

## Mehrkernige Carbonyl-Chalkogenide des Rheniums

Erika Röttinger, Volker Küllmer und Heinrich Vahrenkamp\*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 24. Juni 1976

Die Reaktion von  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$  mit  $(\text{CO})_5\text{ReCl}$  im Molverhältnis 1:2 liefert nicht das erwartete Produkt  $\text{S}_2\text{Re}_4(\text{CO})_{18}$ . Stattdessen werden je nach den Reaktionsbedingungen  $\text{S}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{13}\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{S}_3\text{Re}_6(\text{CO})_{22}$ ,  $\text{S}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_4$ ,  $\text{S}_4\text{Re}_8(\text{CO})_{32}$  und weitere unidentifizierte Verbindungen gebildet. Mit  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{Se}$  entsteht dagegen als stabiles Produkt nur  $\text{Se}_2\text{Re}_4(\text{CO})_{18}$ . Die Kristallstruktur von  $\text{S}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{13}\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  wurde bestimmt. Die Rolle dieses Komplexes als Zwischenstufe wird diskutiert.

### Polynuclear Carbonyl Chalcogenides of Rhenium

The reaction of  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$  with  $(\text{CO})_5\text{ReCl}$  in a molar ratio of 1:2 does not yield the expected product  $\text{S}_2\text{Re}_4(\text{CO})_{18}$ . Instead, depending on the reaction conditions,  $\text{S}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{13}\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{S}_3\text{Re}_6(\text{CO})_{22}$ ,  $\text{S}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_4$ ,  $\text{S}_4\text{Re}_8(\text{CO})_{32}$ , and further unidentified compounds are formed. With  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{Se}$ , however, the only stable product is  $\text{Se}_2\text{Re}_4(\text{CO})_{18}$ . The crystal structure of  $\text{S}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{13}\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  was determined. The role of this complex as an intermediate is discussed.

Der reichhaltigen Strukturchemie der Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe stehen erstaunlich wenige systematische Synthesen dieser Verbindungen gegenüber<sup>1)</sup>. Dies liegt daran, daß die verwendeten Schwefel-Ausgangsmaterialien meist so reaktiv sind, daß eine kontrollierte Reaktionsführung mit ihnen nicht möglich ist. Nur die von *Abel* in die Übergangsmetallchemie eingeführten Zinn-Schwefel-Verbindungen<sup>2)</sup> erlaubten in einigen Fällen eine stufenweise Mehrkernkomplexsynthese durch Trennung der Reaktions-schritte Ligandensubstitution und Zinn-Schwefel-Spaltung<sup>3,4)</sup>. Doch Versuche, Schwefelatom-Komplexe durch Spaltung beider Sn–S-Bindungen in Bis(trimethylstannyll)sulfid (**1**) zu erhalten, führten bisher auch nur zu unerwarteten Reaktionen<sup>5–8)</sup>.

Eine Vereinfachung des Reaktionsgeschehens war zu erwarten durch Senkung der Substitutions- bzw. Aggregationsneigung der Metallkomponente und der Basizität der Zinnkomponente. Wir untersuchten deshalb die Reaktionen von **1** und der entsprechenden Selenverbindung **2** mit  $(\text{CO})_5\text{ReCl}$  (**3**).

<sup>1)</sup> Vgl. *H. Vahrenkamp*, *Angew. Chem.* **87**, 363 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 322 (1975).

<sup>2)</sup> *E. W. Abel* und *B. C. Crosse*, *Organomet. Chem. Rev.* **2**, 454 (1967).

<sup>3)</sup> *E. W. Abel* und *B. C. Crosse*, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1141.

<sup>4)</sup> *W. Ehl* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **103**, 3563 (1970).

<sup>5)</sup> *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **103**, 3580 (1970).

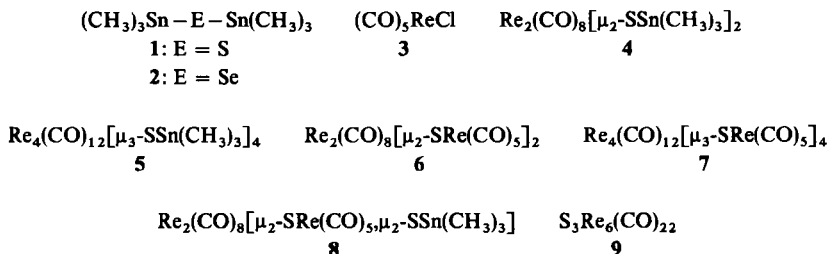
<sup>6)</sup> *P. J. Vergamini*, *H. Vahrenkamp* und *L. F. Dahl*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6326 (1971).

<sup>7)</sup> *P. J. Vergamini*, *H. Vahrenkamp* und *L. F. Dahl*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6327 (1971).

<sup>8)</sup> *V. Küllmer* und *H. Vahrenkamp*, unveröffentlicht.

## Umsetzungen

Die einfache Zinn-Schwefel-Spaltung von 1 mit 3 hatte in guten Ausbeuten den doppelt schwefelverbrückten Zweikernkomplex 4 ergeben<sup>5,9)</sup>. Erhitzen in Lösung hatte ihn in das cuban-analoge tetramere 5 übergeführt. 4 mit dem zweifach und 5 mit dem dreifach verbrückenden Schwefelliganden enthalten die wesentlichen Strukturmerkmale schwefelverbrückter Mangan- und Rheniumcarbonylkomplexe. Ihre weitere Umsetzung mit 3 sollte zu Komplexen mit vergleichbaren Strukturen, z. B. 6 und 7, führen.



Unsere Versuche zur Darstellung von 6 waren jedoch erfolglos. Die Umsetzung von 4 mit 3 in 1,2-Dimethoxyethan lieferte bei 60°C in geringer Ausbeute den dunkelroten halb-substituierten Komplex 8 und bei 70°C ein rotes, vorwiegend 8 enthaltendes Substanzgemisch. Wurde die Temperatur erhöht, um die Spaltung der letzten Zinn-Schwefel-Bindung zu erzwingen, dann resultierten uneinheitliche orangefarbene Produkte, deren niedriger CO-Gehalt auf beginnende Aggregation unter CO-Abspaltung hindeutet. Und erst bei längerem Rückflußkochen wurde wieder eine einheitliche Substanz in geringer Ausbeute erhalten: der hellgelbe schwerlösliche Komplex, dem wir die Cubanstruktur 7 zuschreiben.

Zur Untersuchung des Zwischenbereiches zwischen 8 und 7 wurde das uneinheitliche orangefarbene Produkt einer Soxhlet-Extraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unterworfen. Dabei wurde es jedoch weitgehend zerstört und in geringem Maße in den bekannten Cluster 9<sup>10)</sup> umgewandelt (s. u.). Die thermische Umwandlung von 8 erlaubte dagegen weitere Schlüsse. Neben carbonylfreien Zinnverbindungen lieferte sie die Cubankomplexe 5 und 7. Deren Bildung läßt sich durch Gl. (1) formulieren, die verständlich macht, daß 7 ohne die intermediäre Bildung von 6 entstehen kann.



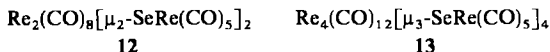
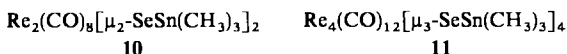
Die Sequenz 1 → 4 → 8 → 7 scheint demnach das Reaktionssystem 1/3 im Molverhältnis 1:2 angenähert zu beschreiben.

Wesentlich einfacher verliefen die entsprechenden Reaktionen von Bis(trimethylstannyl)selenid (2) mit 3. Hier waren beim Molverhältnis 1:1 die zu 4 und 5 analogen Komplexe 10 und 11 entstanden<sup>11)</sup>. Die weiteren Umsetzungen von 2 oder 10 mit 3 ergaben in mittleren Ausbeuten nur ein Produkt, den orangefarbenen Komplex 12, der der nicht erhaltenen Schwefelverbindung 6 entspricht. 12 wurde analytisch und durch röntgenographische Molmassebestimmung identifiziert.

<sup>9)</sup> V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 109, 1560 (1976).

<sup>10)</sup> P. J. Vergamini und L. F. Dahl, unveröffentlicht, P. J. Vergamini, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin, Madison 1971, vgl. Lit.<sup>11)</sup>

<sup>11)</sup> V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 228 (1977).



Mehrstündiges Kochen von **12** in 1,2-Dimethoxyethan führte nicht zu dem mit **7** verwandten Komplex **13**, sondern zu langsamer Zersetzung. Die Tatsache, daß von den Paaren **6/12** und **7/13** nur die Komplexe **7** und **13** erhalten werden konnten, verdeutlicht erneut<sup>11)</sup> die mit der unterschiedlichen Basizität von Schwefel und Selen einhergehende abgestufte Fähigkeit dieser beiden Elemente zur Mehrkernkomplex-Stabilisierung, liefert aber zunächst keine Erklärung für die Nichtexistenz von **6**.

### Strukturdiskussion

Der Komplex **8** (vgl. Tab. 1 und 2 und Abb. 1) kristallisiert mit der erwarteten Struktur mit einem vollständig planaren  $\text{Re}_2\text{S}_2$ -Viereck, gegen dessen Ebene die beiden *anti*-ständigen Gruppen  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$  mit  $41^\circ$  und  $(\text{CO})_5\text{Re}$  mit  $33^\circ$  relativ flach geneigt sind. Die Geometrie des  $\text{Re}_2\text{S}_2$ -Vierecks entspricht der bei bekannten ähnlichen Komplexen<sup>12, 13)</sup>. Gleiches gilt für die  $\text{Re}-\text{S}$ -Abstände von 2.52 bzw. 2.54 Å<sup>12-15)</sup>, wobei auffällt, daß diese Bindungen innerhalb und außerhalb des  $\text{Re}_2\text{S}_2$ -Vierecks praktisch gleich lang sind. Die Atomabstände in den Gruppen  $(\text{CO})_5\text{Re}$ ,  $(\text{CO})_4\text{Re}$ <sup>12-17)</sup> und  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ <sup>18-20)</sup> sind ebenfalls normal.

Im Gegensatz zu den Abständen und Winkeln in den einzelnen Molekülbausteinen von **8** zeigt aber die Geometrie des Gesamtmoleküls dessen innere Spannungen an. Denn sowohl die  $(\text{CO})_5\text{Re}$ -Gruppe als auch die  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe kommen in Konflikt mit den senkrecht zum  $\text{Re}_2\text{S}_2$ -Viereck stehenden Carbonylgruppen. Und die  $(\text{CO})_5\text{Re}$ -Gruppe stößt sich dazu noch mit den  $\text{CO}$ -Gruppen **11** und **21**. Das wesentliche Ergebnis dieser Abstoßungen sind die erwähnten flachen Neigungen der  $\text{S1}-\text{Re3}$ - und  $\text{S2}-\text{Sn}$ -Bindungen gegen die  $\text{S}_2\text{Re}_2$ -Ebene, die auch in den deutlich über den Tetraederwinkel aufgeweiteten entsprechenden Winkeln an  $\text{S1}$  und  $\text{S2}$  zum Ausdruck kommen. Die kurzen Kontaktabstände  $\text{O11}-\text{O15}$  (3.26 Å) und  $\text{O13}-\text{O16}$  (3.15 Å) demonstrieren den geringen Spielraum der  $(\text{CO})_5\text{Re}$ -Gruppen. Wie die Seitenansicht des Moleküls **8** zeigt, weichen infolge der Abstoßungen nicht nur die externen Schwefelsubstituenten  $(\text{CO})_5\text{Re}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$  aus, sondern auch die Carbonylgruppen senkrecht zur  $\text{Re}_2\text{S}_2$ -Ebene und in geringem Maße auch die Carbonylgruppen in dieser Ebene. Für die Atome  $\text{Re11}$  und  $\text{Re21}$  resultiert daraus eine stark verzerrte Oktaedergeometrie.

<sup>12)</sup> W. Harrison, W. C. Marsh und J. Trotter, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1009.

<sup>13)</sup> G. Thiele, G. Liehr und E. Lindner, J. Organomet. Chem. **70**, 427 (1974).

<sup>14)</sup> V. G. Albano, P. L. Bellon und G. Ciani, J. Organomet. Chem. **31**, 75 (1971).

<sup>15)</sup> G. Thiele und G. Liehr, Chem. Ber. **104**, 1877 (1971).

<sup>16)</sup> M. J. Bennett, W. A. G. Graham, J. K. Hoyano und W. L. Hutcheon, J. Am. Chem. Soc. **94**, 6232 (1972).

<sup>17)</sup> 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).

<sup>18)</sup> G. M. Sheldrick und W. S. Sheldrick, J. Chem. Soc. A **1970**, 490.

<sup>19)</sup> G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, R. F. Dalton und K. Jones, J. Chem. Soc. A **1970**, 493.

<sup>20)</sup> K. Furue, T. Kimura, N. Yasuoka, N. Kasai und M. Kakudo, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 1661 (1970).

Tab. 1. Atomparameter und Abstände (in Å) von 8

Atom	x	y	z	B	Bindung	Länge	Bindung	Länge
Re3	0.0127(4)	0.2500	0.9877(3)	a)	1. Bindungslängen		2. intramolekulare	
Sn	0.6300(6)	0.2500	0.4918(5)	a)			Kontaktabstände	
S1	0.1734(22)	0.2500	0.7946(17)	a)	Re11-S1	2.54(1)		
S2	0.5123(20)	0.2500	0.7007(18)	a)	Re11-S2	2.52(1)	Re11-Re21	3.891(3)
C7	-0.1193(89)	0.2500	1.1257(79)	4.1(1.6)	Re3-S1	2.53(2)	S1-S2	3.22(3)
O7	-0.1961(91)	0.2500	1.2103(74)	8.2(1.9)	Sn-S2	2.45(2)	S1-C15	3.12(5)
C8	0.4543(77)	0.2500	0.3277(66)	2.9(1.3)	Re11-C11	1.96(7)	S1-C12	3.15(6)
Re11	0.3444(2)	0.1212(1)	0.7468(2)	a)	Re11-C12	2.03(5)	S2-C13	2.94(6)
C11	0.2036(78)	0.0291(46)	0.7957(63)	5.8(1.5)	Re11-C13	1.90(5)	C13-C14	2.69(7)
C12	0.2302(62)	0.1193(40)	0.5630(55)	4.2(1.1)	Re11-C14	1.88(5)	C16-C26	2.67(9)
C13	0.4591(56)	0.1268(36)	0.9154(49)	3.6(1.0)	Re3-C15	1.99(4)	013-016	3.15(6)
C14	0.4798(52)	0.0366(32)	0.6898(44)	2.7(0.9)	Re3-C16	1.92(6)	011-015	3.26(7)
C15	-0.1106(49)	0.1552(31)	0.8910(43)	2.4(0.8)	Re3-C7	1.91(8)		
C16	0.1415(67)	0.1618(43)	1.0771(58)	5.1(1.3)			3. kürzeste	
C19	0.7791(65)	0.1334(39)	0.5072(56)	4.9(1.3)	Sn-C8	2.15(6)	intermolekulare	
O11	0.1224(57)	-0.0187(36)	0.8367(49)	7.7(1.3)	Sn-C19	2.20(6)	Kontaktabstände	
O12	0.1571(48)	0.1297(31)	0.4639(45)	6.2(1.0)	C11-O11	1.12(9)	O15-(C19)*	3.35(7)
O13	0.5273(54)	0.1197(33)	1.0158(49)	7.0(1.1)	C12-O12	1.15(7)	O15-(O13)*	3.31(7)
O14	0.5565(44)	-0.0235(27)	0.6616(38)	5.1(0.9)	C13-O13	1.13(7)	O15-(O26)*	3.18(6)
O15	-0.1797(52)	0.1056(33)	0.8366(44)	6.8(1.1)	C14-O14	1.18(6)	O16-(O24)*	3.06(5)
O16	0.2082(40)	0.1026(25)	1.1280(34)	4.4(0.7)	C15-O15	1.08(6)	O16-(O21)*	3.23(6)
					C16-O16	1.16(7)	O7-(C8)*	3.41(11)
					C7-O7	1.15(11)	O7-(Sn)*	3.38(8)
							O7-(C19)*	3.51(9)

a) die anisotropen Temperaturfaktoren  $B_{ij}$  sind

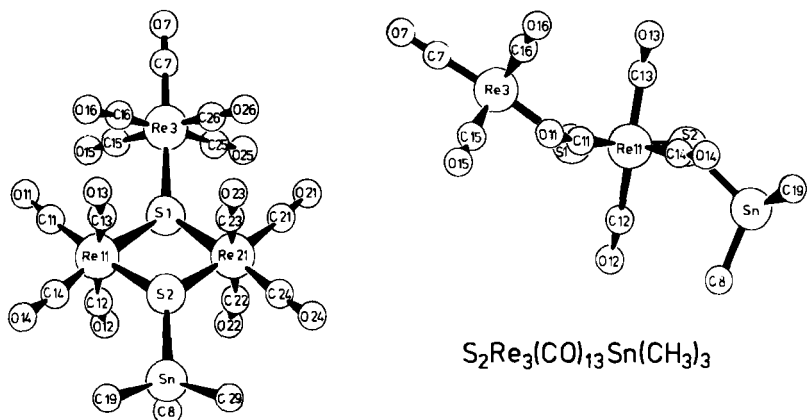
	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Re11	3.5(1)	1.8(1)	3.2(1)	0.0(1)	1.4(1)	0.0(1)
Re3	3.7(2)	2.5(1)	2.7(1)	0.0	1.3(1)	0.0
Sn	3.5(2)	3.2(2)	3.5(2)	0.0	1.3(2)	0.0
S1	3.9(8)	1.5(6)	3.5(9)	0.0	2.2(7)	3.0
S2	2.3(7)	3.6(8)	2.9(7)	0.0	1.5(6)	0.0

[C20776. tab.1]

Tab. 2. Bindungswinkel in 8

Winkel	Grad	Winkel	Grad	Winkel	Grad
1. an Re11		2. an Re3		4. an S1	
S1-Re11-S2	79.3(5)	S1-Re3-C15	86.5(1.3)	Re11-S1-Re21	100.2(7)
S1-Re11-C11	95.4(2.1)	S1-Re3-C16	90.9(1.9)	Re11-S1-Re3	122.5(4)
S1-Re11-C12	86.4(1.7)	S1-Re3-C7	176.5(2.3)	5. an S2	
S1-Re11-C13	93.8(1.7)	C15-Re3-C16	90.0(2.2)	Re11-S2-Re21	101.3(7)
S1-Re11-C14	171.2(1.5)	C15-Re3-C7	91.1(2.1)	Re11-S2-Sn	117.9(5)
S2-Re11-C11	174.0(2.1)	C16-Re3-C7	91.6(2.5)	6. an den C-Atomen	
S2-Re11-C12	95.0(1.7)	C15-Re3-C25	91.8(1.8)	Re11-C11-O11	172.2(5.9)
S2-Re11-C13	82.2(1.7)	C16-Re3-C26	88.1(2.6)	Re11-C12-O12	170.1(5.2)
S2-Re11-C14	93.8(1.5)	3. an Sn		Re11-C13-O13	172.0(5.1)
C11-Re11-C12	87.4(2.5)	S2-Sn-C8	109.7(2.0)	Re11-C14-O14	172.6(4.2)
C11-Re11-C13	95.5(2.4)	S2-Sn-C19	103.9(1.6)	Re3-C15-O15	178.1(4.4)
C11-Re11-C14	91.8(2.5)	C8-Sn-C19	115.7(1.7)	Re3-C16-O16	173.4(5.1)
C12-Re11-C13	177.0(2.3)	C19-Sn-C29	106.7(2.1)	Re3-C7-O7	178.7(7.1)
C12-Re11-C14	88.8(2.1)				
C13-Re11-C14	90.6(2.0)				

[C20776. tab.2]



[C2877/B.1]

Abb. 1. Ansichten von **8** senkrecht und parallel zur Re–Re-Verbindungsline

Die Struktur von **8** läßt so verstehen, warum der Komplex **6** instabil zu sein scheint. Denn der Ersatz der  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe durch eine zweite  $(\text{CO})_5\text{Re}$ -Gruppe müßte zu einer Verstärkung der intramolekularen sterischen Hinderung führen. Die so erschwerte Substitution dieser  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe verlangt nach höheren Reaktionstemperaturen, bei denen bereits die Aggregation der Moleküle unter CO-Abspaltung einsetzt. Die treibende Kraft bei der Aggregation scheint dann nicht vorwiegend die Erleichterung der sterischen Spannungen zu sein, wie ein Vergleich des  $\text{Re}11\text{—S}1\text{—Re}3$ -Winkels in **8** mit den kleineren Winkeln zu externen Schwefelsubstituenten in cubanartigen Re–S-Clustern<sup>10, 12)</sup> zeigt. Vielmehr liefert hier die Ausbildung weiterer Re–S-Bindungen zusätzliche Energie.

Die Bildung des Selenkomplexes **12** im Vergleich zum Schwefelkomplex **6** ist dagegen in zweifacher Hinsicht begünstigt. Einmal erlaubt der größere Re–Se-Abstand eine weniger gespannte Molekülgeometrie, zum anderen bedingt die geringere Basizität des Selen eine geringere Neigung zur Aggregation. Die im Vergleich zu den Komplexen **6** und **12** umgekehrten Stabilitätsverhältnisse bei den Komplexen **7** und **13** liefern eine komplementäre Bestätigung dieser Argumentation.

Die Indizien zur Festlegung der Struktur von **7** sind im wesentlichen indirekter Natur, da der in organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Komplex nicht kristallin erhalten werden konnte. Neben der Vollanalyse spricht insbesondere das IR-Spektrum in Aceton, das die typischen Banden einer  $(\text{CO})_5\text{ReX}$ -Gruppierung und der  $(\text{CO})_3\text{Re}$ -Einheit in den cubanartigen Komplexen wie **5** zeigt, für die gewählte Formulierung. Die unabhängige Synthese von **7** aus **5** und  $(\text{CO})_5\text{ReCl}$  gelang nicht, da sich das vierfach koordinierte Schwefelatom in **5** einer Sn–S-Spaltung widersetzt. Die gleiche Beobachtung wurde auch bei dem Versuch der Reaktion von **5** mit anderen Organo-Übergangsmetall-Halogeniden gemacht, die sich mit **4** umsetzen<sup>5, 6, 8)</sup>.

Die Aufarbeitung der bei höheren Temperaturen aus **1** bzw. **4** und  $(\text{CO})_5\text{ReCl}$  entstehenden Produkte auf verschiedenen Wegen (s. o.) führte entweder zu **7** oder zu **9**. Daß dieser Verwandtschaft in der Herkunft auch eine Verwandtschaft der Strukturen entsprechen

sollte, ist ein weiteres Indiz für die angenommene Struktur von 7. Abb. 2 soll dies durch Gegenüberstellung verdeutlichen.

Während so die Strukturchemie dieser Verbindungen eine Systematik erkennen läßt, erscheint uns das Problem ihrer präparativen Beherrschung weiterhin ungelöst.

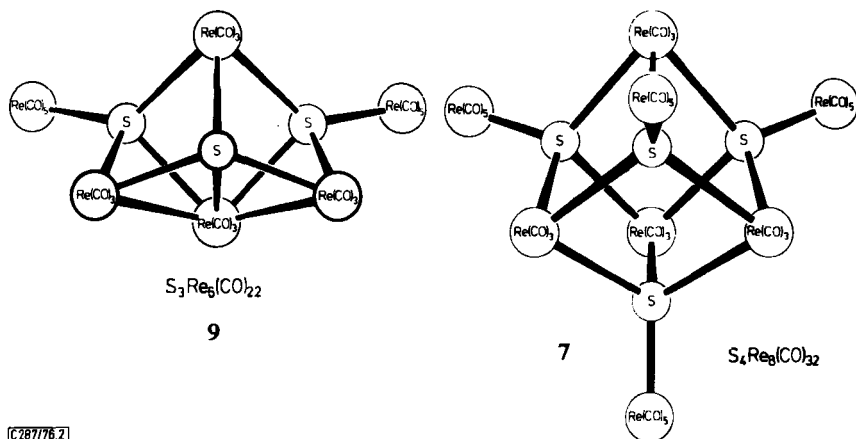


Abb. 2. Gegenüberstellung der röntgenographisch<sup>10)</sup> bestimmten Struktur von 9 und der angenommenen Struktur von 7

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft* unterstützt. Das *Rechenzentrum der Universität Freiburg* stellte Rechenzeit zur Verfügung.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluß in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die isolierten Feststoffe wurden, auch wenn sie luftstabil zu sein schienen, unter Stickstoff aufbewahrt. — NMR-Spektren: Gegen int. TMS, Varian T-60A. — IR-Spektren: Perkin Elmer 177. — Die kristallographische Datensammlung erfolgte mit einem Nonius-CAD 4-Diffraktometer.

### ( $\mu_2$ -Pentacarbonylrheniothio)-( $\mu_2$ -trimethylstannylthio)-octacarbonyldirhenium (8)

a) 280 mg (0.28 mmol) 4<sup>5,9)</sup> und 194 mg (0.54 mmol) 3 in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden 20 min auf 60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen kristallisierte ein dunkelrotes Produkt aus, das abfiltriert, mit wenig 1,2-Dimethoxyethan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurde. Unter dem Mikroskop stellte sich heraus, daß es mit weißem kristallinen 3 durchsetzt war. Letzteres wurde bei 60°C/10<sup>-2</sup> Torr absublimiert. Zurück blieben 65 mg (20%) dunkelrotes, kristallines, luftempfindliches 8 vom Zers.-P. 110°C. — IR (CHCl<sub>3</sub>): CO-Valenzschwingungen 2141 s, 2085 s, 2040 sst, 2004 m, 1993 m, 1968 cm<sup>-1</sup> m.

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>13</sub>Re<sub>3</sub>Sn (1150.7) Ber. C 16.70 H 0.78 O 18.08 S 5.57 Sn 10.32  
 Gef. C 17.05 H 0.50 O 18.60 S 5.60 Sn 10.06

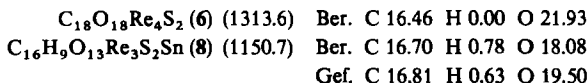
b) Wurde beim gleichen Ansatz wie unter a) 20 min auf 70°C erhitzt, dann schieden sich beim Abkühlen 60 mg eines hellroten Pulvers ab, das nach Waschen mit 2 ml 1,2-Dimethoxyethan und Trocknen i. Hochvak. einen Zers.-P. von 250°C und CO-Valenzschwingungsbanden in CHCl<sub>3</sub> bei 2140 ss, 2085 s, 2040 sst, 2004 m, 1990 m, 1965 m und 1927 cm<sup>-1</sup> m zeigte. Die Analyse dieses

Pulvers (gef. C 17.00, H < 0.50, O 17.75, S 5.55) deutete zusammen mit dem IR-Spektrum an, daß vorwiegend **8** entstanden war, diesmal allerdings in nichtkristalliner Form.

*Darstellung der uneinheitlichen orangefarbenen Produkte*

a) 1.2 g (3.3 mmol) **3** und 0.73 g (0.2 mmol) **1** in 4.5 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden 1 h bei 85°C gerührt, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war und sich nach und nach ein orangefarbener Niederschlag bildete. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, mit Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es hinterblieben 1.05 g eines in polaren organischen Lösungsmitteln mäßig löslichen orangefarbenen Pulvers mit Zers.-P. > 145°C. — IR (CHCl<sub>3</sub>): CO-Valenzschwingungen 2140 s, 2088 s, 2040 sst, 2005 m, 1996 m, 1960 m, 1935 m (Sch), 1925 m; in KBr 2140 m, 2080 st, 2043 sst (Sch), 2027 sst, 1997 sst, 1988 sst (Sch), 1965 sst, 1920 cm<sup>-1</sup> sst.

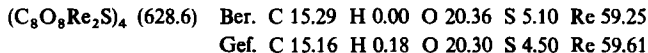
b) 280 mg (0.28 mmol) **4** und 205 mg (0.57 mmol) **3** wurden in 2 ml 1,2-Dimethoxyethan 20 min auf 80°C erhitzt, wobei keine Gasentwicklung sichtbar wurde. Beim Abkühlen schieden sich 100 mg des orangefarbenen Pulvers vom Zers.-P. > 250°C ab, die mit wenig 1,2-Dimethoxyethan gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden. — IR (CHCl<sub>3</sub>): CO-Valenzschwingungen 2139 s, 2085 m, 2039 sst, 2004 st, 1993 Sch, 1975 Sch, 1958 m, 1934 cm<sup>-1</sup> st.



*Tetrakis(μ<sub>3</sub>-pentacarbonylrheniothio)-tetrakis(tricarbonylrhenium) (7)*

a) 750 mg (0.73 mmol) **4** und 520 mg (1.45 mmol) **3** in 15 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden 1.5 h unter Rückfluß gekocht. Das dabei ausgefallene zitronengelbe Pulver wurde abfiltriert, mit 10 ml 1,2-Dimethoxyethan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 205 mg (22%) **7** vom Zers.-P. 245°C.

b) 65 mg des aus **4** und **3** bei 70°C erhaltenen orangefarbenen Pulvers wurden in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan 45 min unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung wie oben ergab 35 mg **7**. — IR (Aceton): CO-Valenzschwingungen 2145 ss, 2047 sst, 2010 m, 1950 s, 1915 m; in KBr 2148 m, 2080 Sch, 2036 sst, 2009 sst, 1946 Sch, 1903 cm<sup>-1</sup> sst.



c) 180 mg (0.10 mmol) **5** und 145 mg (0.40 mmol) **3** wurden in 5 ml 1,2-Dimethoxyethan 2 h unter Rückfluß gekocht. Dabei bildete sich kein Niederschlag, und nach Einengen auf 1 ml und Abkühlen kristallisierte ein Teil von **5** wieder aus. Auch beim Kochen in Diethylenglycol-dimethylether setzten sich die Komponenten nicht um, sondern es trat allmählich Zersetzung der Lösung unter Schwarzfärbung ein.

*Darstellung von S<sub>3</sub>Re<sub>6</sub>(CO)<sub>22</sub> (9):* 1.0 g des aus **1** und **3** erhaltenen orangefarbenen Pulvers wurden in einer Soxhlet-Apparatur einen Tag mit 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Danach hatte sich aus der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung ein gelbbrauner Niederschlag abgeschieden, der in organischen Lösungsmitteln unlöslich war. Durch Auslesen von Hand konnten daraus 40 mg orangefarbenes, kristallines **9** gewonnen werden, dessen Zers.-P. von 135°C und IR-Spektrum (in KBr: 2143 s, 2088 m, 2032 st, 2006 st, 1988 st, 1932 st, 1923 cm<sup>-1</sup> st) mit den angegebenen Daten für **9**<sup>10)</sup> übereinstimmen, von denen des orangefarbenen Pulvers aber deutlich abwichen.

*Zersetzung von 8*

a) In CCl<sub>4</sub> bei Raumtemp.: Eine gesättigte Lösung von **8** in CCl<sub>4</sub> zeigte sofort nach dem Lösen ein NMR-Signal bei δ = 0.55 ppm, das im Verlauf von vier Tagen zugunsten von zwei Signalen bei 0.88 und 1.25 ppm im Intensitätsverhältnis 1:2 verschwand, wobei die Lösung trübe wurde.

b) In  $\text{CCl}_4$  beim Erwärmen: Eine gesättigte Lösung von **8** in  $\text{CCl}_4$  hatte sich nach 3 h bei  $50^\circ\text{C}$  vollständig unter Trübung zersetzt. Ihr NMR-Spektrum zeigte dann Signale bei  $\delta = 0.63, 0.88$  und  $1.25$  ppm im Intensitätsverhältnis 1:2:4, von denen das erste dem Komplex **5** zugeschrieben werden kann.

c) In 1,2-Dimethoxyethan in der Siedehitze: 300 mg (0.26 mmol) **8** in 5 ml 1,2-Dimethoxyethan wurden 2 h unter Rückfluß gekocht. Dabei fielen 120 mg (74%, bezogen auf Gl. 1) hellgelbes **7** aus. Nach Filtrieren wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 10 ml Benzol in der Siedehitze ausgezogen, wobei ein grüner Rückstand hinterblieb. Das NMR-Spektrum dieser Benzollösung war dem der in der Hitze erzeugten  $\text{CCl}_4$ -Lösung der Zersetzungsprodukte von **8** ähnlich. Einengen der Lösung auf 4 ml und Abkühlen führte zur Kristallisation von 30 mg (25%, bezogen auf Gl. 1) **5**. Weiteres Einengen der Lösung und Zugabe von Petrolether fällten Gemische der anderen Zersetzungsprodukte. Wurde die Reaktionslösung nach dem Abfiltrieren von **7** mit Benzol als Laufmittel an einer  $2\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ -Kieselgel-Säule chromatographiert, dann eluierten 400 ml Benzol bei nur geringer Substanztrennung 55 mg eines Gemisches von **7** und zwei anderen Produkten mit NMR-Signalen in Benzol bei  $\delta = 0.85$  und  $0.97$  ppm. Auswaschen der Säule mit 200 ml Tetrahydrofuran lieferte danach 80 mg eines Gemisches, das neben geringen Mengen der anderen Produkte vorwiegend die Substanz mit dem NMR-Signal in  $\text{CCl}_4$  bei  $1.25$  ppm enthielt. Diese Substanz konnte durch Umkristallisieren nicht angereichert werden. Im IR-Spektrum des mit Tetrahydrofuran eluierten Gemisches traten CO-Valenzschwingungsbanden bei  $2048, 2020$  st und  $1923\text{ cm}^{-1}$  st auf, die schwächer waren als die anderen Banden des Spektrums. Daraus kann geschlossen werden, daß der Hauptbestandteil keine Carbonylliganden enthält.

*Bis*( $\mu_2$ -pentacarbonylrhenioseleno)-octacarbonyldirhenium (**12**)

a) 175 mg (0.43 mmol) **2** und 300 mg (0.83 mmol) **3** wurden in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan 20 min bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Nach dem Abkühlen schieden sich 95 mg (33%) orangefarbenes **12** vom Zers.-P.  $160^\circ\text{C}$  ab, die mit wenig  $\text{CCl}_4$  gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden.

b) 300 mg (0.28 mmol) **10** und 203 mg (0.56 mmol) **3** lieferten in 30 min bei  $55^\circ\text{C}$  auf die gleiche Weise 190 mg (48%) **12**. — IR ( $\text{CHCl}_3$ ): CO-Valenzschwingungen 2135 s, 2080 s, 2041 sst, 2012 m (Sch), 1995 m, 1964 m,  $1928\text{ cm}^{-1}$  m.

$(\text{C}_9\text{O}_9\text{Re}_2\text{Se})_2$  (703.5)<sub>2</sub> Ber. C 15.37 H 0.00 O 20.47 Gef. C 15.57 H 0.41 O 20.25

Zur kristallographischen Molekülmassebestimmung von **12** wurde von dem Pulver mit  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung eine Guinier-Aufnahme angefertigt. Die Indizierung dieser Aufnahme nach *de Wolff*<sup>21)</sup> führte auf ein monoklines Kristallgitter, dessen Gitterkonstanten  $a = 16.15$  (1) Å,  $b = 14.94$  (1) Å,  $c = 11.91$  (1) Å und  $\beta = 90.85$  (5)° sind. Aus dem Volumen der Elementarzelle von  $2873\text{ Å}^3$  und der gemessenen Dichte  $3.32$  (2) g/cm<sup>3</sup> errechnete sich mit der Annahme von 4 Molekülen **12** pro Elementarzelle die Mol.-Masse 1436 (20).

*Zersetzung von 12*: Wurde bei der Darstellung von **12** längere Zeit zum Sieden erhitzt, so schieden sich unlösliche braune Pulver wechselnder Zusammensetzung aus. Aus 400 mg (0.37 mmol) **10** und 270 mg (0.74 mmol) **3** wurden nach 4.5 h 95 mg einer Substanz erhalten, deren IR-Spektrum im CO-Valenzschwingungsbereich (in KBr 2141 s, 2090 st, 2007 sst, 1992 st (Sch),  $1942\text{ cm}^{-1}$  st) keine Ähnlichkeit mit dem von **7** hatte.

*Kristallstrukturanalyse von 8*: Kristalle von **8** ließen sich wegen der Zersetzlichkeit der Substanz nur unmittelbar aus der Darstellungsreaktion erhalten. Sie fielen nur in dünnen Blättchen und stets verzwilligt an. Die Strukturbestimmung wurde mit einem Kristall der ungefähren Größe  $0.25 \times 0.09 \times 0.07$  mm durchgeführt, der aus einem Zwillingskristall herausgeschnitten wurde. **8** kristalli-

<sup>21)</sup> P. M. de Wolff, Acta Crystallogr. **10**, 590 (1957).



siert monoklin mit  $a = 8.795(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.092(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.131(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.82(1)^\circ$ ,  $d_{\text{ber.}} = 2.86 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_{\text{gef.}} = 2.85 \text{ g/cm}^3$ .

Die Struktur wurde nach der Schweratom-Methode gelöst. Von den diffraktometrischen, bis zu einem  $\Theta$ -Wert von  $25^\circ$  vermessenen 2412 unabhängigen Reflexen wurden 1105 mit  $I \geq 2\sigma(I)$  zur Rechnung verwendet. Die Auslöschung entlang  $0k0$ , die statistische Analyse und die Patterson-Synthese bestimmten als wahrscheinlichste Raumgruppe  $P2_1/m$ . Damit war festgelegt, daß die Moleküle von **8** auf den kristallographischen Spiegelebenen lokalisiert sein mußten. Zur Aufindung aller Nicht-Wasserstoff-Atome waren zwei Fourier-Synthesen erforderlich. Bei der Kleinst-Quadrat-Verfeinerung wurden für Rhenium, Zinn und Schwefel anisotrope Temperaturfaktoren verwendet und für Rhenium und Zinn die anomale Dispersion berücksichtigt. Der abschließende  $R$ -Wert bei Einheitswichtung war 0.076, die abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte Extrema von  $+3.0$  und  $-2.6 e/\text{\AA}^3$  in unmittelbarer Nähe der Rheniumatome.

[287/76]