

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

111. Jahrg. Nr. 6

2067–2468

Darstellung, Eigenschaften und Struktur von Phosphinato-Komplexen des Rheniums

Hans-Henning Oetjen, Ekkehard Lindner und Joachim Strähle*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 30. September 1977

Durch Photolyse von R_2PO_2H mit $[Re(CO)_5]_2$ in THF oder 1,4-Dioxan erhält man die Solvens-Addukte $[R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ (**1a, b**) [$R = CH_3$ (**a**); C_6H_5 (**b**)]. Während der Austausch von L durch CO zu den dimeren Komplexen $[R_2PO_2Re(CO)_4]_2$ (**2a, b**) führt, bilden sich bei der Abspaltung von L die Tricarbonyl-Verbindungen $[R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ (**3a, b**). Zu **2b** und **3b**, zwischen denen ein reversibles Gleichgewicht besteht, gelangt man auch bei der Einwirkung von $BrRe(CO)_5$ auf $(C_6H_5)_2PO_2Ag$. **2b** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die IR- und Raman-Spektren werden diskutiert, die ^{31}P -NMR-Daten mitgeteilt.

Preparation, Properties and Structure of Phosphinato Complexes of Rhenium

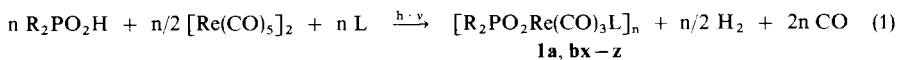
The solvent adducts $[R_2PO_2Re(CO)_3L]_n$ (**1a, b**) [$R = CH_3$ (**a**); C_6H_5 (**b**)] are obtained by photolysis of R_2PO_2H with $[Re(CO)_5]_2$ in THF or 1,4-dioxane. Whereas substitution of L by CO forms the dimeric complexes $[R_2PO_2Re(CO)_4]_2$ (**2a, b**), elimination of L yields the tricarbonyl compounds $[R_2PO_2Re(CO)_3]_n$ (**3a, b**). **2b** and **3b** between which exists a reversible equilibrium are also obtained by the reaction of $BrRe(CO)_5$ with $(C_6H_5)_2PO_2Ag$. **2b** crystallizes triclinic in the space group $P\bar{1}$ with $Z = 2$. The IR and Raman spectra are discussed, the ^{31}P NMR data reported.

Im Rahmen von Untersuchungen über Dreizentren-Systeme als Liganden wurde vor einigen Jahren über die Synthese und Struktur einiger Carboxylato- und Phosphinato-Komplexe von Metallen in niedrigen formalen Oxidationsstufen berichtet, in denen der Sauerstoff auch ganz

oder teilweise durch Schwefel ersetzt ist. Monomere Chelat-Komplexe des Typs $\text{RCS}_2\text{M}(\text{CO})_4^{1-6)}$ und $\text{R}_2\text{PS}_2\text{M}(\text{CO})_4^{7,8)}$ [$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$] sind beständig, letztere lassen sich jedoch reversibel in die Dimeren $[\text{R}_2\text{PS}_2\text{M}(\text{CO})_3]_2$ überführen⁹⁾. Carboxylato-Komplexe erhält man als Dimere der Zusammensetzung $[\text{RCO}_2\text{Re}(\text{CO})_3]_2$, welche unter CO-Druck reversibel in die monomeren, mit den entsprechenden Alkoxy-carbonyl-Verbindungen^{10,11)} strukturisomeren Spezies $\text{RCO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ übergehen¹²⁾. Zweizählige Verknüpfung der RCO_2^- -Liganden liegt in den phosphinsubstit. Komplexen vor^{13,14)}. Die als Zwischenglieder fungierenden Thiocarboxylato-Komplexe nehmen bezüglich ihrer Eigenschaften eine echte Mittelstellung ein^{2,15)}. Die labilen Thiophosphinato-Derivate $\text{R}_2\text{POSM}(\text{CO})_4$ [$\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$]^{16,17)} stabilisieren sich unter Bildung der Dimeren $[\text{R}_2\text{POSM}(\text{CO})_3]_2$ mit wahrscheinlich dreifach verbrückendem Sauerstoff^{17,18)}. Der schrittweise Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff führt also zu einschneidenden Änderungen der Komplexbildungseigenschaften dieser Dreizentren-Liganden. Um eine Lücke zu schließen, befaßt sich die vorliegende Arbeit mit der Synthese der weitgehend noch unbekanntenen Phosphinato-Komplexe von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen, um bezüglich ihres reaktiven Verhaltens und ihrer Strukturen einen Vergleich mit den Thioanalogen herzustellen.

Resultate und Diskussion

Bei der Photolyse¹⁹⁾ von $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ mit Dimethyl- oder Diphenylphosphinsäure in THF (x) oder 1,4-Dioxan (y) erhält man die farblosen, relativ stabilen Tricarbonyl-(phosphinato)-Solvens-Addukte des Rheniums $[\text{R}_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}]_n$ (**1a, bx** und **1by**):



1a, bx - z

	L	THF	1,4-Dioxan	Aceton
a: R = CH ₃		x	y	z
b: R = C ₆ H ₅				

Reaktion (1) verläuft über einen photochemisch intermediär gebildeten Rhenium-Solvens-Komplex²⁰⁾, der in einem weiteren Schritt mit der betreffenden Phosphinsäure

¹⁾ J. A. Cohen und F. Basolo, Inorg. Chem. **3**, 1641 (1964).

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

³⁾ E. Lindner und H. Weber, Z. Naturforsch., Teil B **24**, 1402 (1969).

⁴⁾ E. Lindner, R. Grimmer und H. Weber, J. Organomet. Chem. **23**, 209 (1970); Angew. Chem. **82**, 639 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 639 (1970).

⁵⁾ E. Lindner und R. Grimmer, J. Organomet. Chem. **25**, 493 (1970).

⁶⁾ G. Thiele und G. Liehr, Chem. Ber. **104**, 1877 (1971).

⁷⁾ E. Lindner und K.-M. Matejcek, J. Organomet. Chem. **29**, 283 (1971).

⁸⁾ E. Lindner und K.-M. Matejcek, J. Organomet. Chem. **34**, 195 (1972).

⁹⁾ G. Thiele, G. Liehr und E. Lindner, Chem. Ber. **107**, 442 (1974).

¹⁰⁾ Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber. **97**, 1693 (1964).

¹¹⁾ Th. Kruck, M. Höfler und M. Noack, Chem. Ber. **99**, 1153 (1966).

¹²⁾ E. Lindner und R. Grimmer, J. Organomet. Chem. **31**, 249 (1971).

¹³⁾ G. La Monica, S. Cenini, E. Forni, M. Marassero und G. Albano, J. Organomet. Chem. **112**, 297 (1976).

¹⁴⁾ W. K. Dean, G. L. Simon, P. Treichel und L. F. Dahl, J. Organomet. Chem. **50**, 193 (1973).

¹⁵⁾ W. Hieber und W. Rohm, Chem. Ber. **102**, 2787 (1969).

¹⁶⁾ E. Lindner und H.-M. Ebinger, J. Organomet. Chem. **47**, 133 (1973).

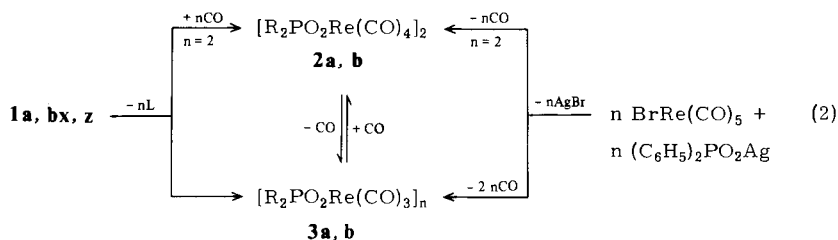
¹⁷⁾ E. Lindner und H.-M. Ebinger, Chem. Ber. **107**, 135 (1974).

¹⁸⁾ E. Lindner und H.-M. Ebinger, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 113 (1973).

¹⁹⁾ H. E. Podall und T. L. Iapalucci, J. Polymer. Sci., Part B **1**, 457 (1963).

²⁰⁾ W. Strohmeier, Angew. Chem. **76**, 873 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 730 (1964).

unter Oxidation des Rheniums zu **1** reagiert. Die Schwerlöslichkeit und die Massenspektren deuten auf eine polymere Anordnung von **1** hin (vgl. Abb. 1). In den Massenspektren von **1ax** und **1bx** findet man Peaks mit geringer Intensität für Bruchstücke mit zwei bzw. drei Rheniumatomen. Das koordinativ gebundene THF (**x**) läßt sich leicht durch andere Lewis-Basen wie Aceton (**z**) oder Kohlenmonoxid austauschen.



2a ist jedoch thermisch labil und kann nur in Lösung IR-spektroskopisch identifiziert werden. Der farblose, stabile Komplex **2b** entsteht in guter Ausbeute auch aus BrRe(CO)_5 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{Ag}$, ist in polaren organischen Solventien gut löslich, in Lewis-basischen Lösungsmitteln wie THF (**x**) geht er dagegen unter CO-Eliminierung wieder in **1bx** über. Nach dem Massenspektrum²¹⁾ und einer Kristallstrukturuntersuchung liegt **2b** dimer vor. Versuche, wie bei den Carboxylato-Komplexen¹²⁾ durch Aufpressen von CO auch monomeres $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{Re(CO)}_5$ zu isolieren, verliefen erfolglos.

Erwärmt man **1ax** auf 130°C, so wird THF (**x**) quantitativ abgespalten, wobei der Tricarbonylrhenium-Komplex $[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2\text{Re(CO)}_3]_n$ (**3a**) entsteht. Wegen der größeren Stabilität von **1bx** bildet sich die analoge Phenylverbindung **3b** nicht direkt aus dem THF-Komplex, sondern durch Erhitzen des weniger stabilen Aceton-Adduktes **1bz** auf 130°C. Zu **3b** gelangt man auch aus BrRe(CO)_5 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{Ag}$ oder durch CO-Abspaltung aus **2b** in *n*-Heptan bei 95°C. Der Vorgang ist reversibel; leitet man durch eine Suspension von **3b** in *n*-Heptan bei Raumtemperatur CO, so bildet sich **2b** zurück. Damit gelingt die CO-Aufnahme bereits unter wesentlich mildereren Bedingungen als bei den vergleichbaren Carboxylato- und Dithiophosphinato-Komplexen des Rheniums^{7, 12)}. Die farblosen, gegenüber nucleophilen Agentien empfindlichen Komplexe **3a, b** sind in unpolaren organischen Solventien unlöslich. In polaren Lösungsmitteln [THF (**x**) oder Aceton (**z**)] bilden sich die Solvens-Addukte **1** zurück.

Die IR-Spektren zeigen im 5 μ -Bereich für **1** und **3** drei und für **2** [C_{2v} -Lokalsymmetrie] vier intensive $\nu(\text{C}-\text{O})$, die jeweils für *cis*-ständige CO-Gruppen sprechen (vgl. Tab. 1 sowie Abb. 1 und 2).

Für eine genaue Zuordnung der antisymmetrischen und symmetrischen PO_2 -Valenzschwingungen in den IR- und Raman-Spektren der Phenylverbindungen **1, 2b** dienten die bekannten Schwingungsspektren von monohalogenierten Benzolderivaten²²⁾, insbesondere Chlorbenzol, und von Phosphor-Phenylverbindungen²³⁾ (vergleichbare Massen von Chlor und Phosphor), da im Erwartungsbereich von ν_{as} und $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$ zahlreiche „in plane“-C-H-Deformationsschwingungen, $\beta(\text{C}-\text{H})$, und die substituentenabhängige

²¹⁾ H.-H. Oetjen, Dissertation, Univ. Tübingen 1977.

²²⁾ D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. **1956**, 1350; J. R. Scherer, Spectrochim. Acta **21**, 321 (1965).

²³⁾ J. Goubeau und G. Wenzel, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) **45**, 31 (1965).

Schwingung $\nu_1[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ auftreten. Während $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ bei **1bx,y** und **2b** gegenüber $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{Na}$ [$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2) = 1193$; $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2) = 1039 \text{ cm}^{-1}$; fest/KBr] um ca. 50 bzw. 30 cm^{-1} langwellig verschoben ist, bleibt $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$ praktisch lagekonstant [**1bx,y**] bzw. absorbiert um ca. 10 cm^{-1} kürzerwellig [**2b**]. Dieses Verhalten wurde schon in den Spektren analoger Dithiophosphinato-Komplexe festgestellt⁷⁾. Bei **2b** erscheint $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ zusammen mit $\beta(\text{C}-\text{H})$ (c) zwischen 1169 und 1161 cm^{-1} . In den Spektren der Methylverbindungen **1ax** und **2a** sind dagegen ν_{as} und $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$ gegenüber den entsprechenden Schwingungen von $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_2\text{Na}$ ^{21, 24)} langwellig verschoben. In jedem Fall läßt sich aus Lage und Frequenzdifferenz der PO_2 -Valenzschwingungen eine Verknüpfung der Phosphinat-Liganden über beide Sauerstoffatome (O, O') an die Rheniumatome ableiten.

Tab. 1. Einige charakteristische Grundschiwingungen (cm^{-1}) in den IR- und Raman-Spektren von **1ax**, **1bx** und **2b** (IR: fest/KBr; Raman: Festkörper)

1ax		1bx		2b		Zuordnung	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman		
2020 st	2018 s-m	2022 st	2019 s	2114 s ^{a)}		$\nu(\text{C}-\text{O})$	
1908 sch	1896 m	1908 sch		2016 st			
1886 sst	1870 m	1886 sst	1887 st	1981 st			
				1935 sst			
		1180 sch	1187 s	1185 sch	1186 s	$\beta(\text{C}-\text{H})$ (a)	
		1165 sch	1160 ss	1169 st	1163 s-m	$\beta(\text{C}-\text{H})$ (c)	
1153 st		1146 st		1161 st			$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$
		1130 st	1134 m	1132 sch			$\nu_1[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (q)
				1129 st	1134 st		
		1071 s	1072 sss	1072 s	1072 ss	$\beta(\text{C}-\text{H})$ (d)	
1056 m-st	1063 s	1038 m-st	1043 s-m	1046 st	1048 s-m	$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$	
		1029 m	1024 s	1023 st	1028 s-m	$\beta(\text{C}-\text{H})$ (b)	
		1017 st					
		999 m	1004 st	1000 m	1002 sst	Ring (p)	
920 ss	928 ss	916 s	919 s			$\nu_{\text{s}}(\text{C}_2\text{O})$	

a) In CCl_4 .

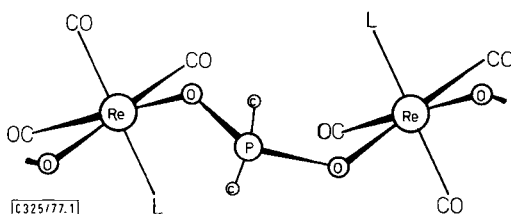


Abb. 1. Wahrscheinliche Struktur von **1**

Gegenüber **1** sind die C-O-Absorptionsbanden von **3a, b** um durchschnittlich 20 cm^{-1} kurzwellig verschoben. Die dadurch zum Ausdruck kommende schwächere Re-CO- π -Bindung muß im Zusammenhang mit den zwischen 1200 und 900 cm^{-1} auftretenden

²⁴⁾ R. A. Nyquist, J. Mol. Struct. **2**, 11 (1968).

P–O-Banden gesehen werden. Für eine Struktur mit *dreifach verbrückendem* Sauerstoff spricht vor allem die langwellige, sehr intensive $\nu(\text{P}–\text{O})$ bei ca. 950 cm^{-1} , die in den Spektren von **1** und **2** nicht zu beobachten ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem bei den Tricarbonyl(dithio- und thiophosphinato)-Komplexen des Rheniums gefundenen Strukturprinzip^{7–9, 17, 18}.

Diskussion der Struktur von **2b**

Nachdem das Massenspektrum von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_4]_2$ (**2b**) zwar den dimeren Charakter bestätigt, die IR- und Raman-Spektren im wesentlichen jedoch nur einen Einblick in die Bindungs-, nicht aber in die Strukturverhältnisse gestatten, wurde von **2b** eine Kristallstrukturuntersuchung durchgeführt.

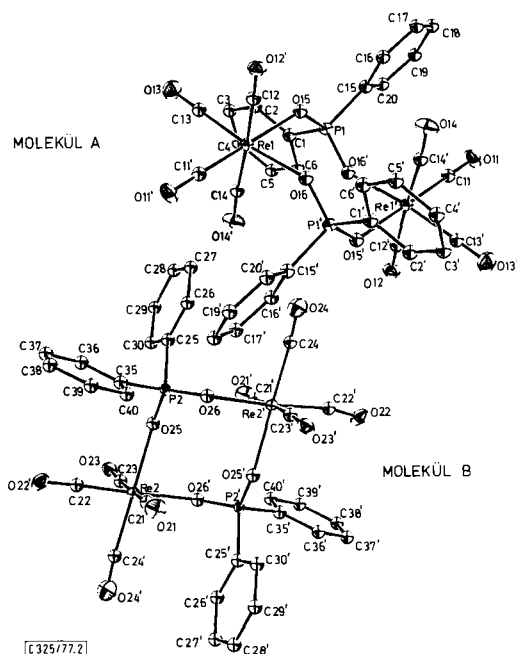


Abb. 2. Symmetrieunabhängige Moleküle **A** und **B** von **2b**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 20%

Die Elementarzelle enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle **A** und **B** (vgl. Abb. 2). Die beiden Rheniumatome eines Moleküls werden jeweils über zwei zweizählig verbrückende Phosphinat-Liganden zu einem nichtebenen zentrosymmetrischen Acht-ring (Lokalsymmetrie C_2) verknüpft. Die oktaedrische Koordination an den Rheniumatomen ist jeweils durch 4 CO-Gruppen vervollständigt. Zwischen den Achtringen von **A** und **B** besteht nur ein geringfügiger Unterschied. Bei **A** findet man für die beiden Re–O- und P–O-Abstände 215 bzw. 148 und 150 pm, bei **B** 215 und 222 bzw. 148

und 152 pm. Die Re—O—P-Winkel betragen bei **A** 131.5 und 142.1°, bei **B** 131.9 und 130.6°. Mit jeweils 117° sind die O—P—O-Winkel bei **A** und **B** identisch. Letztere und der mittlere P—O-Abstand mit 150 pm, der kleiner ist als die Summe der Kovalenzradien beider Elemente, wurden auch bei den bisher untersuchten Phosphinato-Komplexen²⁵⁻²⁷⁾ gefunden und sind somit unabhängig vom Koordinationszentrum. Im Vergleich zu P₄O₁₀, in dem der P—O-Abstand in der Brücke 162 pm und in den endständigen P—O-Gruppierungen 139 pm beträgt, muß also beim Phosphinat-Ligand ein erheblicher P—O- π -Bindungsanteil diskutiert werden.

Tab. 2. Abstände (in pm) und Bindungswinkel in **2b**

Bindung (\AA)	Länge	Bindung (\AA)	Länge
Re (1) - C (11')	193 (3)	Re (2) - C (21)	189 (4)
Re (1) - C (12)	195 (4)	Re (2) - C (22)	182 (3)
Re (1) - C (13)	189 (3)	Re (2) - C (23)	191 (4)
Re (1) - C (14)	200 (5)	Re (2) - C (24')	199 (5)
C (11) - O (11)	115 (4)	C (21) - O (21)	120 (5)
C (12) - O (12')	117 (5)	C (22) - O (22')	119 (4)
C (13) - O (13)	114 (4)	C (23) - O (23)	120 (4)
C (14) - O (14')	113 (5)	C (24) - O (24)	108 (6)
Re (1) - O (16)	215 (2)	Re (2) - O (26')	215 (2)
Re (1) - O (15)	215 (2)	Re (2) - O (25)	222 (2)
P (1) - O (16')	148 (2)	P (2) - O (25)	152 (3)
P (1) - O (15)	150 (2)	P (2) - O (26)	148 (2)
P (1) - C (1)	181 (2)	P (2) - C (25)	181 (1)
P (1) - C (15)	179 (2)	P (2) - C (35)	179 (2)

Winkel (\AA)	Grad	Winkel (\AA)	Grad
Re (1) -C (11')-O (11')	178,3 (40)	Re (2) -C (21) -O (21)	178,9 (27)
Re (1) -C (12) -O (12')	176,3 (16)	Re (2) -C (22) -O (22')	172,4 (27)
Re (1) -C (13) -O (13)	176,5 (30)	Re (2) -C (23) -O (23)	170,9 (24)
Re (1) -C (14) -O (14')	168,5 (19)	Re (2) -C (24')-O (24')	172,1 (32)
O (15) -Re (1) -C (11')	177,6 (14)	O (25) -Re (2) -C (21)	95,5 (11)
O (15) -Re (1) -C (12)	92,5 (10)	O (25) -Re (2) -C (22)	97,8 (16)
O (15) -Re (1) -C (13)	94,3 (11)	O (25) -Re (2) -C (23)	81,8 (12)
O (15) -Re (1) -C (14)	91,3 (10)	O (25) -Re (2) -C (24')	175,1 (14)
O (16) -Re (1) -C (11')	96,0 (9)	O (26') -Re (2) -C (21)	95,5 (9)
O (16) -Re (1) -C (12)	83,5 (9)	O (26') -Re (2) -C (22)	177,5 (10)
O (16) -Re (1) -C (13)	174,3 (16)	O (26') -Re (2) -C (23)	84,7 (9)
O (16) -Re (1) -C (14)	97,2 (9)	O (26') -Re (2) -C (24')	97,3 (10)
C (11')-Re (1) -C (12)	85,6 (16)	C (21) -Re (2) -C (22)	86,8 (14)
C (12) -Re (1) -C (13)	92,1 (16)	C (22) -Re (2) -C (23)	92,9 (13)
C (13) -Re (1) -C (14)	87,5 (16)	C (23) -Re (2) -C (24')	93,3 (17)
C (14) -Re (1) -C (11')	90,6 (16)	C (24') -Re (2) -C (21)	89,3 (16)
C (12) -Re (1) -C (14)	176,2 (11)	C (22) -Re (2) -C (24')	83,3 (14)
C (11')-Re (1) -C (13)	87,2 (12)	C (21) -Re (2) -C (23)	177,3 (14)
O (15) -Re (1) -O (16)	82,3 (6)	O (25) -Re (2) -O (26')	81,3 (6)
O (15) -P (1) -O (16')	117,1 (8)	O (25) -P (2) -O (26)	117,9 (10)
Re (1) -O (15) -P (1)	131,5 (13)	Re (2) -O (25) -P (2)	131,9 (10)
Re (1) -O (16) -P (1')	142,1 (17)	Re (2) -O (26') -P (2')	130,6 (9)
C (1) -P (1) -C (15)	110,1 (8)	C (25) -P (2) -C (35)	106,1 (7)

C 325/177 lab

25) C. E. Wilkes und R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **4**, 99 (1965).26) F. Giordani, L. Randaccio und A. Ripamonti, *Chem. Commun.* **1967**, 19.27) P. Colamarino, P. L. Orioli, W. D. Benzinger und H. D. Gillman, *Inorg. Chem.* **15**, 800 (1976).

Sämtliche Re–C-Abstände sind kürzer als diejenigen im $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ ²⁸⁾, entsprechend einer stärkeren π -Rückbindung vom Rhenium zum Metall. Davon sind insbesondere die äquatorialen CO-Gruppen wegen der fehlenden π -Acceptor-eigenschaften der über Sauerstoff koordinierten Phosphinat-Liganden betroffen (vgl. Tab. 2).

Das für **2b** gefundene Bauprinzip ist bisher bei unsubstituierten Dithio- und Thio-phosphinato- sowie Carboxylato-Komplexen von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen nicht beschrieben worden. Lediglich im Fall von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{NH}_3]_2$ ²⁹⁾ wurde eine solche doppelte Verbrückung gefunden. In THF zerfällt der labile Komplex jedoch ziemlich rasch in monomeres $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{NH}_3$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Der BASF Aktiengesellschaft danken wir für die Überlassung von Triphenylphosphin.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden in gereinigter N_2 -Atmosphäre, in N_2 -gesättigten und getrockneten Lösungsmitteln vorgenommen. IR-Spektren: Beckman IR 12. – Raman-Spektren: Coderg PH 1 (Spectra Physics Argon Laser. Erregerlinie 514,5 nm; Energie 100–500 mW). – Massenspektrum von **2b**: Spektrometer MS 9 AEI Scientific Apparatus. – ³¹P-PFT-NMR-Spektren: Multikern NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell HFX 90 (Meßfrequenz 36,431 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O). – Mikroelementaranalyse: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – Kristallstruktur: automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische Mo-K_α -Strahlung).

I. Darstellung der polymeren Solvens-Addukt-Komplexe $[\text{R}_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}]_n$ (1)

4 mmol $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ und 8 mmol $\text{R}_2\text{PO}_2\text{H}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) werden in 75 ml THF (x) bzw. Dioxan (y) bei Raumtemp. mit einer Quecksilbertauchlampe „TQ 150, Original Hanau“ in einem modifizierten Schlenk-Gefäß ca. 8 h belichtet. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird im Falle von **1ax** filtriert (D3), das Filtrat i. Vak. eingengt und über Nacht bei -4°C aufbewahrt. Man filtriert (D3) erneut und kristallisiert beide Rückstände aus wenig siedendem THF um; anschließend wird bei 50°C i. Vak. getrocknet. Bei **1b** bilden sich nach der Reaktion blaßgelbe Lösungen, aus denen sich die THF- und Dioxan-Komplexe **1bx** und **1by** abscheiden. Nach dem Filtrieren (D3) wäscht man die Rückstände mit 20 ml THF bzw. Dioxan und trocknet bei 50°C i. Vak.

1. *Tricarbonyl*(μ -dimethylphosphinato-*O, O'*)*tetrahydrofuranrhenium*(1) (**1ax**): Ausb. 2,43 g (70%). Zers.-P. $> 200^\circ\text{C}$. – ³¹P- $\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton): $\delta = 52,5$ (s).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6\text{PRe}$ (435,2) Ber. C 24,82 H 3,21 O 22,04 Gef. C 24,71 H 3,32 O 23,14

2. *Tricarbonyl*(μ -diphenylphosphinato-*O, O'*)*tetrahydrofuranrhenium*(1) (**1bx**): Ausb. 3,95 g (90%). Zers.-P. $> 200^\circ\text{C}$. – ³¹P- $\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 33,6$ (s).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{PRe}$ (559,3) Ber. C 40,70 H 3,22 O 17,15 Re 33,31
Gef. C 40,82 H 3,30 O 18,45 Re 32,76

²⁸⁾ N. F. Gapotchenko, N. V. Aleksev, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov, J. A. Ranova und A. A. Johansson, J. Organomet. Chem. **35**, 319 (1972).

²⁹⁾ E. Lindner und H. Berke, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 767 (1972).

3. *Tricarbonyl(dioxan) μ -diphenylphosphinato-O,O'-rhenium(I)* (**1by**): Ausb. 970 mg (85%). Zers.-P. $> 220^\circ\text{C}$. — IR (fest/KBr): 2025 st, 1910 sch, 1890 sst (CO); 1146 m — st [$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$]; 1039 cm^{-1} m [$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$]. — $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 34.1$ (s).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{PRe}$ (575.3) Ber. C 39.66 H 3.13 Gef. C 39.36 H 3.30

4. *Aceton(tricarbonyl) μ -diphenylphosphinato-O,O'-rhenium(I)* (**1bz**): 500 mg (0.89 mmol) **1bx** werden 5 h in 50 ml Aceton unter Rückfluß erhitzt. Anschließend kühlt man, filtriert (D3) und trocknet i. Vak. Ausb. 420 mg (86.6%). — IR (fest/KBr): 2025 st, 1909 sst, 1895 sst (CO); 1674 m — st ($>\text{C}=\text{O}$); 1158 st [$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ + $\beta(\text{C}-\text{H})$ (c) 22]; 1040 cm^{-1} st [$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$].

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{PRe}$ (545.3) Ber. C 39.64 H 2.93 Gef. C 39.82 H 3.05

II. Darstellung der dimeren Komplexe $[\text{R}_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_4]_2$ (**2**)

1. *Bis[tetracarbonyl(-dimethylphosphinato-O,O')rhenium(I)]* (**2a**): Durch eine Suspension von 1 g (2.29 mmol) **1ax** in 40 ml CH_2Cl_2 leitet man bei 0°C einen schwachen CO-Strom bis eine klare, hellgelbe Lösung entstanden ist. Auf Grund der Instabilität von **2a** läßt sich das Solvens jedoch nicht ohne Zersetzung entfernen. — IR (CH_2Cl_2): 2111 s, 2012 sst, 1977 st, 1929 sst (CO); 1149 st [$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$]; 1055 cm^{-1} st [$\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$].

2. *Bis[tetracarbonyl(μ -diphenylphosphinato-O,O')rhenium(I)]* (**2b**)

a) *Aus 1bx und CO*: 3.8 g (5 mmol) **1bx** werden entspr. 1. in 60 ml CH_2Cl_2 bei 5°C mit CO umgesetzt. Anschließend wird das Solvens mit einem kräftigen CO-Strom bis auf einen kleinen Rest verdampft. Die eingeeengte Lösung läßt man bei -4°C stehen, bis sich farblose Kristalle abscheiden. Schmp. 170°C (Zers.). Ausb. 2.10 g (81.5%). — $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 39.5$ (s).

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Re}_2$ (1032.5) Ber. C 37.29 H 1.94 O 18.62 Re 36.15

a) Gef. C 37.24 H 1.69 O 19.28

b) Gef. C 37.52 H 1.85

c) Gef. C 36.72 H 1.95 Re 35.92

Molmasse (massenspektrometr., bez. auf ^{187}Re und ^{185}Re) 1032, 1030, 1028

b) *Aus 3b und CO*: Durch eine Suspension von 500 mg (1.03 mmol) **3b** in 70 ml n-Heptan (Uvasol) wird ein schwacher CO-Strom geleitet. Den Verlauf der Reaktion kontrolliert man IR-spektroskopisch an Hand der C—O-Banden. Nach beendeter Reaktion wird das n-Heptan mit einem starken CO-Strom verdampft. Den Rückstand nimmt man in 10 ml CH_2Cl_2 auf, filtriert (D4) und läßt bei -4°C auskristallisieren. Schmp. 170°C (Zers.). Ausb. 310 mg (60%).

c) *Aus $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{Ag}$* : Man läßt 1.218 g (3 mmol) $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ mit 975 mg (3 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{Ag}$ in einem dickwandigen (2 mm) Einschlußrohr bei 80°C in 50 ml n-Hexan 50 h reagieren. Nach dem Kühlen auf Raumtemp. und Öffnen des Einschlußrohres wird filtriert (D4) und das Filtrat i. Vak. bis zur Trockene eingeeengt. Man nimmt in wenig CH_2Cl_2 auf und chromatographiert [Al_2O_3 Akt. V, Petrolether (Sdb. $30-50^\circ\text{C}$)/ CCl_4 2:1] über eine Säule. Nach dem Abziehen des Solvens i. Vak. bei -4°C scheiden sich farblose Kristalle ab. Schmp. 170°C (Zers.). Ausb. 770 mg (50%).

III. Darstellung der Komplexe $[\text{R}_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_3]_n$ (**3**)

1. *Tricarbonyl(μ-dimethylphosphinato-O,O')rhenium(I)* (**3a**): Man erhitzt 500 mg (1.1 mmol) **1ax** unter N_2 -Atmosphäre 24 h auf 130°C. Zers.-P. 230°C. Ausb. 390 mg (100%). — IR (fest/KBr): 2040 st, 1938 sch, 1895 sst (CO); 1145 st, 1055 m, 965 cm^{-1} st (PO).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5\text{PRe}$ (363.2) Ber. C 16.53 H 1.65 O 22.01 Gef. C 16.85 H 1.97 O 23.24

2. *Tricarbonyl(μ-diphenylphosphinato-O,O')rhenium(I)* (**3b**)

a) Aus **1bz**: 1 g (1.83 mmol) **1bz** werden 24 h bei 130°C i. Hochvak. erhitzt. Zers.-P. 230°C. Ausb. 890 mg (100%). — IR (fest/KBr): 2041 st, 2020 m, 1940 sch, 1902 sst (CO); 1163 m [$\beta(\text{C}-\text{H})$ (c) + (PO)]; 1039 s, 946 cm^{-1} m (PO).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{PRe}$ (487.3) Ber. C 36.97 H 2.05 O 16.41 Re 38.21

a) Gef. C 36.94 H 2.18 O 17.23

b) Gef. C 37.54 H 2.36 Re 37.36

c) Gef. C 37.41 H 2.34

b) Aus **2b**: 500 mg (0.84 mmol) **2b** erhitzt man 24 h in 50 ml n-Heptan (Uvasol) unter Rückfluß. Anschließend wird das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand bei 130°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 420 mg (90%).

c) Aus $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{Ag}$: Unter Rückfluß erhitzt man in 30 ml n-Heptan (Uvasol) eine Mischung aus 80 mg (0.24 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2\text{Ag}$ und 100 mg (0.24 mmol) $\text{BrRe}(\text{CO})_5$, bis die CO-Entwicklung aufhört. Nach dem Entfernen des Solvens i. Vak. entsteht zunächst ein Gemisch aus **3b** und AgBr. Zur Abtrennung von AgBr erhitzt man unter Rückfluß in Aceton, wobei sich **1bz** bildet. Nach dem Filtrieren (D4) zieht man das Solvens i. Vak. ab und trocknet den Rückstand bei 130°C i. Hochvak. Durch Abspaltung des Acetons erhält man reines **3b**. Ausb. 17.5 mg (15%).

IV. Kristallstruktur von **2b**

Einkristalle wurden durch langsames Abkühlen einer konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung von **2b** erhalten. Der untersuchte Kristall besaß die ungefähren Abmessungen $0.3 \times 0.4 \times 0.2$ mm. **2b** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 1009(2)$, $b = 1221(2)$, $c = 1909(3)$ pm und $\alpha = 126.89(5)^\circ$, $\beta = 114.78(5)^\circ$, $\gamma = 76.10(3)^\circ$, $d_{\text{ber.}} = 2.00 \text{ g/cm}^3$. Zur Auswertung der Struktur wurden die Intensitäten von 1271 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu einem θ -Wert von 15° registriert. Ihre Lösung gelang mit einer Patterson-Synthese, aus der die Lage der Rheniumatome bestimmt wurde. Die Phosphor-, Sauerstoff- und Kohlenstoffpositionen ließen sich in mehreren Differenz-Fourier-Synthesen ermitteln. Mit Einheitsgewichten und nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für die Rhenium-, Phosphor- und Carbonylsauerstoffatome konvergierte der R -Wert in einer abschließenden Verfeinerungsrechnung zu 0.036. Die Struktur-faktoren wurden mit den Atomformfaktoren für neutrale Atome³⁰⁾ und den in Tab. 3 angegebenen Atomparametern berechnet. Eine Liste der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Struktur-faktoren sowie der anisotropen Temperaturfaktoren findet sich in Lit.²¹⁾.

Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHEL-X 76³¹⁾ auf der Datenverarbeitungsanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen durchgeführt.

³⁰⁾ D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).

³¹⁾ G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976.

Tab. Atomparameter von 2b

Atom	x	y	z	$U[\text{pm}]^2 \times 10^3$
Re (1)	0,2770(1)	0,4469(1)	0,0422(1)	51(1)
Re (2)	0,1544(1)	0,4665(1)	0,4115(1)	47(1)
P (1)	0,0544(8)	0,7038(7)	0,1303(5)	48(5)
P (2)	0,1938(7)	0,5161(7)	0,6161(5)	52(9)
O (11)	0,4394(21)	0,2267(21)	0,9103(13)	115(14)
O (12)	0,6531(18)	0,7224(18)	0,8738(12)	105(13)
O (13)	0,5635(24)	0,6045(20)	0,1762(14)	87(14)
O (14)	0,7891(22)	0,4099(20)	0,0596(13)	120(14)
O (21)	0,0823(20)	0,1813(21)	0,3479(12)	84(14)
O (22)	0,5447(21)	0,6475(18)	0,5816(11)	61(13)
O (23)	0,2497(19)	0,7559(20)	0,4934(12)	74(13)
O (24)	0,8957(21)	0,6416(20)	0,7904(17)	127(16)
O (15)	0,1602(16)	0,5961(16)	0,1338(10)	35(5)
O (16)	0,0697(18)	0,3402(15)	-0,0411(11)	44(5)
O (25)	0,1842(19)	0,5710(18)	0,5605(13)	48(6)
O (26)	0,0612(14)	0,4540(12)	0,5939(8)	30(4)
C (11)	0,3784(30)	0,3072(30)	-0,0405(20)	46(10)
C (12)	0,3185(26)	0,3372(25)	0,0917(18)	40(9)
C (13)	0,4578(37)	0,5413(32)	0,1252(22)	62(12)
C (14)	0,2420(29)	0,5509(28)	-0,0143(19)	42(10)
C (21)	0,1096(26)	0,2929(33)	0,3732(17)	33(9)
C (22)	0,3401(35)	0,4065(28)	0,4190(13)	53(10)
C (23)	0,2026(27)	0,6448(31)	0,4562(18)	42(9)
C (24)	-0,1279(37)	0,6115(35)	-0,2799(27)	90(14)
C (1)	0,1476(18)	0,8358(13)	0,1513(11)	31(7)
C (2)	0,2921(18)	0,8707(13)	0,2126(11)	51(8)
C (3)	0,3639(18)	0,9743(13)	0,2309(11)	58(8)
C (4)	0,2912(18)	1,0432(13)	0,1880(11)	70(9)
C (5)	0,1468(18)	1,0084(13)	0,1266(11)	76(9)
C (6)	0,0750(18)	0,9047(13)	0,1083(11)	67(8)
C (15)	-0,0131(15)	0,7738(17)	0,2222(9)	33(7)
C (16)	-0,0175(15)	0,6966(17)	0,2530(9)	40(7)
C (17)	-0,0799(15)	0,7505(17)	0,3203(9)	56(8)
C (18)	-0,1379(15)	0,8877(17)	0,3569(9)	81(9)
C (19)	-0,1334(15)	0,9590(17)	0,3261(9)	94(10)
C (20)	-0,0710(15)	0,9051(17)	0,2587(9)	56(8)
C (25)	0,2491(16)	0,6690(14)	0,7346(9)	43(7)
C (26)	0,3291(16)	0,6738(14)	0,8071(9)	50(7)
C (27)	0,2756(16)	0,7942(14)	0,8971(9)	60(8)
C (28)	0,3220(16)	0,9099(14)	0,9146(9)	57(8)
C (29)	0,3320(16)	0,9051(14)	0,8421(9)	69(8)
C (30)	0,2955(16)	0,7847(14)	0,7521(9)	57(8)
C (35)	0,3417(15)	0,3995(16)	0,6121(11)	38(7)
C (36)	0,4860(15)	0,4558(16)	0,6560(11)	50(7)
C (37)	0,6003(15)	0,3554(16)	0,6572(11)	50(7)
C (38)	0,5703(15)	0,2168(16)	0,6144(11)	77(9)
C (39)	0,4260(15)	0,1723(16)	0,5705(11)	73(9)
C (40)	0,3117(15)	0,2627(16)	0,5693(11)	55(8)

[325/77].lab.

[325/77]