

Vierkernige Tricarbonylrhenium-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Brückenliganden

Max Herberhold^{*)*}, Georg Süß^{*)}, Jochen Ellermann^{**)*)} und Helmut Gäbelein^{**)*)}

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lothstr. 17, D-8000 München 2^{*)}, und

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen^{**)*)}

Eingegangen am 6. Dezember 1977

Die Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ oder $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit Wasser bei 200°C führt zu Tetrakis(tricarbonyl- μ_3 -hydroxo-rhenium), $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$ (**2**). Für **2** wird eine Pseudocuban-Struktur ohne Metall-Metall-Bindungen vorgeschlagen, in der die $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Gruppen über dreifach verbrückende OH-Liganden verknüpft sind. Durch Substitution der Wasserstoffatome in **2** entstehen Derivate des Typs $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OCH}_2\text{R}]_4$ ($\text{R} = \text{H}$ (**3a**), CH_3 (**3b**)). Die Deuterierung von **2** in D_2O /Ether ergibt das Addukt $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OD} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ (**4**); die Metallierung mit Lithium führt zum Salz $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{O}^- \text{Li}^+]_4$ (**5**), das jedoch nur kurzzeitig in THF-Lösung beständig ist. Lewis-Basen (L) werden über Wasserstoffbrücken an **2** angelagert; die Addukte $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH} \cdot \text{L}]_4$ ($\text{L} =$ Tetrahydrofuran (**6a**), Triphenylphosphinoxid (**6b**), Tetraethylammoniumbromid (**6c**)) sind sehr beständig. Die Infrarot- und Raman-Spektren von **2** und den Derivaten **3a**, **4** und **6a–c** werden diskutiert.

Tetranuclear Tricarbonylrhenium Complexes with Oxygen-Containing Bridging Ligands

The reaction of either $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (**1**) or $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ with water at 200°C gives tetrakis(tricarbonyl- μ_3 -hydroxo-rhenium), $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$ (**2**). A pseudocubane structure without metal-metal bonds is proposed for **2** in which the $\text{Re}(\text{CO})_3$ groups are linked by triply-bridging OH ligands. Substitution of the hydrogen atoms in **2** leads to derivatives of the type $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OCH}_2\text{R}]_4$ ($\text{R} = \text{H}$ (**3a**), CH_3 (**3b**)). Deuteration of **2** in D_2O /ether gives the adduct $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OD} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ (**4**), while metallation with lithium results in the formation of the salt $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{O}^- \text{Li}^+]_4$ (**5**) which is only obtained for short periods in THF solution. Lewis bases (L) are attached to **2** through hydrogen bonds; the adducts $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH} \cdot \text{L}]_4$ ($\text{L} =$ tetrahydrofuran (**6a**), triphenylphosphine oxide (**6b**), tetraethylammonium bromide (**6c**)) are very stable. The infrared and Raman spectra of **2** and its derivatives **3a**, **4**, and **6a–c** are discussed.

Wir hatten beobachtet¹⁾, daß bei der Photolyse von Decacarbonyldirhenium (**1**) in wasserhaltigem Diethylether ein vierkerniger Hydroxo-Komplex **2** gebildet wird. Im folgenden berichten wir über Darstellung und Charakterisierung des neuen Komplexes **2** sowie über seine Reaktionen zu **3–6** (Schema 1). Anschließend werden die Schwingungsspektren von **2** und einigen Derivaten diskutiert.

¹⁾ M. Herberhold und G. Süß, *Angew. Chem.* **87**, 710 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 700 (1975).

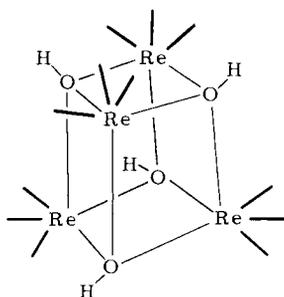
der Photoreaktion. Unter den Reaktionsbedingungen wird $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{H}]_3$ jedoch vollständig in **2** umgewandelt. Die spezifische und ausschließliche Bildung von **2** bei der photo-induzierten Reaktion von **1** mit Wasser beruht offenbar zum einen auf der effektiven Photo-Homolyse der Re–Re-Bindung in **1**, zum andern auf der Lichtbeständigkeit von **2**.

Im Gegensatz zu **2** ist die analoge Mangan-Verbindung $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$ lichtempfindlich und daher durch Photolyse von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in wasserhaltigem Diethylether nicht zugänglich. Sie läßt sich jedoch bei der thermischen Reaktion von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ und anderen Carbonylmangan-Komplexen (wie $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Mn}(\text{CO})_5$ ⁷⁾ oder $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ ⁸⁾ mit Wasser darstellen⁹⁾.

B. Charakterisierung und Struktur von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$ (**2**)

Der vierkernige Komplex **2** ist farblos, luftstabil und im Hochvakuum nicht sublimierbar. Von Wasser wird er weder angegriffen noch gelöst. Er ist unlöslich in Hexan, sehr wenig löslich in Benzol oder Chloroform, löst sich aber ausgezeichnet in koordinierenden Solvenzien (z.B. Methanol, Aceton, Diethylether, Tetrahydrofuran, Pyridin, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid).

Aus den IR- und NMR-Spektren sowie durch Vergleich mit ähnlichen vierkernigen Komplexen läßt sich für **2** ein Pseudocuban-Gerüst ableiten, dessen Ecken alternierend von Rhenium- und Sauerstoffatomen besetzt sind. Die vier Tricarbonylrhenium-Gruppen werden durch dreifach verbrückende (μ_3) OH-Liganden zusammengehalten; direkte Rhenium-Rhenium-Bindungen scheinen nicht vorzuliegen. Da **2** diamagnetisch ist, sind die μ_3 -OH-Brücken formal als Fünfelektronen-Liganden anzusehen.



Strukturvorschlag für $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$ (**2**)

Das ¹H-NMR-Spektrum von **2** zeigt nur ein einziges, breites Signal ($\delta(\text{OH}) = 6.12$ in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ¹⁰⁾), das in deuterierten Lösungsmitteln infolge von H/D-Austausch allmählich verschwindet. Im ¹³C-NMR-Spektrum tritt ebenfalls nur eine Absorption ($\delta(\text{CO}) = 196.67$ in $[\text{D}_8]\text{THF}$) auf; bis hinab zu -80°C wird keine Aufspaltung oder Verbreiterung des Signals beobachtet. Dies steht in Einklang mit einer hochsymmetrischen Struktur, in der alle 12 CO-Gruppen äquivalent sind.

⁷⁾ H. Behrens, E. Ruyter und H. Wakamatsu, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 241 (1967).

⁸⁾ R. H. Reimann und E. Singleton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 808.

⁹⁾ F. Wehrmann, Dissertation, Techn. Univ. München, in Vorbereitung; vgl. M. Herberhold, F. Wehrmann, D. Neugebauer und G. Huttner, J. Organomet. Chem. (1978), im Druck.

¹⁰⁾ Die δ -Werte sind gegenüber der vorläufigen Mitteilung¹⁾ korrigiert.

Aus dem IR-Spektrum ergibt sich das Vorliegen von $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Gruppierungen mit terminalen CO-Liganden ($\nu(\text{CO})$ 2021(s) und 1919(ss) cm^{-1} in THF). Nach der Frequenzlage und der Schärfe der $\nu(\text{OH})$ -Absorption (Doppelbande bei 3565(s)/3550(s) cm^{-1} in KBr) können Wasserstoffbrücken in **2** ausgeschlossen werden.

Leider fehlen direkte Beweise für die tetramere Natur von **2**. Der Komplex ist im Massenspektrometer nicht flüchtig, und die osmometrischen und kryoskopischen Verfahren erlauben keine brauchbaren Aussagen über die Molmasse, weil **2** in nichtkoordinierenden Solventien zu wenig löslich ist, während mit koordinierenden Lösungsmitteln Adduktbildung über Wasserstoffbrücken (s.u.) beobachtet wird. Auch die Rastsche Mikromethode mit Campher als „Lösungsmittel“ ergab keine eindeutigen Werte¹¹⁾. Jedoch ist die vierkernige Struktur für das Methylderivat $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OCH}_3]_4$ (**3a**) gesichert, das bei der Umsetzung von **2** mit Diazomethan entsteht: Sowohl das Massenspektrum von **3a** als auch die vorläufigen Ergebnisse einer Röntgenstrukturuntersuchung¹¹⁾ zeigen zweifelsfrei Re_4 -Einheiten.

Nach den spektroskopischen Befunden gehört $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$ (**2**) zur Klasse der vierkernigen Tricarbonylrhenium-Verbindungen, die dreifach verbrückende Fünfelektronen-Liganden enthalten. Der analoge Hydrosulfido-Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{SH}]_4$ wurde 1976 von Küllmer und Vahrenkamp¹²⁾ beschrieben, er ist weniger beständig als **2**. Die Organosulfido-Komplexe $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{SR}]_4$ (R = Me, Et, nBu, Ph, *p*-Tolyl)¹³⁻¹⁵⁾ waren – wegen anfänglicher Probleme mit der Strukturzuordnung – Gegenstand ausführlicher Untersuchungen¹⁶⁻¹⁹⁾; daneben sind $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{SR}]_4$ -Komplexe mit metallorganischen Resten (R = SnMe_3 ^{20, 21)}, $\text{Re}(\text{CO})_5$ ²²⁾) bekannt. Auch Organoselenido- und Halogen-Liganden können – in den Verbindungen des Typs $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{SeR}]_4$ (R = Me²³⁾, Ph^{23, 18)}, SnMe_3 ²⁴⁾) bzw. $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}]_4$ (X = Cl, Br, I^{25, 26)}) – als μ_3 -Fünfelektronen-Liganden fungieren. In allen Fällen besitzt das koordinierende Atom (O, S, Se; Cl, Br, I) mindestens zwei freie Elektronenpaare.

Unter der Annahme von μ_3 -Fünfelektronen-Liganden sind im (tetraedrischen) Re_4 -Gerüst dieser Komplexe keine Metall-Metall-Bindungen erforderlich; die vier $\text{Re}(\text{CO})_3$ -

¹¹⁾ J. L. Atwood, persönliche Mitteilung (1977).

¹²⁾ V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **109**, 1560 (1976).

¹³⁾ A. G. Osborne und F. G. A. Stone, Chem. Commun. **1965**, 361; J. Chem. Soc. A **1966**, 1143.

¹⁴⁾ E. W. Abel, B. C. Crosse und D. B. Brady, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4397 (1965); E. W. Abel und B. C. Crosse, J. Chem. Soc. A **1966**, 1141.

¹⁵⁾ C. R. Jenkins, J. Organomet. Chem. **15**, 441 (1968).

¹⁶⁾ K. Edgar, B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams und J. M. Wilson, J. Chem. Soc. A **1967**, 379.

¹⁷⁾ P. S. Braterman, Chem. Commun. **1968**, 91; J. Chem. Soc. A **1968**, 2907.

¹⁸⁾ E. W. Abel, P. J. Hendra, R. A. N. McLean und M. M. Qurashi, Inorg. Chim. Acta **3**, 77 (1969).

¹⁹⁾ E. W. Abel, W. Harrison, R. A. N. McLean, W. C. Marsh und J. Trotter, J. Chem. Soc. D **1970**, 1531; W. Harrison, W. C. Marsh und J. Trotter, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1009.

²⁰⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **103**, 3580 (1970).

²¹⁾ V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **109**, 1569 (1976).

²²⁾ V. Küllmer und H. Vahrenkamp, zitiert in H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **87**, 363 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 322 (1975).

²³⁾ E. W. Abel, B. C. Crosse und G. V. Hutson, J. Chem. Soc. A **1967**, 2014.

²⁴⁾ V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 228 (1977).

²⁵⁾ R. Colton und J. E. Garrard, Aust. J. Chem. **26**, 1781 (1973).

²⁶⁾ R. Davis, J. Organomet. Chem. **78**, 237 (1974).

Fragmente sollten ausschließlich durch die μ_3 -Brückenliganden zusammengehalten werden. Dies steht in Einklang mit den großen Re...Re-Abständen (385–396 pm) in $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{SMe}]_4$ ¹⁹⁾. Ein weiteres Indiz für μ_3 -Fünfelektronen-Liganden läßt sich aus den NMR-Spektren der hier beschriebenen Komplexe **2** und **3a** ableiten: Sowohl das ¹H-NMR-Signal der OH-Liganden in **2** ($\delta = 6.12$ in $[\text{D}_6]$ Aceton) als auch das ¹³C-NMR-Signal der Methoxy-Liganden in **3a** ($\delta = 86.2$ in $[\text{D}_8]$ THF) wird bei ungewöhnlich niedrigem Feld beobachtet und zeigt somit eine relativ geringe Ladungsdichte am Sauerstoffatom des Brückenliganden an. Dies ist verständlich, wenn die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs durch Bindung zu drei Tricarbonylrhenium-Resten in Anspruch genommen sind.

In den nur formal analogen Komplexen $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{H}]_4$ ^{27, 28)} und $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{InRe}(\text{CO})_5]_4$ ²⁹⁾ besitzen die Brückenkopfatome (H bzw. In) keine freien Elektronenpaare und können daher nicht als Fünfelektronen-Liganden wirken, so daß Metall-Metall-Bindungen erforderlich werden. Tatsächlich entspricht der Re–Re-Abstand in $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{InRe}(\text{CO})_5]_4$ (302.8(5) pm)²⁹⁾ ziemlich genau einer Einfachbindung (vgl. $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (**1**) 302 pm³⁰⁾), während er in $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{H}]_4$ (Mittelwert 291.3(8) pm²⁸⁾) signifikant kürzer ist. Im Gegensatz zu **2** und den analogen Verbindungen mit μ_3 -Fünfelektronen-Liganden sind die Komplexe mit den Brückenkopfatomen H bzw. In echte Cluster.

Vierkernige Komplexe mit μ_3 -OH-Liganden, die formal 5 Elektronen pro Metallatom bereitstellen, sind auch von anderen Übergangsmetallen bekannt. So besitzen die Metalle in $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{OH}]_4$ ^{32–35)}, $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{ArN}_2)\text{OH}]_4$ ($\text{ArN}_2 = \text{Aryldiazo-Ligand}$)³⁶⁾, $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{OH} \cdot \text{L}]_4$ ($\text{L} = \text{OPPh}_3$ ^{37, 38)}, H_2O ³⁷⁾), $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{H})\text{OH} \cdot \text{L}]_4$ ($\text{L} = \text{OPPh}_3, \text{H}_2\text{O}$)³⁷⁾, $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{OH} \cdot \text{L}]_4$ ($\text{L} = \text{OPPh}_3, \text{H}_2\text{O}$)³⁷⁾ und $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{H})\text{OH} \cdot \text{L}]_4$ ($\text{L} = \text{OPPh}_3$ ³⁷⁾, OPPh_2Et ^{37, 39)}, H_2O ³⁷⁾) – ebenso wie in **2** – die Edelgaskonfiguration. Ein Kation dieses Typs liegt im Salz $\{[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{OH}]_4\}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ vor⁴⁰⁾. Für alle diese Komplexe ist ein verzerrtes Cuban-Grundgerüst $\{\text{M}_4\text{O}_4\}$ charakteristisch, das keine Metall-Metall-Bindungen enthält^{38, 39)}.

C. Umsetzungen mit $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$ (**2**)

Das Pseudocuban-Gerüst in **2** ist von bemerkenswerter Stabilität. Der Komplex kann stundenlang in Säurechloriden wie PCl_5 , POCl_3 , SOCl_2 oder CH_3COCl unter

²⁷⁾ R. B. Saillant, G. Barcelo und H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5739 (1970); vgl. auch H. D. Kaesz, S. A. R. Knox, J. W. Koepke und R. B. Saillant, J. Chem. Soc. D **1971**, 477.

²⁸⁾ R. D. Wilson und R. Bau, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4687 (1976).

²⁹⁾ H.-J. Haupt, F. Neumann und H. Preut, J. Organomet. Chem. **99**, 439 (1975).

³⁰⁾ L. F. Dahl, E. Ishishi und R. E. Rundle, J. Chem. Phys. **26**, 1750 (1957); vgl. ³¹⁾.

³¹⁾ Für den gasförmigen Zustand wird der Re–Re-Abstand in **1** zu 304 pm gefunden: N. I. Gapotchenko, N. V. Alekseev, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov, I. A. Ronova und A. A. Johanson, J. Organomet. Chem. **35**, 319 (1972).

³²⁾ Vgl. ^{32a)} G. L. Morgan, R. D. Rennie und C. C. Soong, Inorg. Chem. **5** (1966) 372. – ^{32b)} D. E. Clegg und J. R. Hall, J. Organomet. Chem. **17**, 175 (1969).

³³⁾ Vgl. P. A. Bulliner und T. G. Spiro, Inorg. Chem. **8**, 1023 (1969); P. A. Bulliner, V. A. Maroni und T. G. Spiro, ebenda **9**, 1887 (1970), und dort zitierte Literatur.

³⁴⁾ H. S. Preston, J. C. Mills und C. H. L. Kennard, J. Organomet. Chem. **14**, 447 (1968).

³⁵⁾ T. G. Spiro, D. H. Templeton und A. Zalkin, Inorg. Chem. **7**, 2165 (1968).

³⁶⁾ F. J. Lalor und P. L. Pauson, J. Organomet. Chem. **25**, C51 (1970).

³⁷⁾ U. Sartorelli, L. Garlaschelli, G. Ciani und G. Bonora, Inorg. Chim. Acta **5**, 191 (1971).

³⁸⁾ V. Albano, P. Bellon, G. Ciani und M. Manassero, Chem. Commun. **1969**, 1242.

³⁹⁾ V. G. Albano, G. Ciani, M. Manassero und M. Sansoni, J. Organomet. Chem. **34**, 353 (1972).

⁴⁰⁾ R. O. Gould, C. L. Jones, D. R. Robertson und T. A. Stephenson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 222.

Rückfluß erhitzt werden, ohne daß Zersetzung zu beobachten wäre; in siedendem Bortribromid verändert er sich ebenfalls nicht. Auch bei der Bestrahlung von **2** in CCl_4 oder CHCl_3 tritt keine Reaktion ein⁴¹⁾. Eine Umwandlung von **2** in die bekannten^{25, 26)} μ_3 -Halogeno-Komplexe $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{X}]_4$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) war auf diesen Wegen nicht möglich. Erst Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von **2** in Diethylether führte zum Abbau des Komplexes, wobei jedoch nur CO-freie Produkte zurückblieben.

Versuche, **2** unter CO-Druck zu spalten und so zu den unbekanntem Verbindungen „ $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{OH}]_2$ “ und „ $\text{Re}(\text{CO})_5\text{OH}$ “ zu kommen, waren ebenfalls nicht erfolgreich. Bei 120°C und 135 at CO-Druck bleibt **2** im Autoklaven im Laufe von 15 h unverändert. Bei 200°C und 235 at CO-Druck wird quantitativ $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (**1**) gebildet. Bei Bedingungen zwischen diesen beiden Extremen liegen **1** und **2** nach 15 h nebeneinander vor. Im Gegensatz zu **2** läßt sich jedoch der Sulfhydryl-Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{SH}]_4$ unter CO-Druck in $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{SH}]_2$ überführen; im Falle der Mangan-Verbindungen ist sogar die stufenweise Carbonylierung von $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SH}]_4$ über $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SH}]_2$ zu $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{SH}$ möglich^{12, 21)}.

Gegen eine Substitution der CO-Liganden ist **2** ebenfalls sehr resistent. Mit Trimethylphosphin, Trimethylphosphit oder Stickstoffmonoxid tritt in siedendem THF keine Reaktion ein, auch nach 15stündiger Bestrahlung in THF-Lösung liegt **2** unverändert vor. Erst bei 200°C im Autoklaven lassen sich Umsetzungen von **2** mit potentiellen Liganden (z.B. Phosphinen) erzwingen; die Produkte wurden jedoch noch nicht untersucht.

Alle bisher beobachteten Reaktionen von **2** laufen an den μ_3 -Hydroxo-Liganden ab, die – wie auch das ¹H-NMR-Spektrum ($\delta(\text{OH}) = 6.12$) erwarten läßt – azide Protonen besitzen.

1. Substitution der Wasserstoffatome (Alkylierung, Deuterierung, Metallierung)

Bei der Umsetzung von **2** mit Diazomethan oder Diazoethan tritt sofort lebhaftes N_2 -Entwicklung auf, die Bildung der μ_3 -Alkoxo-Komplexe **3a, b** verläuft praktisch quantitativ (s. Schema 1).

In Gegenwart von Deuteriumoxid stellt sich zwischen $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$ (**2**) und $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OD}]_4$ ein Gleichgewicht ein. Aus D_2O -haltiger Diethylether-Lösung von **2** wird das Addukt $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OD} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ (**4**) isoliert, das eine breite OD-Brückenvalenz-Schwingungsbande bei 2180 cm^{-1} zeigt. Bei der Umkristallisation von **4** aus Diethylether/Pentan (1 : 2) entsteht dagegen ein Produkt, das nur noch wenig Diethylether als Solvat enthält und das im IR-Feststoffspektrum (KBr) anstelle der scharfen $\nu(\text{OH})$ -Doppelbande von **2** bei $3565/3550\text{ cm}^{-1}$ eine entsprechende $\nu(\text{OD})$ -Absorption bei $2635/2625\text{ cm}^{-1}$ aufweist.

Mit metallischem Lithium reagiert **2** in Diethylether-Lösung unter H_2 -Entwicklung; dabei bildet sich langsam ein weißer Niederschlag, der in THF löslich ist. Das IR-Spektrum dieser Lösung zeigt neben den Absorptionen von **2** ($2021(\text{s})$ und $1919(\text{ss})\text{ cm}^{-1}$) zwei neue, langwellig verschobene Absorptionen bei $2007(\text{s})$ und $1896(\text{ss})\text{ cm}^{-1}$, die sich versuchsweise einem Lithiumsalz **5** zuordnen lassen (Schema 1). Die dem Salz **5** zugeschriebenen Banden verlieren jedoch rasch an Intensität, und nach einigen Stunden ist nur noch **2** in der THF-Lösung vorhanden. Ein Salz des Typs **5** ließ sich nicht isolieren.

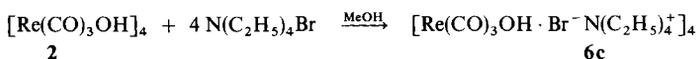
⁴¹⁾ Durch Bestrahlung in CCl_4 oder CHCl_3 wird $[\text{CpFe}(\text{CO})]_4$ zu $[\text{CpFe}(\text{CO})]_4^+$ oxidiert: C. R. Bock und M. S. Wrighton, Inorg. Chem. **16**, 1309 (1977).

2. Addition von Lewis-Basen

Der Hydroxo-Komplex **2** addiert in Lösung bereitwillig Lewis-Basen (L) wie Tetrahydrofuran oder Triphenylphosphinoxid zu **6a**, **b** (s. Schema 1).

Ähnliche Addukte sind von einigen vierkernigen μ_3 -Hydroxo-Komplexen des Molybdäns^{36, 37)} und Wolframs³⁷⁾ bekannt; die Bindung wird über Wasserstoffbrücken O—H...O ausgebildet^{38, 39)}.

Auch das Bromid-Ion des Tetraethylammoniumbromids wird über Wasserstoffbrücken angelagert.



Die Addukte **6a**–**c** sind sehr beständig, luftstabil und im Hochvakuum nicht flüchtig. Aus der wäßrigen Lösung von **6c** kann das Bromid-Ion quantitativ als AgBr gefällt werden.

Tab. 1 enthält eine Zusammenstellung der neuen Vierkern-Komplexe **2**–**6**.

Tab. 1. Charakterisierung der Komplexe

	IR-Spektrum (in THF)				¹ H-NMR-Spektrum (in [D ₆]Aceton) δ
	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	$f(\text{CO})$ (N · cm ⁻¹)	$f_c^{a)}$	
2	2021	1919 ^{b, c)}	15.42	0.54	6.12 (OH)
3a	2036	1935	15.67	0.54	5.05 (s; OCH ₃)
3b	2027	1923	15.55	0.61	1.65 (t; CH ₃); 4.92 (q; OCH ₂)
4	2021	1919 ^{c)}	15.42	0.54	
5	2007	1896	15.05	0.61	
6a	2021	1919	15.42	0.54	6.66 (s; OH) 1.85 (m; CH ₂); 3.71 (m; OCH ₂)
6b	2020	1915	15.37	0.56	7.55 (mc; Aromaten-H) ^{d)}
6c	2014	1909 ^{e)}	15.28	0.56	1.31 (t; CH ₃); 3.33 (q; NCH ₂) ^{d, f)}

^{a)} Kraftkonstanten $f(\text{CO})$ und Wechselwirkungskonstanten f_c , berechnet aus den $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen nach *F. A. Cotton* und *C. S. Kraihanzel*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1962).

^{b)} Die Intensitäten der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden (Rassen A₁ und E) verhalten sich jeweils wie etwa 1:2.

^{c)} In THF-Lösung liegen **2** und **4** – wie ein Vergleich mit **6a** zeigt – vermutlich als THF-Addukte vor.

^{d)} Die OH-Protonen konnten nicht beobachtet werden.

^{e)} In Methanol.

^{f)} In [D₄]Methanol.

D. Infrarot- und Raman-Spektren

Es wurden die Schwingungsspektren von **2**, **3a**, **4** und **6a**–**c** untersucht; die charakteristischen IR- und Raman-Absorptionen der Pseudocuban-Strukturen sind mit ihren Zuordnungen in Tab. 2 zusammengestellt. Wegen unzureichender Löslichkeit der Komplexe und starker Fluoreszenz konnten von Lösungen dieser Verbindungen keine brauchbaren Raman-Spektren erhalten werden. Für die Aufnahme der IR-Spektren war die Löslichkeit in THF gerade ausreichend; wegen der zahlreichen Lösungsmittelbanden konnte jedoch nur der $\nu(\text{CO})$ -Bereich (2100–1850 cm⁻¹) einwandfrei interpretiert

werden (Tab. 1). Die untersuchten Komplexe lassen sich am besten durch ihre Festkörperspektren charakterisieren.

Bei **2** werden zwei scharfe, kurzwellige $\nu(\text{OH})$ -Banden beobachtet, aus denen gefolgert werden darf, daß die einzelnen Moleküle im festen Zustand nicht über Wasserstoffbrücken assoziiert sind. In den Addukten mit THF, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+\text{Br}^-$ (**6a–c**) bilden jedoch sämtliche OH-Gruppen Wasserstoffbrücken zum Sauerstoff bzw. zum Bromid-Ion aus. Dies ergibt sich aus der langwelligen Verschiebung und der Breite der $\nu(\text{OH})$ -Absorptionen; die Verschiebung ist bei **6b** am größten, entsprechend der stärksten Wasserstoff-Brückenbindung. Auffallend bei **6c** ist das Auftreten einer neuen, kurzwellig verschobenen $\nu(\text{OH})$ -Bande bei 3640 cm^{-1} , die möglicherweise freien OH^- -Ionen im Kristall zugeschrieben werden kann⁴²⁾.

Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich sind die Festkörperspektren von **2**, **3a**, **4** und **6a** erwartungsgemäß bandenreich und entsprechen recht gut den IR-Spektren vergleichbarer Komplexe mit Cubangerüst (z. B. $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{SR}]_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) oder $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{SePh}]_4$)¹⁸⁾. Die große Zahl der Banden ist sicherlich auf Kristalleffekte zurückzuführen, denn die THF-Lösungen der Komplexe liefern – entsprechend der hohen Symmetrie des Cubangerüsts – sehr einfache $\nu(\text{CO})$ -Spektren (Tab. 1). Bei den Addukten **6b** und **c** werden auch für die Festkörper bandenarme $\nu(\text{CO})$ -Spektren erhalten. Im allgemeinen treten nur zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden auf; Intensitätsverhältnis und Bandenkonturen lassen sich gut mit einer lokalen C_{3v} -Symmetrie (A_1 und E) der $[\text{Re}(\text{CO})_3]$ -Gruppen vereinbaren.

Die (ReC) -Valenzschwingungen liegen im Bereich zwischen 560 und 450 cm^{-1} . Ihre Zuordnung ist insbesondere durch die Raman-Spektren gesichert, da die $\nu(\text{ReC})$ -Absorptionen allgemein im Raman-Effekt die intensivsten Banden ergeben⁴³⁾. Die (ReCO) -Deformationen werden im erwarteten Bereich zwischen 700 und 600 cm^{-1} beobachtet. Als Schwingungen des Re_4O_4 -Cubangerüsts, die vorwiegend Valenzschwingungscharakter ($\nu(\text{ReO})$) besitzen sollten, können die bei allen Komplexen zwischen 420 und 310 cm^{-1} auftretenden schwachen Raman-Banden angesprochen werden.

Nur im Hydroxo-Komplex **2** wird im Bereich zwischen 880 und 800 cm^{-1} eine Gruppe intensiver Absorptionen beobachtet. Dabei handelt es sich ziemlich sicher um Deformationen des Typs $\delta(\text{ReOH})$, die auch als „OH wagging“ bezeichnet werden. Vergleichbare Absorptionen $\delta(\text{MOH})$ wurden bei Komplexen der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{H})\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}]_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)³⁷⁾ im Bereich von 1150 – 1050 cm^{-1} zugeordnet, während sie in $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{OH}]_4$ bei 730 – 700 cm^{-1} zu finden sind^{32b, 33)}. Für die Addukte **6a–c**, in denen die OH-Gruppen Wasserstoffbrücken-Bindungen eingegangen sind, wären breite, intensitätsschwache $\delta(\text{ReOH})$ -Absorptionen zu erwarten, die sich nicht beobachten ließen, da in diesem Bereich stärkere Absorptionen von **L** auftreten. Gleiche Überlegungen gelten für **4** bezüglich der $\delta(\text{ReOD})$ -Banden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/Main, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten. G. Süß ist der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium zu besonderem Dank verpflichtet.

⁴²⁾ Es ist denkbar, daß in **6c** in geringem Umfang ein Austausch des μ_3 -Brückenliganden OH^- gegen Br^- eingetreten ist.

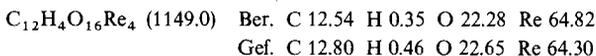
⁴³⁾ J. Ellermann, H. Gäbelein und W. Uller, Z. Anorg. Allg. Chem. **416**, 117 (1975).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt, die Lösungsmittel waren absolut und N_2 -gesättigt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 21 (Lösungsspektren im Bereich $4.5-6.0\ \mu$ mit LiF-Optik); Beckman, IR 12 Doppelstrahlspektrometer (Feststoffspektren in KBr). – Raman-Spektren: Varian, Cary 82 mit Ar^+ -Laser (Spectra Physics, Laserleistung ca. 150 mW, spektrale Bandbreite $5-8\ cm^{-1}$). – 1H -NMR-Spektren: Jeol C-60 HL (int. TMS als Standard, Kalibrierung mit TMS/ $CHCl_3$ -Probe). – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker HFX 90. – Massenspektren: Atlas CH 4 mit Ionenquelle TO 4.

1. *Tetrakis(tricarbonyl- μ_3 -hydroxo-rhenium)*, $[Re(CO)_3OH]_4$ (**2**): Eine Suspension von 1.3 g (2 mmol) $Re_2(CO)_{10}$ (**1**) in 10 ml Wasser wurde in einem 100-ml-Autoklaven unter Rühren 15 h auf $200^\circ C$ (Badtemp.) erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit 5 Portionen von je 20 ml Diethylether aufgenommen und bei ca. $50^\circ C$ i. Hochvak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in 10 ml Ether gelöst und die Lösung über eine ca. 1 cm hoch mit saurem Aluminiumoxid (Fa. Woelm, Aktivitätsstufe I) beschichtete Fritte filtriert; anschließend wurde mit 100 ml Ether nachgewaschen. Das Filtrat wurde auf 10 ml eingengt, mit 20 ml Pentan versetzt und auf $-30^\circ C$ gekühlt. Dabei kristallisierte **2** aus; die farblosen Kristalle wurden mit Pentan gewaschen und 5 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.1 g (96%). Leichte Dunkelfärbung ab $160^\circ C$, Zers.-P. $360^\circ C$ (unter Schwarzfärbung).



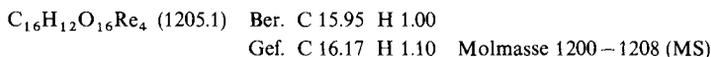
Anstelle von $Re_2(CO)_{10}$ (**1**) konnte $Re(CO)_5Cl$ unter denselben Bedingungen quantitativ in **2** umgewandelt werden.

Zur photo-induzierten Darstellung von **2** vgl. Lit.¹⁾

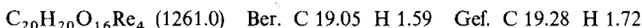
2. Umsetzungen mit $[Re(CO)_3OH]_4$ (**2**)

a) *Alkylierung*: 115 mg (0.1 mmol) **2** wurden in 20 ml Diethylether zusammen mit 20 ml einer etwa 1M Diethylether-Lösung von Diazomethan⁴⁴⁾ bzw. Diazoethan⁴⁵⁾ über Nacht gerührt. Der Methoxo-Komplex **3a** fiel dabei quantitativ und analysenrein als feinkristalliner, weißer Niederschlag aus, der mit Diethylether und Pentan gewaschen wurde. Der Ethoxo-Komplex blieb beim Abziehen des Lösungsmittels zurück und wurde aus Diethylether/Pentan (1:2) umkristallisiert. Die Produkte wurden 5 h bei $70^\circ C$ i. Hochvak. getrocknet.

Tetrakis(tricarbonyl- μ_3 -methoxo-rhenium), $[Re(CO)_3OCH_3]_4$ (**3a**): Luftstabile Kristalle, Dunkelfärbung ab $270^\circ C$, Schmp. $275-280^\circ C$, Ausb. 112 mg (93%).



Tetrakis(tricarbonyl- μ_3 -ethoxo-rhenium), $[Re(CO)_3OC_2H_5]_4$ (**3b**): Luftstabile Kristalle, Dunkelfärbung ab $200^\circ C$, Zers.-P. $270^\circ C$, Ausb. 111 mg (88%).



b) *Deuterierung*: Eine Lösung von 115 mg (0.1 mmol) **2** in 20 ml Diethylether wurde mit 5 ml D_2O versetzt und 8 h heftig gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch zur Trockne gebracht und erneut 8 h mit Diethylether/ D_2O behandelt. Das Gemisch wurde wieder zur Trockne ge-

⁴⁴⁾ Dargestellt aus Nitrosomethylharnstoff, vgl. Organicum, 9. Aufl., S. 598; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970.

⁴⁵⁾ Dargestellt aus Nitrosoethylharnstoff analog Lit.⁴⁴⁾.

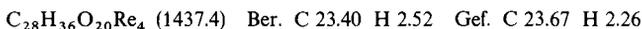
bracht und der Rückstand aus Diethylether kristallisiert. Der Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OD} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ (**4**), der mit praktisch quantitativer Ausb. entsteht, wurde bei 90°C i. Hochvak. getrocknet.



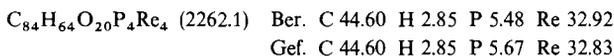
c) *Reaktion mit Lithium*: Zu einer Lösung von 230 mg (0.2 mmol) **2** in 50 ml Diethylether wurde 1 g (144 mmol) metallisches Lithium in feinen Schnitzeln gegeben. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt, wobei sich einige ml Gas (H_2) entwickelten, und dann über eine mit Filterflocken bedeckte Fritte filtriert. Der Rückstand auf den Filterflocken wurde mit 10 ml Diethylether gewaschen und mit THF behandelt. In der THF-Lösung waren die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (2007 und 1896 cm^{-1}) des gesuchten Komplexes $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{O}^-\text{Li}^+]_4$ (**5**) einige Stunden neben denen von **2** zu beobachten. Die Isolierung von **5** gelang nicht.

d) *Adduktbildung*

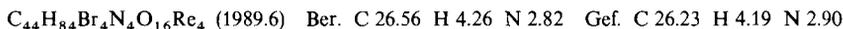
Mit *Tetrahydrofuran*: Die Lösung von 115 mg (0.1 mmol) **2** in 20 ml THF wurde 2 h gerührt, dann auf 5 ml eingengt, mit 10 ml Hexan versetzt und bis zur deutlichen Kristallisation weiter eingengt. Das bei -30°C auskristallisierte Produkt $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8]_4$ (**6a**) wurde mit Hexan gewaschen und 4 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Farblose, luftstabile Kristalle, die sich in Aceton oder Ether gut lösen, aber in gesättigten Kohlenwasserstoffen unlöslich sind, Schmp. 160°C . Ausb. 141 mg (98%).



Mit *Triphenylphosphinoxid*: Die Lösung von 115 mg (0.1 mmol) **2** und 140 mg (ca. 0.5 mmol) $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 50 ml Methanol wurde über Nacht gerührt und dann bei 50°C zur Trockne gebracht. Der weiße Rückstand wurde mehrmals mit Benzol und Diethylether gewaschen und das Produkt $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH} \cdot \text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ (**6b**) 5 h bei 40°C i. Hochvak. getrocknet. Luftstabilisiertes Kristallpulver, das auch in Methanol und Aceton wenig löslich ist. Schmp. 340°C (Zers.), Ausb. 190 mg (84%).



Mit *Tetraethylammoniumbromid*: Eine Lösung von 115 mg (0.1 mmol) **2** und 210 mg (1 mmol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}$ in 50 ml Methanol wurde 2 h gerührt. Das Solvens wurde abgezogen und der pulverisierte Rückstand zur Abtrennung von **2** und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}$ mehrmals mit Diethylether bzw. Methylenchlorid gewaschen. Das zurückbleibende Addukt $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH} \cdot \text{Br}^-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+]_4$ (**6c**) wurde 2 h bei 110°C i. Hochvak. getrocknet. Weißes, luftstabilisiertes Pulver, das sich in Wasser und Methanol löst. Schmp. 224°C (Zers.), Ausb. 170 mg (85%).



[419/77]