cl})_2]$  ( $\text{L}_{\text{Al}} = i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ), erhalten. Die Bindung erfolgt über  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Sauerstoff an das Metall. Komplexe des gleichen Typs entstehen auch mit Äthern, wie Diisopropyläther und Dioxan. Mit monofunktionellen Ketonen wurden vorwiegend Komplexe vom zweikernigen Typ  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_{\text{Ket}}(\text{Cl})_2]$  mit „ylid“-artiger Bindung der Liganden an das Metallatom gebildet. Lediglich mit Aceton wurde eine einkernige Verbindung  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Cl}$  isoliert. 1,2- und 1,3-Diketone fungieren im allgemeinen als zweizählige Liganden unter Ausbildung stabiler Fünf- bzw. Sechsring-Chelatkomplexe, die jedoch nicht Innerkomplexe sind, d. h. nur  $\text{Re}-\text{O}-\pi$ -Bindungen enthalten. — Die Struktur der Verbindungen wurde durch IR-Spektren, Massenspektren und Molgewichtsbestimmungen sichergestellt.

### Substituted Rheniumcarbonyl Chlorides with Ligands Containing Oxygen<sup>1)</sup>

Polymeric  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  is extremely reactive even toward very weak ligands containing oxygen. Thus monomeric and dimeric compounds have been obtained with aliphatic alcohols. The resulting complexes contain  $\text{sp}^3$ -hybridized oxygen-metal bonds. Compounds of the same type are also formed with ethers such as diisopropylether and dioxane. With monodentate ketones predominantly complexes of the dimeric type  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_{\text{Ket}}(\text{Cl})_2]$  have been obtained. Only with acetone has a monomeric compound  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Cl}$  been isolated. 1,2- and 1,3-diketones generally act as bidentate ligands yielding stable 5- or 6-membered ring complexes, which, however, are not innercomplexes, as they contain only  $\text{Re}-\text{O}-\pi$ -bonds. — The structure of the compounds has been elucidated by i. r. and mass spectra as well as by molecular weight measurements.

Vor einiger Zeit wurde über ein neuartiges, polymeres Chlorotricarbonylrhenium<sup>2)</sup> berichtet, das im Vakuum oberhalb  $90^\circ$  gemäß der umkehrbaren Reaktion



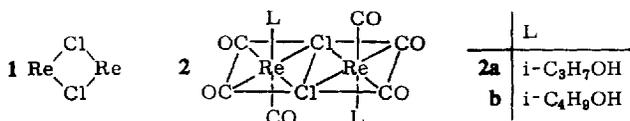
entsteht. Es ist außerordentlich reaktiv gegenüber Agentien, die ein Donoratom enthalten. Im folgenden werden speziell Reaktionen mit sauerstoffhaltigen Liganden untersucht.

<sup>1)</sup> 163. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 162. Mitteil.: P. John, Chem. Ber. 103, 2178 (1970).

<sup>2)</sup> W. Hieber und W. Rohm, Angew. Chem. 80, 621 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 627 (1968).

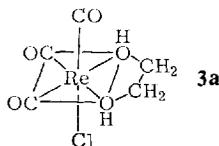
## 1. Derivate mit Alkoholen

Das polymere Chlorotricarbonyl löst sich bei längerem Erhitzen in höheren Alkoholen wie *Isopropylalkohol* und *Isobutylalkohol*. Bei Zugabe von Pentan erhält man die monosubstituierten Derivate **2a, b** in derben farblosen Kristallen. Im Massenspektrum der Verbindungen  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{LCl}]_2$  tritt ein sehr intensiver Peak bei  $m/e$  444 auf. Er entspricht dem „Brückenfragment“ **1** für mehrere möglichen Kombinationen der Isotope  $^{185}\text{Re}$ ,  $^{187}\text{Re}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ , woraus eine *zweikernige Struktur 2* mit Chlorbrücken gefolgert werden kann; die *trans*-Stellung der Liganden wird in Abschnitt 4 begründet.



Im Unterschied zu den Umsetzungen des Vanadinhexacarbonyls mit Alkoholen<sup>3)</sup> handelt es sich somit nicht um ionische Basenreaktionsprodukte, sondern um *echte Substitutionsverbindungen*.

Einen anderen Verlauf nimmt die Reaktion von *Äthylenglykol* mit dem Thermolyseprodukt  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$ . Der Ligand geht unter Aufspaltung der Halogenbrücken zwei koordinative Sauerstoff-Metall-Bindungen ein (**3a**).



Die *chelatarartige Bindung* des zweizähligen Liganden wird durch das Auftreten einer scharfen OH-Streckschwingung ( $\nu_{\text{OH}}$  3341/cm) bewiesen, die im Vergleich zum freien Liganden bei höherer Wellenzahl erscheint. Außerdem zeigt die monomere cyclische Tricarbonylverbindung eine bemerkenswerte thermische Stabilität und Beständigkeit.

Im Unterschied zu Reaktionen der Carbonylhalogenide von Mangan und Rhenium mit den stärker sauren S-Liganden wie Äthandithiol<sup>4)</sup> konnte bei diesem Komplex eine HCl-Abspaltung nicht festgestellt werden; es handelt sich um einen reinen  $\pi$ -Komplex.

## 2. Derivate mit Äthern

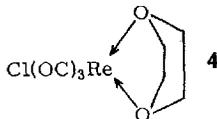
Eine Tetrahydrofuran-Verbindung des Typs **2** wurde schon früher<sup>5)</sup> durch Substitution von Diphenylsulfid im Rheniumkomplex  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$  durch den cyclischen Äther isoliert. Vorteilhafter werden solche Ätherderivate aus dem polymeren Carbonylchlorid dargestellt. Wie die einwertigen Alkohole reagiert auch *Diisopropyläther* mit  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  zu einem dimeren Komplex  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_{\text{Äth}}\text{Cl}]_2$

<sup>3)</sup> W. Hieber, E. Winter und E. Schubert, Chem. Ber. **95**, 3070 (1962), und dort zitierte Literatur.

<sup>4)</sup> W. Hieber und M. Gscheidmeier, Chem. Ber. **99**, 2312 (1966); W. Opavsky, Dissertation, Techn. Hochschule München 1967.

mit Chlorobrücken, entsprechend der Struktur **2**. Die Verbindung kristallisiert in farblosen, verfilzten Nadelchen, die sich an der Luft sehr schnell zersetzen. „Ätherartig“ gebundener ( $sp^3$ -hybridisierter) Sauerstoff als Donoratom wurde bereits mehrfach bei Carbonylderivaten der Chrom<sup>6</sup>- und Mangan<sup>2,7</sup>-Gruppe beobachtet.

Bei der Umsetzung von *Dioxan* mit  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  entsteht leicht eine hellgelbe, feinkristalline Verbindung **4**, in welcher der Ligand zweizählig in der „Wannenform“ wirkt:



Ein wannenförmiger Piperazin-Komplex wurde bereits beim Co<sup>8</sup>) aufgefunden.

### 3. Derivate mit Ketonen

#### a) Monoketone als Liganden

Beim Erhitzen von  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  mit *Aceton* entsteht zunächst eine klare, hellgelbe Lösung. Nach dem Eindunsten hinterbleiben hellgelbe Kristalle; nach Analyse und IR-Spektrum handelt es sich um einen *monomeren* Komplex  $\text{Cl}(\text{OC})_3\text{Re}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2$ . Der Sauerstoff-Donorligand ist hierbei „ylid“-artig wie bei den Rheniumverbindungen mit Pyridin-*N*-oxid, Triphenylphosphinoxid und entsprechenden zweizähligen Derivaten gebunden<sup>9)</sup>.

*Cyclohexanon* reagiert jedoch bei gleichen Bedingungen unter Bildung einer *zweikernigen* Verbindung der Struktur **2**. Im IR-Spektrum beobachtet man in THF eine Symmetrieänderung des Moleküls wohl infolge Anlagerung des Äthers, während in Methylenechlorid die Verbindung unverändert vorliegt. Auch *Acetophenon* und *Benzophenon* bilden erwartungsgemäß Komplexe dieser Struktur. Das IR-Spektrum der goldgelben, luftbeständigen Substanzen zeigt die erwartete Verschiebung der Keto-C=O-Schwingungsbande nach längeren Wellen (1638 bzw. 1622/cm) gegenüber dem freien Acetophenon bzw. Benzophenon (1681 bzw. 1672/cm), wie es die koordinative O—Re-Bindung erwarten läßt. Beim Sublimieren im Hochvakuum wird bei 80 bzw. 90° der Sauerstoffligand abgespalten.

Die Derivate mit Acetophenon und Benzophenon sind an der Luft wesentlich beständiger als die Acetonverbindung.

#### b) Diketone als Liganden

Die Reaktion von  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  mit dem zweizähligen Ketonliganden *Diacetyl* führt je nach den Reaktionsbedingungen zu verschiedenen Verbindungen. Läßt man *äquimolare Mengen* \*) der Komponenten in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei *Raumtemperatur* reagieren, so entsteht ein *zweikerniger* Komplex analog Struktur **2** mit nur *einzhlig* fungierenden

\*) Bezogen auf die Einheit  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ .

5) W. Hieber, W. Opavsky und W. Rohm, Chem. Ber. **101**, 2244 (1968).

6) W. Hieber, W. Abeck und H. K. Platzer, Z. anorg. allg. Chem. **280**, 241 (1955); W. Hieber, K. Rieger und K. Englert, ebenda **300**, 295, 304, 311 (1959).

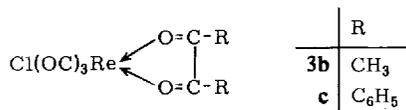
7) W. Hieber und F. Stanner, Chem. Ber. **102**, 2930 (1969).

8) W. Hieber und K. Kaiser, Z. anorg. allg. Chem. **358**, 271 (1968).

9) U. Sartorelli, F. Canziani und F. Zingales, Inorg. Chem. **5**, 2233 (1966).

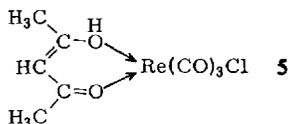
Diacetyl-Liganden, wie aus der Aufspaltung der IR-Frequenz der Ketogruppen und dem Massenspektrum (s. o.) hervorgeht. Die Verbindung kristallisiert in hellgelben, körnigen, sehr luftbeständigen Aggregaten, die sich erst oberhalb 70° zersetzen.

Erhitzt man hingegen  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  im *Überschuß* des Liganden längere Zeit auf 70–80°, so kann ein dottergelber, feinkristalliner, *einkerniger Chelatkomplex* der Struktur **3b** isoliert werden:



Eine einkernige Chelatverbindung derselben Struktur entsteht bei der Umsetzung von  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  in der Schmelze mit *Benzil* (**3c**). Die in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit zitronengelber Farbe gut lösliche Verbindung ist wie der erwähnte Diacetylkomplex an Luft stabil und spaltet bei 80° im Hochvakuum den Liganden wieder ab.

Besondere Beachtung verdient das Verhalten der *1,3-Diketone* gegenüber dem Polymeren  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$ , nachdem sich von diesen die bekannten klassischen Innerkomplexe mit  $\pi$ - $\sigma$ -Bindung an das Metallatom ableiten. Mit *Acetylaceton* entsteht mit überschüssigem Liganden ein tieferer Komplex von bemerkenswerter Stabilität. Es handelt sich um eine Verbindung des Typs **5**, in der das *1,3-Diketon als solches* *zweizählig* mit O- $\pi$ -Bindung zum Metallatom fungiert:



Die Verbindung sublimiert im Hochvakuum bei 70°; ihre Beständigkeit wie tiefe Farbe lassen sich auf die Ausbildung des sechsgliedrigen Ringes zurückführen. Mit *Benzoylaceton* und *Dibenzoylmethan* bilden sich analog gebaute, cyclische Komplexe. Die Verbindungen kristallisieren um so leichter, je mehr Phenylgruppen im Liganden enthalten sind; im gleichen Sinne vertieft sich die Farbe.

Die Entstehung der genannten Verbindungen mit 1,3-Diketonen *ohne HCl-Entwicklung* weist eindeutig darauf hin, daß diese Liganden nur mit koordinativen Re–O- $\pi$ -Bindungen an das Metallatom gebunden sind, also keine echte Innerkomplexbildung vorliegt. Außerdem muß durch das Auftreten von *zwei scharfen* IR-Banden im Ketocarbonylbereich neben *einer*  $\nu\text{OH}$ -Schwingung die Ausbildung der *Enolform* in Analogie zu den echten Innerkomplexen angenommen werden, wie von *Nast* und *Bier* bei Nitrosyl(acetylaceton)-Co-Komplexen festgestellt wurde<sup>10</sup>. Es treten folgende Banden auf:

$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)\text{Cl}$ ( <b>5</b> )	1575, 1527/cm
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3)\text{Cl}$	1572, 1519/cm
$\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5)\text{Cl}$	1568, 1516/cm

<sup>10</sup> R. Nast und H. Bier, Chem. Ber. **92**, 1858 (1959), und dort zitierte Literatur.

#### 4. IR-Spektren und Strukturfragen

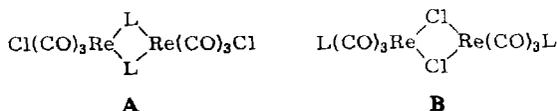
Die Infrarotspektren der beschriebenen Rheniumcarbonylkomplexe mit sauerstoffhaltigen Liganden zeigen im Bereich von 4.5–5.5  $\mu$  die charakteristischen Absorptionen der Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen (Tab. 1).

Tab. 1.  $\nu$ CO-Absorptionsbanden der monomeren Rheniumtricarbonylkomplexe

(OC) <sub>3</sub> Re(HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)Cl Glykol	2050 ss 1943 ss	fest in KBr
(OC) <sub>3</sub> Re(OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)Cl Dioxan	2037 ss 1943 ss sh	fest in KBr
(OC) <sub>3</sub> Re(CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl Aceton	2054 ss 1943 ss 1913 ss	in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
(OC) <sub>3</sub> Re(CH <sub>3</sub> COCOCH <sub>3</sub> )Cl Diacetyl	2036 ss 1932 ss sh	fest in KBr
(OC) <sub>3</sub> Re(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Cl Benzil	2033 ss 1933 ss 1903 ss	in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
(OC) <sub>3</sub> Re(CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> )Cl Acetylaceton	2038 ss 1925 ss sh	fest in KBr
(OC) <sub>3</sub> Re(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> )Cl Benzoylaceton	2025 ss 1923 ss 1912 ss	fest in KBr
(OC) <sub>3</sub> Re(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>2</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Cl Dibenzoylmethan	2024 ss 1918 ss sh	fest in KBr

In den oktaedrisch konfigurierten *zweifach substituierten Rheniumcarbonylchloriden* liegt analog den entsprechenden Manganverbindungen Mn(CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>X<sup>7)</sup> die Punktgruppe C<sub>s</sub> vor. Für die monomeren Komplexe mit bifunktionellen Liganden kommt nur die *cis*-Stellung der beiden Donoratome des Liganden in Betracht. In Übereinstimmung damit werden drei  $\nu$ CO-Banden etwa gleicher Intensität beobachtet. Die beiden längerwelligen Absorptionen spalten meist nur schwach auf, so daß oft lediglich eine breitere Bande mit Schulter auftritt (Pseudo-C<sub>3v</sub>-Symmetrie)<sup>11)</sup>.

Für die *zweikernigen Verbindungen* kommen prinzipiell die Strukturen **A** und **B** in Betracht.



Eine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden Strukturen ist mit Hilfe des IR-Spektrums nicht möglich<sup>5)</sup>. Durch das Massenspektrum (Abschnitt I) wird jedoch die Struktur **B** mit *Cl-Brücken* sichergestellt. Für die Struktur **B** sind drei Struktur-

<sup>11)</sup> W. Hieber und W. Rohm, Chem. Ber. **102**, 2787 (1969).

modelle<sup>11)</sup> möglich. Da im allgemeinen nur drei starke, intensitätsgleiche  $\nu\text{CO}$ -Absorptionen auftreten, liegen Komplexe des Typs **2** vor. Ähnliche Spektren zeigen strukturanaloge Eisen<sup>12)</sup>- und Rhenium<sup>11)</sup>-Komplexe, für die ebenfalls eine Struktur der Punktgruppe  $C_{2h}$  angenommen wird.

Tab. 2.  $\nu\text{CO}$ -Absorptionsbanden der zweikernigen Rheniumtricarbonylkomplexe

$[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})\text{Cl}]_2$ Isopropylalkohol	2047 ss 1933 ss 1904 ss	fest in KBr
$[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{i-C}_4\text{H}_9\text{OH})\text{Cl}]_2$ Isobutylalkohol	2049 ss 1934 ss 1908 ss	in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
$[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}]_2$ Diisopropyläther	2015 ss 1912 ss sh	fest in KBr
$[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CO})\text{Cl}]_2$ Cyclohexanon	2053 ss 1954 ss 1917 ss	fest in KBr
$[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ Acetophenon	2049 ss 1947 ss 1913 ss	in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
$[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ Benzophenon	2046 ss 1943 ss 1908 ss	fest in KBr
$[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{CH}_3\text{COCOCH}_3)\text{Cl}]_2$ Diacetyl	2039 ss 1944 ss 1905 ss	fest in KBr

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, letzterem besonders für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

## Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden wie üblich unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre mit absol.,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. — Die Bestimmung des Rheniums erfolgte durch Röntgen-Fluoreszenzanalyse in Lösung<sup>13)</sup>. — Die zur Darstellung der Komplexe herangezogenen organischen Komponenten wurden, soweit es sich um Flüssigkeiten handelt, über  $\text{BaO}$  getrocknet und anschließend destilliert; feste Ausgangsstoffe wurden nach dem Umkristallisieren im Exsiccator über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. — Molekulargewichte wurden in Benzol bestimmt.

### 1. Komplexe mit Alkoholen

#### a) Derivate mit einwertigen Alkoholen

300 mg  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$ <sup>2)</sup> werden in 20 ccm des betreffenden *Alkohols* erhitzt. Dann wird heiß filtriert (G4) und 0.5 Std. bei 70° magnetisch gerührt. Nach dem Abkühlen engt man

<sup>12)</sup> R. B. King, S. L. Stafford, P. M. Treichel und G. F. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3604 (1961).

<sup>13)</sup> F. Lux, F. Ammentorp-Schmidt und W. Opavsky, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 171 (1965); P. John, Dissertation, Techn. Hochschule München 1968.

auf das halbe Volumen ein, überschichtet zur Kristallisation mit der doppelten Menge Pentan und filtriert (G4). Durch mehrfaches Umfällen aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan erhält man die Substanzen analysenrein.

*Bis( $\mu$ -chloro-isopropylalkohol-tricarbonylrhenium),*  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})\text{Cl}]_2$  (**2a**): Derbe, farblose Kristalle, Schmp. 134°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Re}_2$  (731.6) Ber. C 19.70 H 2.29 Cl 9.69 Re 50.91  
Gef. C 19.6 H 2.2 Cl 9.5 Re 50.7

*Bis( $\mu$ -chloro-isobutylalkohol-tricarbonylrhenium),*  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{i-C}_4\text{H}_9\text{OH})\text{Cl}]_2$  (**2b**): Farblose Kristalle.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Re}_2$  (759.7) Ber. C 22.11 H 2.66 Cl 9.34 Re 49.03  
Gef. C 22.1 H 2.5 Cl 9.3 Re 49.0

b) *Chloro-äthylenglykol-tricarbonylrhenium,*  $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH})\text{Cl}$  (**3a**): In einem Schlenk-Rohr werden 300 mg  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  in 20 ccm *Äthylenglykol* suspendiert und anschließend unter kräftigem Rühren 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen der klaren Lösung fallen gelbstichige Nadelchen aus. Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Benzol hellgelbe Nadeln, die sich erst bei 100° zersetzen.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_5\text{Re}$  (367.8) Ber. C 16.33 H 1.65 Cl 9.64 Re 50.63  
Gef. C 16.1 H 1.6 Cl 9.4 Re 50.5

## 2. Derivate mit Äthern

300 mg  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  werden in 25 ccm des betreffenden *Äthers* suspendiert und auf dem Wasserbad leicht erwärmt. Anschließend dunstet man das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand mehrmals aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan um.

*Bis( $\mu$ -chloro-diisopropyläther-tricarbonylrhenium),*  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}]_2$  (**2**, L = (i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O): Farblose, verfilzte Nadelchen.

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Re}_2$  (815.8) Ber. C 26.50 H 1.98 Cl 8.69 Re 45.65  
Gef. C 26.2 H 1.7 Cl 8.4 Re 45.3

*Chloro-dioxan-tricarbonylrhenium,*  $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O})\text{Cl}$  (**4**): Das Rohprodukt wird zur Reinigung über  $\text{SiO}_2$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan chromatographiert.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{ClO}_5\text{Re}$  (393.8) Ber. C 21.31 H 2.20 Cl 9.00 Re 47.28  
Gef. C 21.1 H 2.1 Cl 8.8 Re 47.0

## 3. Derivate mit Ketonen

### a) Monoketone als Liganden

*Chloro-bis(aceton)-tricarbonylrhenium,*  $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2\text{Cl}$ : In einem Schlenk-Rohr werden 300 mg  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  in 25 ccm *Aceton* unter Rückfluß erhitzt. Die heiß filtrierte Lösung engt man i. Vak. bis zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf. Auf Zusatz von Pentan kristallisieren sehr hydrolyseempfindliche hellgelbe Nadeln, die sich bei 60° zersetzen.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ClO}_5\text{Re}$  (421.9) Ber. C 25.62 H 2.87 Cl 8.41 Re 44.14  
Gef. C 25.2 H 2.7 Cl 8.3 Re 44.0

*Bis( $\mu$ -chloro-cyclohexanon-tricarbonylrhenium),*  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CO})\text{Cl}]_2$  (**2**, L = Cyclohexanon): In 30 ccm *Cyclohexanon* werden 300 mg  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  unter magnetischem Rühren suspendiert. Man rührt 2 Stdn. bei Raumtemp. und erwärmt anschließend kurz.

Nach Filtrieren der klaren Lösung (G4) wird mit Petroläther (40–80°) überschichtet. Das hierbei anfallende Öl digeriert man bis zur Kristallisation mit Pentan. Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Benzol}$  farblose Schuppen, Schmp. 134°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Re}_2$  (807.7) Ber. C 26.76 H 2.50 Cl 8.78 Re 46.11  
Gef. C 26.9 H 2.6 Cl 8.9 Re 46.3

*Bis*( $\mu$ -chloro-acetophenon-tricarbonylrhenium),  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)\text{Cl}]_2$  (entspr. **2**,  $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ ): 300 mg  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  und 40 mg *Acetophenon* werden in einem evakuierten Schlenk-Rohr 2 Stdn. auf 40° erwärmt. Nach dem Abkühlen nimmt man den feinpulverisierten Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf, filtriert (G4), engt das Filtrat ein und fällt die Verbindung mit Pentan. Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Benzol}$  goldgelbe Kristalle, Schmp. 63°.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Re}_2$  (851.7) Ber. C 30.95 H 1.90 Cl 8.33 Re 43.73  
Gef. C 30.7 H 1.8 Cl 8.2 Re 43.4

*Bis*( $\mu$ -chloro-benzophenon-tricarbonylrhenium),  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5)\text{Cl}]_2$  (entspr. **2**,  $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ ): 60 mg *Benzophenon* und 300 mg  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  werden in einem evakuierten Schlenk-Rohr bei 80° zusammengeschmolzen. Nach 2 Stdn. läßt man abkühlen und extrahiert den feinpulverisierten Schmelzkuchen in einer Soxhlet-Apparatur solange mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , bis das Lösungsmittel farblos abläuft. Anschließend engt man die zitronengelbe Lösung ein und fällt die Substanz mit Pentan. Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petroläther}$  goldgelbe Kristalle, Schmp. 102°.

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{Re}_2$  (975.9) Ber. C 36.92 H 2.07 Cl 7.27 Re 38.16  
Gef. C 36.9 H 2.0 Cl 7.1 Re 38.0

#### b) Diketone als Liganden

*Bis*( $\mu$ -chloro-diacetyl-tricarbonylrhenium),  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{COCOCH}_3)\text{Cl}]_2$  (entspr. **2**,  $\text{L} = \text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ ): 300 mg  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  werden in 50 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und tropfenweise unter kräftigem Rühren mit 45 mg *Diacetyl* versetzt. Auf Zusatz von Pentan kristallisiert die Substanz in hellgelben, körnigen, luftbeständigen Aggregaten, die sich oberhalb 70° zersetzen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{Re}_2$  (783.6) Ber. C 21.41 H 1.55 Cl 9.05 Re 47.53  
Gef. C 21.2 H 1.4 Cl 8.9 Re 47.3

*Chloro-diacetyl-tricarbonylrhenium*,  $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{COCOCH}_3)\text{Cl}$  (**3b**): Eine Suspension von 300 mg  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  in 50 ccm *Diacetyl* wird 8 Stdn. bei 70–80° magnetisch gerührt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit der gleichen Menge Pentan und kristallisiert mehrmals aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Petroläther}$  um. Dottergelbe, feine Kristalle, Schmp. 126°.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{ClO}_5\text{Re}$  (391.8) Ber. C 21.41 H 1.55 Cl 9.05 Re 47.53  
Gef. C 21.3 H 1.4 Cl 8.9 Re 47.4  
Mol.-Gew. 420

*Chloro-benzil-tricarbonylrhenium*,  $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5)\text{Cl}$  (**3c**): Die Umsetzung erfolgt wie bei der Verbindung mit Benzophenon, nur bei etwa 100°. Gelbe Kristalle, Schmp. 140°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{ClO}_5\text{Re}$  (515.9) Ber. C 39.87 H 1.96 Cl 6.87 Re 36.09  
Gef. C 39.7 H 1.8 Cl 6.5 Re 36.2  
Mol.-Gew. 504

*Chloro-acetylaceton-tricarbonylrhenium*,  $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)\text{Cl}$  (**5**): In einem Schlenk-Rohr werden 300 mg  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]_x$  in 20 ccm *Acetylaceton* erhitzt und heiß filtriert. Aus der abgekühlten Lösung fällt auf Zusatz von Pentan ein dunkelrotes Öl, das mit Pentan

bis zur Kristallisation digeriert wird. Nach Sublimation bei 70° i. Hochvak. tiefrote Blättchen, Schmp. 76°.

$C_8H_8ClO_5Re$  (417.8) Ber. C 25.87 H 1.93 Cl 8.49 Re 43.65  
 Gef. C 25.7 H 1.8 Cl 8.3 Re 43.5  
 Mol.-Gew. 429

*Chloro-benzoylaceton-tricarbonylrhenium*,  $Re(CO)_3(C_6H_5COCH_2COCH_3)Cl$ : 300 mg  $[Re(CO)_3Cl]_x$  und 50 mg *Benzoylaceton* werden in einem evakuierten Schlenk-Rohr zusammengeschmolzen. Der abgekühlte Schmelzkuchen wird fein pulverisiert und wie das Derivat mit Acetylaceton weiterbehandelt. Schwarzrote Kristalle.

$C_{13}H_{10}ClO_5Re$  (479.9) Ber. C 35.12 H 2.11 Cl 7.39 Re 38.80  
 Gef. C 35.0 H 2.0 Cl 7.4 Re 38.9  
 Mol.-Gew. 469

*Chloro-dibenzoylmethan-tricarbonylrhenium*,  $Re(CO)_3(C_6H_5COCH_2COC_6H_5)Cl$ : Die Darstellung erfolgt wie oben. Tief schwarzrote Kristalle.

$C_{18}H_{12}ClO_5Re$  (542.0) Ber. C 42.10 H 2.21 Cl 6.54 Re 34.36  
 Gef. C 42.0 H 2.1 Cl 6.4 Re 34.2  
 Mol.-Gew. 561

[154/70]