

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen an Verbindungen mit kovalenter Metall-Metall-Bindung, III¹⁾

Die Molekül- und Kristallstruktur von Octacarbonyl-bis[μ -(pentacarbonylrhenium)indium(III)]-dirhenium

Hans Preut und Hans-J. Haupt*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund,
D-4600 Dortmund-Hombruch, Postfach 500

Eingegangen am 11. Oktober 1974

$\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5\}_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 6.788(2) \text{ \AA}$, $b = 16.352(3) \text{ \AA}$; $c = 12.519(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 89.23(5)^\circ$ mit zwei Formeleinheiten ($Z = 2$) pro Elementarzelle. Das Molekül enthält einen ebenen Re_2In_2 -Metallring, in dem der $\text{Re}-\text{Re}$ -Abstand = $3.232(1) \text{ \AA}$ und der spitze Winkel am Brückenatom In von $71.07(3)^\circ$ eine Bindung zwischen den Rheniumatomen aufzeigen. Die Re -Atome der beiden $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Liganden liegen in *trans*-Stellung zur Re_2In_2 -Ringebene. Die Mittelwerte der übrigen Bindungsabstände betragen: $\text{In}-\text{Re} = 2.766(1) \text{ \AA}$, $\text{Re}-\text{C} = 1.98(2) \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{O} = 1.14(2) \text{ \AA}$.

Single Crystal X-Ray Analysis of Compounds with a Covalent Metal-Metal Bond, III¹⁾

The Molecular and Crystal Structure of Octacarbonyl-bis[μ -(pentacarbonylrhenium)indium(III)]-dirhenium

$\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5\}_2$ crystallizes in the space group $P 2_1/n$ with the lattice parameters $a = 6.788(2) \text{ \AA}$, $b = 16.352(3) \text{ \AA}$; $c = 12.519(3) \text{ \AA}$, and $\beta = 89.23(5)^\circ$ with two formula units in the cell. The molecule contains a planar Re_2In_2 ring, in which the $\text{Re}-\text{Re}$ distance of $3.232(1) \text{ \AA}$ and the acute angle at the bridging atom In of $71.07(3)^\circ$ are consistent with the existence of a $\text{Re}-\text{Re}$ bond. The Re atoms of the two $\text{Re}(\text{CO})_5$ ligands have a *trans*-configuration with respect to the plane of the Re_2In_2 -metal ring. The mean values for the remaining bond distances are: $\text{In}-\text{Re} = 2.766(1) \text{ \AA}$, $\text{Re}-\text{C} = 1.98(2) \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{O} = 1.14(2) \text{ \AA}$.

Im Bombenrohr wurden aus dem System $\text{In}/\text{Re}_2(\text{CO})_{10}/\text{Xylol}$ bei $175\text{--}185^\circ\text{C}$ und einer Reaktionsdauer von einem Monat rote Nadeln zugänglich²⁾. Die Ergebnisse der Elementaranalyse und eine Ähnlichkeit im Lösungsspektrum für die $\nu(\text{CO})$ - bzw. im Festkörperspektrum für die $\nu(\text{Metall-Metall})$ -IR-Banden mit solchen Bandenlagen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5\}_2$ ³⁾ geben einen Hinweis auf die Molekularformel $\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5\}_2$. Eine Röntgenstrukturanalyse sollte nun den Molekülaufbau des Festkörpers

¹⁾ II. Mitteil.: H. Preut und H.-J. Haupt, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

²⁾ H.-J. Haupt und F. Neumann, unveröffentlicht.

³⁾ H.-J. Haupt und F. Neumann, J. Organomet. Chem., im Druck.

aufklären, um damit den Vergleich für Mn_2M_2 -Metallvierringe ($M = Ga, In$) mit Re_2In_2 -Ringen in isoelektronischen Verbindungen weiterführen zu können⁴⁾.

Bisher wurde über keine Röntgenstrukturanalyse einer Verbindung mit In – Re-Bindung berichtet, so daß ein derartiger Metall-Metall-Bindungsabstand erstmals an $Re_2(CO)_8\{\mu-InRe(CO)_5\}_2$ bestimmt wird.

Experimentelles

Die Intensitäten der Reflexe wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Hilger und Watts gemessen. Die Röntgenstrahlung ($\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$) wurde über einen Graphitmonochromator monochromatisiert und durch einen Szintillationszähler registriert. Für $Re_2(CO)_8\{\mu-InRe(CO)_5\}_2$ wurde eine Meßzeit von 72 s pro Reflex aufgewendet.

Von einem roten Einkristall dieser Verbindung mit den Abmessungen $0.35 \times 0.008 \times 0.08 \text{ mm}^3$ entlang $[100]$, $[010]$ und $[001]$ wurden 3301 symmetrisch unabhängige Reflexe, deren Linienprofile signifikant ($J \geq 3\sigma$) aus dem Untergrund herausragten, im Bereich $2^\circ \leq \theta \leq 33^\circ$ vermessen. Neben der Lorentz-Polarisations-Korrektur wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Tab. 1. Kristalldaten von $Re_2(CO)_8\{\mu-InRe(CO)_5\}_2$

$a = 6.788(2) \text{ \AA}$	$Z = 2$
$b = 16.352(3) \text{ \AA}$	$F(000) = 1300$
$c = 12.519(3) \text{ \AA}$	$P 2_1/n$
$\beta = 89.23(5)^\circ$	$\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$
$V = 1389(1) \text{ \AA}^3$	$\mu = 200 \text{ cm}^{-1}$
$d(\text{ber}) = 3.53 \text{ g cm}^{-3}$	Mol.-Masse = 1478

Weitere Einzelheiten über Auswertung und Rechenprogramme können i. c.⁴⁾ entnommen werden. Die Verfeinerung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Koeffizientenmatrix) führte zu einem ungewichteten R -Wert von 0.048. In Tab. 2 und 3 sind die Endwerte der Verfeinerung angegeben.

Tab. 2. Lagekoordinaten $\cdot 10^5$ mit Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	σ
In 1	12936	15	56160	6
Re 1	23125	8	62579	3
Re 2	55192	8	91910	3
C 1	71362	247	12153	100
O 1	86373	187	14395	81
C 2	32544	245	18482	107
O 2	25230	195	24666	78
C 3	19127	237	3205	100
O 3	3971	185	538	85
C 4	50186	283	10643	125
O 4	52734	267	12488	114
C 5	1253	263	16197	109
O 5	-12996	221	18057	101
C 6	14551	243	1736	114
O 6	7062	234	-4338	86
C 7	52810	277	3217	126
O 7	67527	236	5494	109
C 8	39136	269	23225	112
O 8	46092	243	29039	90
C 9	20341	265	16910	109
O 9	17201	223	19326	91

Tab. 3. Temperaturfaktoren $\beta_{ik} \cdot 10^4$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
In 1	127	24	24	-5	-13	-3
Re 1	111	22	21	-1	-10	-2
Re 2	94	18	22	4	-7	0
C 1	129	22	30	4	-17	-4
O 1	161	36	70	-14	6	-3
C 2	128	27	34	-1	-24	0
O 2	205	25	104	23	-22	4
C 3	117	25	30	5	2	-1
O 3	154	43	63	-5	13	9
C 4	200	48	23	18	-46	-12
O 4	412	76	33	32	-47	-36
C 5	162	30	39	15	-18	5
O 5	218	66	60	48	25	1
C 6	147	32	34	2	-26	-6
O 6	306	29	77	-20	-6	-1
C 7	157	39	46	3	-1	-4
O 7	222	67	35	20	23	-12
C 8	190	29	31	-1	-20	-1
O 8	336	36	74	-27	-39	-6
C 9	195	31	21	-5	-23	9
O 9	296	46	47	-6	-39	13

[427/76, Tab. 2]

[427/76, Tab. 3]

⁴⁾ H. Preut und H.-J. Haupt, Chem. Ber. 107, 2860 (1974).

Strukturbeschreibung und Diskussion

In der Elementarzelle des monoklinen Kristalls sind zwei Formeleinheiten $\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5\}_2$ (vgl. Tab. 1) enthalten. Der Molekülaufbau von $\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5\}_2$ und die Bezeichnung der Atome gehen aus Abb. 1 hervor. Er gleicht demjenigen der isoelektronischen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-MMn}(\text{CO})_5\}_2$ -Cluster ($M = \text{Ga}, \text{In}$)⁴⁾. Eine genauere Betrachtung des Molekülaufbaus zeigt aber einige bemerkenswerte Unterschiede.

Bei den $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-MMn}(\text{CO})_5\}_2$ -Verbindungen liegen die Mn-Atome des Mn_2M_2 -Rhombus auf einer zweizähligen Achse, während die entsprechenden Re-Atome im Re_2In_2 -Ring über ein im Molekülmittelpunkt vorhandenes Symmetriezentrum verknüpft sind. Dieses Symmetriezentrum im Molekül hat zur Folge, daß die Atome des Re_2In_2 -Rings exakt in einer Ebene liegen. Die beiden verbleibenden Metallatome Re 1 und Re 1' kommen nicht in dieser Ebene vor (vgl. Tab. 4). Auf Grund des Symmetriezentrums liegen sie in *trans*-Stellung zur Ringebene. Allgemein sind die in Abb. 1 mit einfachen Zahlen eingezeichneten Atome mit den durch gestrichene Zahlen gekennzeichneten Atomen über dieses Symmetrieelement verknüpft.

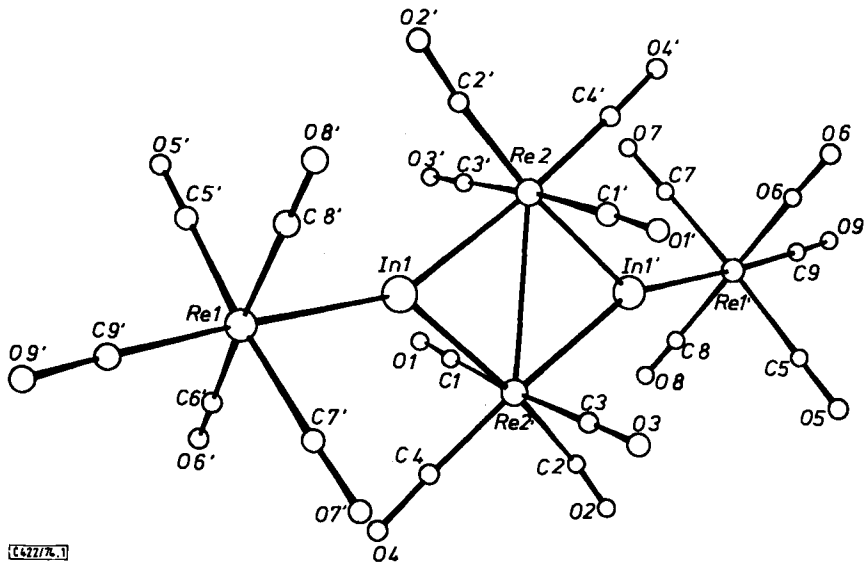
Tab. 4. Ebenengleichung der Ebene des Metallringes und Abstände der Atome von dieser Ebene
Ebene durch die Atome In 1 – Re 2 – In 1' – Re 2'
 $0.8943 x + 0.3822 y - 0.2325 z = 3.0354$

Atomabstände in Å					
In 1	0.00	C3	-1.97(2)	O6	-1.83(2)
Re 1	-0.317(1)	O3	-3.12(2)	C7	1.76(2)
Re 2	0.00	C4	0.08(2)	O7	2.55(2)
C1	1.98(2)	O4	0.10(2)	C8	1.60(2)
O1	3.11(2)	C5	-1.19(2)	O8	2.33(2)
C2	0.00(2)	O5	-2.05(2)	C9	0.58(2)
O2	-0.02(2)	C6	-1.03(2)	O9	0.77(2)

Neben diesem Unterschied im Symmetrieelement zwischen $\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5\}_2$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-MMn}(\text{CO})_5\}_2$ -Clustern ($M = \text{Ga}, \text{In}$) gibt es weitere Unterschiede in den Metall-Metall-Bindungsabständen und bestimmten Winkeln. So beträgt bei den zuletzt genannten Clustern die maximale Differenz der Ga – Mn- bzw. In – Mn-Bindungsabstände 0.015 Å; demgegenüber wurde die Differenz von 0.069 Å für die In – Re-Bindungsabstände ermittelt (vgl. Tab. 5). Wir werden versuchen, über quantenmechanische Berechnung Aufschluß über die Elektronenverteilung in solchen $\text{M}_2\text{M}'_2$ -Ringen ($M = \text{Ga}, \text{In}$; $\text{M}' = \text{Mn}, \text{Re}$) zu gewinnen⁵⁾.

Beim Vergleich der Winkel fällt auf, daß die Winkel [$\text{Re}2 - \text{In}1 - \text{Re}2' = 71.07(3)^\circ$; $\text{In}1 - \text{Re}2 - \text{In}1' = 108.93(4)^\circ$] sich deutlich von den Ringwinkeln im $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5\}_2$ [$\text{Mn}2 - \text{Ga}1 - \text{Mn}3 = 76.86(2)^\circ$, $\text{Ga}1 - \text{Mn}2 - \text{Ga}1' = 103.46(2)^\circ$; $\text{Ga}1 - \text{Mn}3 - \text{Ga}1' = 102.82(2)^\circ$] und im $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5\}_2$ [$\text{Mn}2 - \text{In}1 - \text{Mn}3 = 76.36(2)^\circ$; $\text{In}1 - \text{Mn}2 - \text{In}1' = 103.64(2)^\circ$; $\text{In}1 - \text{Mn}3 - \text{In}1' = 103.64(2)^\circ$] unterscheiden. Das gleiche trifft für die äußeren Winkel gegenübergestellter Cluster zu

⁵⁾ H. Preut und H.-J. Haupt, in Vorbereitung.

Abb. 1. Molekülaufbau von $\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5\}_2$

[$\text{Re1}-\text{In1}-\text{Re2} = 137.32(5)^\circ$, $\text{Re1}-\text{In1}-\text{Re2}' = 150.50(5)^\circ$; $\text{Mn1}-\text{Ga1}-\text{Mn2} = 141.27(2)^\circ$, $\text{Mn1}-\text{Ga1}-\text{Mn3} = 141.30(2)^\circ$; $\text{Mn1}-\text{In1}-\text{Mn2} = 141.07(2)^\circ$, $\text{Mn1}-\text{In1}-\text{Mn3} = 141.47(2)^\circ$] (vgl. auch Tab. 4 in l. c.⁴⁾). Aus der Gegenüberstellung der Ringwinkel der isoelektronischen $\text{M}'_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-MM}'(\text{CO})_5\}_2$ -Cluster ($\text{M}' = \text{Mn}$, $\text{M} = \text{Ga}$, In ; $\text{M}' = \text{Re}$, $\text{M} = \text{In}$) wird ersichtlich, daß der spitze Winkel im Re_2In_2 -Ring um mehr als 5° kleiner ist als der entsprechende Winkel im Mn_2In_2 - bzw. Mn_2Ga_2 -Ring. Dieser Sachverhalt deutet auf eine stärkere Bindungsbeziehung zwischen zwei Re-Atomen (Re2 , $\text{Re2}'$) in solchen Metallvierringen hin als sie ebenfalls aufgrund von Winkel- und Abstandsverhältnissen für die beiden entsprechenden Mn-Atome im Mn_2In_2 - bzw. Mn_2Ga_2 -Ring angenommen wurde⁴⁾. Diese Beurteilung der relativen Folge der Metall-Metall-Bindungsstärken befindet sich in Einklang mit der Ordnung der Metall-Metall-Bindungskraftkonstanten ($\text{mdyn}/\text{Å}$) in den $\text{M}'_2(\text{CO})_{10}$ -Verbindungen ($\text{M}' = \text{Mn}$, Re) mit der Ordnung $\text{Re}-\text{Re} > \text{Mn}-\text{Mn}$ ⁶⁾.

Der Re-Re-Abstand von $3.232(1) \text{ Å}$ im $\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5\}_2$ ist erheblich größer als die Re-Re-Abstände in den Verbindungen $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (3.04 Å)⁷⁾; $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Re}_2(\text{CO})_5$ ($2.957(1) \text{ Å}$)⁸⁾; $\text{H}_2\text{Re}_2(\text{CO})_8$ ($2.896(3) \text{ Å}$)⁹⁾ sowie $\text{Re}_4(\text{CO})_{16}^{2-}$ (2.96 Å ; 2.98 Å ; 3.02 Å)¹⁰⁾ und liegt ungefähr in der Größenordnung wie sie für die Cluster $[\text{H}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^-$ (3.17 Å)¹¹⁾,

⁶⁾ C. O. Quicksall und T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* **8**, 2363 (1969).

⁷⁾ N. I. Gapotchenko, N. V. Alekseev, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov, I. A. Ronova und A. A. Johansson, *J. Organomet. Chem.* **35**, 319 (1972).

⁸⁾ A. S. Foust, J. K. Hoyano und W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **32**, C65 (1971).

⁹⁾ M. J. Bennett, W. A. G. Graham, J. K. Hoyano, W. L. Hutcheon, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 6332 (1972).

¹⁰⁾ R. Bau, B. Fontal, H. D. Kaesz und M. R. Churchill, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 6374 (1967).

¹¹⁾ M. R. Churchill, P. H. Bird, H. D. Kaesz, R. Bau und F. Fontal, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 7135 (1968).

[H₆Re₄(CO)₁₂]²⁻ (3.16 Å)¹²⁾ und HRe₃(CO)₁₄ (3.295(2) Å)¹³⁾ festgestellt wurden, welche H-Brücken enthalten. Der Re-Re-Bindungsabstand im Re₂(CO)₈{μ-InRe(CO)₅}₂ stimmt nahezu mit dem Mn-Mn-Abstand von 3.227(1) Å für Mn₂(CO)₈{μ-InMn(CO)₅}₂ überein. Hieraus ergibt sich zunächst für diese beiden Cluster ebenfalls ein Hinweis für die Ordnung der Metall-Metall-Bindungsstärke Re-Re > Mn-Mn, weil der Einfachbindungsradius von Re größer ist als der von Mn.

Beim Heranziehen der Paulingschen kovalenten Einfachbindungsradien von Re (1.28 Å) und In (1.44 Å) kommt die Radiensumme von 2.72 Å den gemessenen In-Re-Bindungsabständen im Re₂(CO)₈{μ-InRe(CO)₅}₂ von 2.738(1) Å, 2.754(1) Å und 2.807(1) Å (vgl. Tab. 5) nahe.

Im Mittel beträgt der Re-C-Bindungsabstand 1.98(2) Å und stimmt mit den Werten, die für die Verbindungen HRe₂Mn(CO)₁₄ (Re-C = 1.95(3) Å)¹⁰⁾ und H₂Re₂(CO)₈ (Re-C = 1.99(6) Å)⁹⁾ gefunden wurden, gut überein. Wegen des relativ großen Fehlers, mit dem die Lagekoordinaten der Kohlenstoffatome behaftet sind, läßt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den Bindungslängen der Re-C-Bindungsabstände feststellen, wenn auch die nahezu in der Ebene der Re₂In₂-Metallringe liegenden CO-Gruppen (vgl. Tab. 5) die kürzesten Re-C-Abstände (Re2-C2 = 1.94(2) Å; Re2-C4 = 1.93(2) Å) aufweisen.

Tab. 5. Intramolekulare Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen in Klammern

In1-Re1	2.738(1)	C 6-Re1-C 7	89.9(8)
In1-Re2'	2.754(1)	C 6-Re1-C 8	173.9(7)
In1-Re2	2.807(1)	C 6-Re1-C 9	93.5(7)
Re2-Re2'	3.232(1)	C 7-Re1-C 8	91.7(8)
Re2-C 1	1.99 (2)	C 7-Re1-C 9	92.9(8)
Re2-C 2	1.94 (2)	C 8-Re1-C 9	92.3(7)
Re2-C 3	1.97 (2)	In1-Re2-C 1'	87.7(5)
Re2-C 4	1.93 (2)	In1-Re2-C 2'	78.2(5)
Re1-C 5	2.00 (2)	In1-Re2-C 3'	90.3(5)
Re1-C 6	1.93 (2)	In1-Re2-C 4'	174.1(6)
Re1-C 7	1.93 (2)	In1-Re2-C 1''	88.2(5)
Re1-C 8	2.01 (2)	In1-Re2-C 2''	172.9(5)
Re1-C 9	1.98 (2)	In1-Re2-C 3''	88.5(5)
Mittelwert	1.98 (2)	In1-Re2-C 4''	76.5(6)
C 1-O 1	1.13 (2)	C 1-Re2-C 2	92.1(7)
C 2-O 2	1.13 (2)	C 1-Re2-C 3	175.4(7)
C 3-O 3	1.15 (2)	C 1-Re2-C 4	90.2(8)
C 4-O 4	1.20 (2)	C 2-Re2-C 3	91.6(7)
C 5-O 5	1.11 (2)	C 2-Re2-C 4	96.4(8)
C 6-O 6	1.13 (2)	C 3-Re2-C 4	92.2(7)
C 7-O 7	1.13 (2)	Re1-In1-Re2	137.32(5)
C 8-O 8	1.12 (2)	Re1-In1-Re2'	150.50(5)
C 9-O 9	1.14 (2)	Re2-In1-Re2'	71.07(3)
Mittelwert	1.14 (2)	In1-Re2-In1'	108.93(4)
In1'-Re1'-C 5	88.7(5)		
In1'-Re1'-C 6	89.7(5)		
In1'-Re1'-C 7	94.8(6)		
In1'-Re1'-C 8	88.6(5)		
In1'-Re1'-C 9	177.6(5)		
C 5-Re1'-C 6	88.3(7)		
C 5-Re1'-C 7	173.4(8)		
C 5-Re1'-C 8	89.3(7)		
C 5-Re1'-C 9	93.6(7)		

[422/76,Tab.5]

Tab. 6. Kürzeste intra- und intermolekulare nichtbindende Atomabstände mit Standardabweichungen in Klammern

Intermolekular			
In1...0 9	4.62(2)	C 5...0 2	3.47(2)
Re1...0 2	4.25(1)	O 5...0 9	3.25(2)
Re2...0 9	4.32(2)	C 6...0 8	4.13(2)
C 1...0 9	3.25(2)	O 6...0 8	3.28(2)
O 1...0 9	3.08(2)	C 7...0 2	3.37(2)
C 2...0 9	3.31(2)	O 7...0 2	3.38(2)
O 2...0 9	3.19(2)	C 8...0 1	3.25(2)
C 3...0 8	3.63(2)	O 8...0 9	2.97(2)
O 3...0 8	3.60(2)	C 9...0 1	3.25(2)
C 4...0 8	3.55(2)	O 9...0 6	2.97(2)
O 4...0 8	3.38(2)		

Intramolekular	
In1...In1	4.325(2)
In1...C 1	3.331(2)
In1...C 2	3.028(2)
In1...C 3	3.355(2)
In1...C 4	3.015(2)
In1...C 5	3.357(2)
In1...C 6	3.062(2)
In1...C 7	3.236(2)
In1...C 8	3.359(2)

[422/76,Tab.6]

¹²⁾ H. D. Kaesz, B. Fontal, R. Bau, S. W. Kirtley und M. R. Churchill, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1021 (1969).

¹³⁾ L. B. Handy, J. K. Ruff und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7312 (1970).

Diese CO-Liganden am Re2 bzw. Re2' haben in *trans*-Stellung jeweils ein im wesentlichen σ -gebundenes Indiumatom. Hierdurch könnten die Atome C2, C4 bzw. C2', C4', ähnlich wie es bei entsprechenden C-Atomen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5\}_2$ an die Ringebene von Mn der Fall ist⁴⁾, auch an die Re-Ringatome fester gebunden sein.

Die gemessenen C–O-Bindungslängen erlaubten wegen des großen Fehlers in den Lagekoordinaten der C- bzw. O-Atome ebenfalls keine Feststellung von signifikanten Unterschieden.

Zur Veranschaulichung geometrischer Veränderungen in $\text{M}_2\text{M}'_2$ -Metallvierringen mit $\text{M}'\text{-M}'$ -Bindung und zur Vorhersage des Re–Re-Abstandes in der bisher noch nicht isolierten Verbindung $\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-GaRe}(\text{CO})_5\}_2$ mittels eines einfachen Modells wurden die Metallvierringe untersuchter $\text{M}'_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-MM}'(\text{CO})_5\}_2$ -Cluster ($\text{M}' = \text{Mn}$, $\text{M} = \text{Ga}$ bzw. In ; $\text{M}' = \text{Re}$, $\text{M} = \text{In}$) in Abb. 2 maßstabsgetreu gezeichnet. Die Radien der eingezeichneten Kreise sind entsprechend den Paulingschen kovalenten Einfachbindungsradien der Atome im Vierring gewählt, so daß deren Summen die jeweiligen Atomabstände ergeben. Die einzelnen Zeichnungen vergegenwärtigen, daß mit abnehmender Atomgröße der Hauptgruppenelemente (Ga bzw. In) der Mn–Mn-Abstand abnimmt, während die Winkel gleichbleiben. Weiterhin zeigt sich, daß mit zunehmender Atomgröße des Übergangsmetalls (Mn bzw. Re) diese Atome näher aneinanderrücken. Hierbei werden die Ringwinkel an den Hauptgruppenelementen deutlich kleiner, während die Winkel am Übergangsmetall entsprechend größer werden. Eine Übertragung des ermittelten Sachverhalts der Winkelkonstanz in den beiden M_2Mn_2 -Vierringen ($\text{M} = \text{Ga}$, In) auf die M_2Re_2 -Vierringe ($\text{M} = \text{Ga}$, In) ermöglicht dann eine Abschätzung des Re–Re-Abstandes von 3.05 Å für einen Ga_2Re_2 -Vierring des bisher noch nicht dargestellten $\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-GaRe}(\text{CO})_5\}_2$ (vgl. Abb. 2). Wir versuchen, diesen Cluster herzustellen, um die Gültigkeit dieses einfachen Modells zu überprüfen.

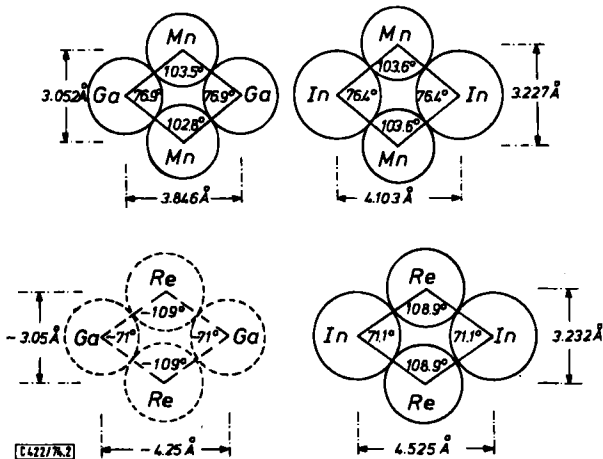


Abb. 2. Maßstabsgetreue Wiedergabe der untersuchten $\text{M}'_2\text{M}_2$ -Metallvierringe ($\text{M}' = \text{Mn}$, $\text{M} = \text{Ga}$, In ; $\text{M}' = \text{Re}$, $\text{M} = \text{In}$) in Form eines einfachen Modells (Erklärung siehe Text)

In Tab. 6 sind die intra- und intermolekularen nicht bindenden Abstände enthalten. Die intermolekularen Abstände erlauben die Folgerung, daß zwischen den Molekülen keine Bindungsbeziehungen bestehen, die über van der Waalssche Wechselwirkungen hinausgehen.

Wir danken Herrn Professor Dr. *Friedo Huber* für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

[422/74]
