

Protonenaustausch in $\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ gegen Triphenylphosphan-IB-Metallkationen

Hans-Jürgen Haupt*, Ulrich Flörke, Gerd Disse und Christoph Heinekamp

Allgemeine Anorganische und Analytische Chemie, Fachbereich 13 – Universität-GH Paderborn, Warburgerstraße 100, W-4790 Paderborn

Eingegangen am 20. März 1991

Key Words: Heterodimetallic complexes, phosphido-bridged / Molybdenum complexes / Rhenium complexes / Proton exchange, isolobal / Voltammetry, cyclic

Proton Exchange in $\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ Against Cationic IB Metal Phosphane Species

Decacarbonyldirhenium reacts with hexacarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdenum and diphenylphosphane to give $\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ (**1**) with a Mo–Re bond as ascertained by an X-ray structure analysis. The bridging H atom of the heteronuclear metal-metal bond in **1** is deprotonated with DBU. The redox condensation reaction of the

obtained anion **1**[−] and triphenylphosphane IB metal cations gave $\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-MPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ [M = Au (**2**), Ag (**3**), and Cu (**4**)] containing an MReMo triangle. Their yields increase in the sequence of compounds **4** < **3** < **2**. **1**[−] and **2** were characterized by cyclovoltammetric measurements, NMR, IR, and UV/Vis spectra.

Mehrkernige Hydrido/Phosphido-verbrückte Übergangsmetallcarbonyl-Derivate mit heteronuklearer Metall-Metall-Bindung sind zum Studium der Aktivierung thermodynamisch stabiler Substratmoleküle und von Reaktionsmechanismen von Interesse^{1–6}. Bislang sind jedoch nur wenige in guten Ausbeuten zugänglich. Demgegenüber gibt es eine Vielzahl an mehrkernigen derartig verbrückten Übergangsmetallcarbonyl-Verbindungen mit homonuklearer Metall-Metall-Bindung. Solche Verbindungen wurden häufig durch oxidative Addition von sekundären Phosphanen an Metall-Metall-verknüpfte Übergangsmetallcarbonyle dargestellt^{2,5,7–12}. Zur Darstellung vergleichbarer heteronuklearer Verbindungen nach diesem Syntheseprinzip ist bisher nur die photochemische Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ mit HPPH_2 zu $\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ bekannt⁶. Durch Deprotonierung sind Anionen zugänglich^{13–15}, welche mit kationischen IB-Metallkomplexen die Synthese von dreikernigen Münzmetallclustern erlauben^{16–18}.

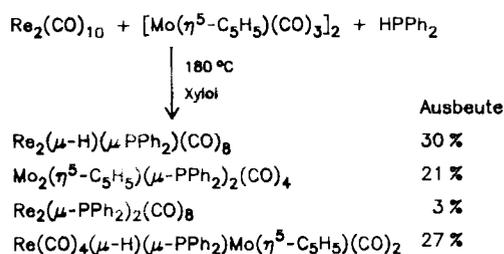
In dieser Arbeit berichten wir über die Darstellung von $\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ (**1**) und über Experimente zum isolobalen Protonenaustausch gegen Triphenylphosphan-IB-Metallkationen. Hierbei interessierte der Einfluß der Redoxpotentiale der Ausgangsverbindungen auf die Produktentstehung über eine Redoxkondensationsreaktion. Darüber hinaus wird das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1** mitgeteilt.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Synthese der Titelverbindung **1** wurde von der bisherigen Verfahrensweise, die zur analogen Mn–Mo-Verbindung [Ausbeute 26%, bez. auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$] in zwei Stufen führte⁶, abgesehen, weil dazu das in der ersten Stufe darzustellende $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ ¹⁹ bestenfalls in einer

Ausbeute von 25% zu erzeugen war. Es wurde deshalb versucht, **1** in einer Stufe aus $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ und HPPH_2 (Molverhältnis 1:1:2) thermolytisch zu erhalten. Die Umsetzung der in Xylol gelösten Ausgangsverbindungen in einem Glaseinschlußrohr bei 180°C ergab innerhalb von 10 h die Substanz **1** mit 27% Ausbeute neben weiteren H- und Phosphido-verbrückten Komplexen (Schema 1), die chromatographisch abgetrennt wurden.

Schema 1



1

In THF-Lösung wurde **1** von DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) in 3 h deprotoniert. Zur Isolierung des gebildeten Anions $\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-PPh}_2)\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ (**1**[−]) wurde es in methanolischer Lösung in das Salz $\text{Et}_4\text{N}^+(\text{1}^-)$ übergeführt. Sein Anion ist durch Wasser reprotonierbar.

Werden die Reaktionszeiten bei nahezu vollständigen Deprotonierungen von **1** und $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ (Cy = Cyclohexyl) verglichen, ist die Reaktionsdauer von **1** um 21 h verkürzt. Im Falle des Dirheniumverbindungstyps mit verschiedenen organischen Resten R am $\mu\text{-P}$ -Atom ergaben sich kürzere Reaktionszeiten anhand der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für solche Deprotonierungen (Reaktion 2. Ordnung) bei Verringerung eines +I-Effekts durch R, und parallel dazu erhöhte sich das cyclovoltammetrische

Oxidationspotential (E^f)²⁰. Da **1** mit dem E^f -Wert von 0.817 V leichter als die bezeichnete Dirheniumverbindung mit $E^f = 1.405 \text{ V}$ ²⁰ zu oxidieren ist, würde ein Weiterbestehen dieser Beziehung bedeuten, daß die Deprotonierungsdauer von **1** länger statt wie beobachtet kürzer sein sollte. Hiermit entfällt diese Beziehung beim Übergang von den Zweikernkomplexen mit homo- zur Substanz **1** mit heteronuclearer Metall-Metall-Bindung, weil nicht nur ein Wechsel in der Oxidierbarkeit, sondern zusätzlich der von einer symmetrischen zur unsymmetrischen H-Brückenbindung vorliegt. Letzterer Sachverhalt ist verantwortlich für die leichtere Deprotonierung von **1** gegenüber der von den Dirheniumverbindungen. Für die betrachteten Hydrido- und Phosphido-verbundenen Zweikernkomplexe als Solvatkomplexe dürfte deshalb zumindest ein höheres Dipolmoment in **1** wegen der heteronuclearen Metall-Metall-Bindung im Hinblick auf den Entropieterm bei Vernachlässigung des Enthalpieterms die beobachtete leichtere Deprotonierung gegenüber den Dirheniumverbindungen vermitteln.

Frühere Untersuchungen der Deprotonierung von Dirheniumverbindungen vom Typ $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$ mit Lithiumorganen LiR ergaben, daß das Nucleophil R^- sowohl als Base unter Freisetzung von RH als auch unter Bildung eines Acylliganden RCO^- reagierte^{18,21}. Diese letztgenannte nucleophile Angriffsmöglichkeit eines CO-Liganden in **1** ist nicht gegeben, da die durchgeführte Umsetzung von **1** mit LiMe (Molverhältnis 1:2) in $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung im ³¹P-NMR-Spektrum nur das Signal des $\mu\text{-P}$ -Atoms von 1^- und damit nur eine Basenwirkung von R^- zeigte.

Zur Synthese von Heterometallatom-Clustern wurde **1** in THF-Lösung mit DBU zu 1^- deprotoniert und mit äquimolaren Mengen der jeweiligen Münzmetallsubstanzen PPh_3AuCl , $(\text{PPh}_3)_3\text{AgCl}$ und $(\text{PPh}_3)_2\text{CuNO}_3$ zu den Produkten **2–4** umgesetzt (Schema 2). Für eine Optimierung der Ausbeute der entstandenen Metalldreiring-Verbindungen vom Typ $\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-PPh}_2)(\text{MPPh}_3)\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ [$\text{M} = \text{Au}$ (**2**) 78%; $\text{M} = \text{Ag}$ (**3**) 58%; $\text{M} = \text{Cu}$ (**4**) 40%], welche mit verschiedenen Trenntechniken isoliert wurden, erwies sich für **2** und **3** die Verwendung von $\text{Et}_4\text{N}^+(1^-)$ statt $\text{DBUH}^+(1^-)$ und zusätzlich für **2** der Einsatz von TIPF_6 (Halogenfänger) als vorteilhaft. Die sorgfältig bestimmten Produktausbeuten verringerten sich von der Gold- über die

Silber- zur Kupfer-Ausgangsverbindung parallel zu den abnehmenden elektrochemischen Potentialdifferenzen der Ausgangspaare.

Der Einfluß der Potentialdifferenz der Ausgangsverbindungen auf die Produktausbeute ergibt sich weiterhin durch einen Vergleich der Umsetzungsergebnisse von 1^- ($E^f = -288 \text{ mV}$ vs. NHE) und $[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]^-$ ($E_{\text{p,ox}} = 131 \text{ mV}$ vs. NHE) mit PPh_3AuCl und $(\text{PPh}_3)_3\text{AgCl}$ unter analogen Reaktionsbedingungen. Durch die größere Reduktionskraft von 1^- entstanden die Substanzen **2** und **3** in höheren Ausbeuten als die Metalldreiringe vom Typ $\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8\text{MPPh}_3$ ($\text{M} = \text{Au}$, 49%; $\text{M} = \text{Ag}$, 43%)²⁰ aus dem Dirhenium-Anion.

Das Elektronenabsorptionsspektrum von **3** (Abb. 1) entspricht im Erscheinungsbild den Spektren von **1**, **2** und **4**. Die charakteristischen langwelligen Elektronen-Absorptionsbanden dieser Substanzen sind in Tab. 1 aufgeführt. Die λ_{max} -Werte zeigen für einen Protonenaustausch in **1** gegen isolobale MPPh_3 -Kationen eine geringe zunehmende bathochrome Verschiebung von $\text{M} = \text{Cu}$ über Ag zu Au , wobei die ϵ -Werte (m^2/mol) im Bereich Spin-erlaubter, aber Orbital-verbotener Elektronenübergänge liegen. Das typische Erscheinungsbild der Absorptionsbanden wird danach schon durch die Substanz **1** festgelegt. Die Beobachtungen erlauben in Anlehnung an MO-Behandlungen von ähnlichen Verbindungen^{22,23} für die langwellige Elektronenabsorptionsbande, die im wesentlichen jeweils durch die Eigenschaften einer sich mit M ändernden zweifachverbrückten Mo-Re -Bindung beeinflusst wird, den Zuordnungsvorschlag $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Im Hinblick auf die nachfolgend dargelegten CV-Meßergebnisse würde die beobachtete bathochrome Verschiebung – beispielsweise für $1 \rightarrow 2$ – eine Verlagerung der Redoxpotentiale E^f in die kathodische Richtung erwarten lassen. Diese angenommene Korrelation wird durch die E^f -Werte von **1** und **2** in Tab. 2 bestätigt.

Die cyclovoltammetrischen Meßwerte von **1**, 1^- und **2** sind in Tab. 2 zusammengestellt; die anderen beiden Substanzen zeigten Chemiesorptionseffekte bzw. einen Zerfall an verschiedenen Meßelektroden.

Schema 2

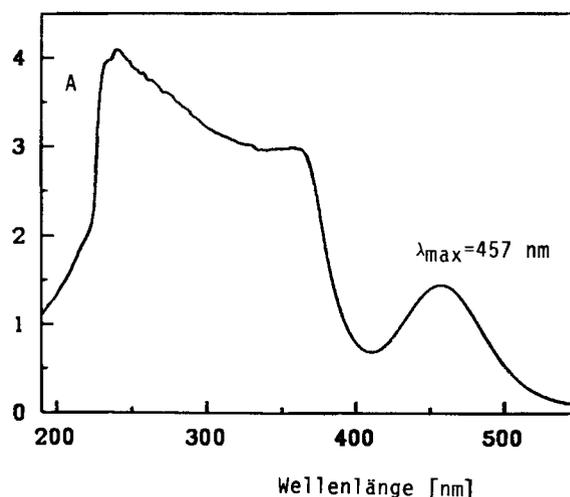
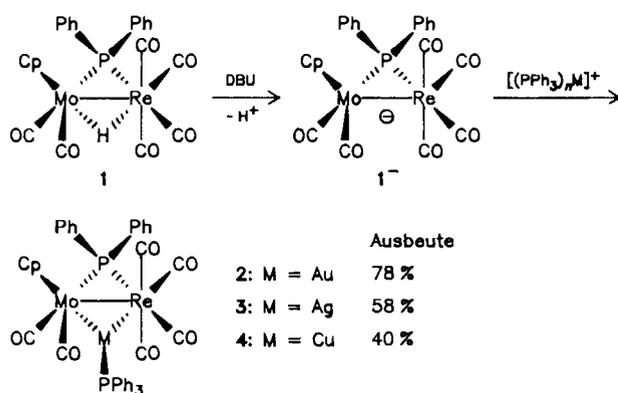


Abb. 1. Elektronenabsorptionsspektrum von $\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-PPh}_2)(\text{AgPPh}_3)\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ in Dichlormethanolösung

Tab. 1. UV/Vis-Absorptionsbanden der Substanzen 1–4 (CH_2Cl_2)

	λ_{max} [nm]	ϵ [m^2/mol]
1	433	138
4	434	101
3	357	156
2	468	173

Tab. 2. Cyclovoltammetrische Daten der Substanzen 1, 1⁻ und 2

	E^f [mV] ^{a)}	ΔE_p ^{b)}	$i_{p,c}/i_{p,a}$	$ E_p - E_{p/2} $ ^{b)}	$E_{p,a2}$ [mV] ^{a)}
1	817	124	0.99	74	1145 (irrev.)
1 ⁻	-288	82	0.95	60	70
					279 (irrev.)
					537 (irrev.)
2	509	86	0.84	72	796 (irrev.)

^{a)} E vs. NHE mit $v = 50 \text{ mV/s}$. – ^{b)} [mV].

Bei der Verbindung 1 liegt im Potentialbereich zwischen -1.2 und $+1.0$ vs. NHE ein quasireversibler Redoxprozess vor, wobei weder das Redoxpotential noch das Peakstromverhältnis abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit ist. Die Peakpotentialdifferenz (ΔE_p) ist mit 124 mV für einen reversiblen Einelektronentransferprozess zu groß. Zudem nehmen die ΔE_p -Werte mit der Scangeschwindigkeit zu. Die Peakhalbwertsbreite ($|E_p - E_{p/2}|$) von 74 mV stimmt mit einem Einelektronentransferprozess überein. Die Vergrößerung der anodischen Potentialgrenze von 1.0 auf 1.5 V vs. NHE ergibt einen zweiten Oxidationsprozess, der allerdings irreversibel ist. Er bedingt die Aufhebung der Reversibilität des ersten Redoxprozesses (Abb. 2). Ein isolobaler Austausch des $\mu\text{-H}$ -Atoms in 1 ($E^f = 817 \text{ mV}$) gegen die PPh_3Au -Gruppe in 2 ($E^f = 509 \text{ mV}$) verschiebt das Redoxpotential um 308 mV in kathodischer Richtung. Obwohl das Peakstromverhältnis von 2 mit 0.84 von 1 abweicht, zeigt es ebenso wie die Peakpotentialdifferenz und das Redox-

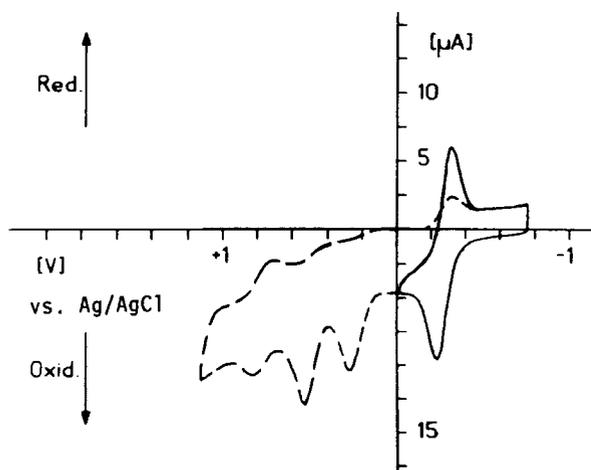


Abb. 2. Cyclovoltammogramm von 1 (1.43 mmol/l) in CH_2Cl_2 (Goldelektrode; $v = 0.05 \text{ V/s}$; 0.1 M TBAPF_6 ; $c_{\text{Fc}} = 1.0 \text{ mmol/l}$)

potential keine Abhängigkeit von der Scangeschwindigkeit. Aufgrund dieser Tatsachen ist der erste Redoxprozess ein reversibler Einelektronenprozess. Durch die Vergrößerung der anodischen Potentialgrenze von 600 auf 1500 mV vs. NHE resultiert für 2 analog 1 ein zusätzlicher Oxidationsprozess mit $E_{p,a2} = 796 \text{ mV}$ vs. NHE.

Die anionische Verbindung $\text{Et}_4\text{N}^+(\text{I}^-)$ hat im Potentialbereich zwischen -300 und $+100 \text{ mV}$ vs. NHE einen reversiblen Einelektronenredoxprozess. Die Erweiterung der kathodischen Grenze des Meßbereichs von 100 bis 1000 mV vs. NHE führt zu zwei zusätzlichen irreversiblen Oxidationsprozessen, welche die Reversibilität des ersten Redoxprozesses aufheben (Abb. 3).

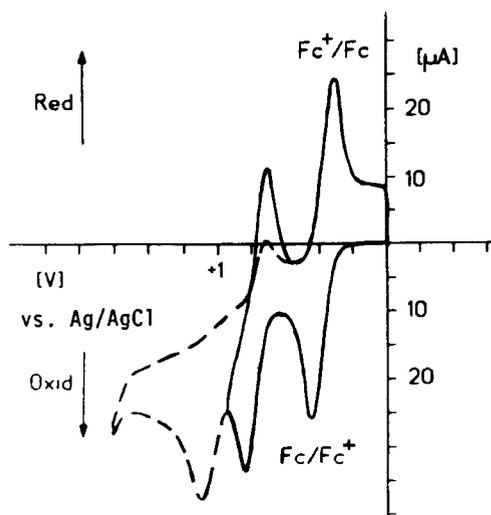


Abb. 3. Cyclovoltammogramm von 2 (1.08 mmol/l) in CH_2Cl_2 (Goldelektrode; $v = 0.05 \text{ V/s}$; 0.1 M TBAPF_6)

Molekülstruktur von $\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ (1)

Das Koordinationspolyeder am Re-Atom ist verzerrt oktaedrisch mit 6 Nichtmetall-Ligandenatomen (4C, $\mu\text{-P}$, $\mu\text{-H}$) besetzt. Hiervon gehören die beiden genannten Brückenatome außerdem der Koordinationssphäre des benachbarten Mo-Atoms an (Abb. 4). Letzteres vervollständigt seine Koordination durch einen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden, welcher mit der Re–Mo-Bindung einen Re–Mo–X-Winkel (X = Zentrum von C_5H_5) von $118.5(2)^\circ$ hat und zwei CO-Liganden mit einem C–Mo–C-Bindungswinkel von $80.3(4)^\circ$. Beide benachbarte Übergangsmetallatome erfüllen die Forderung der EAN-Regel durch die Ausbildung einer Metall-Metall-Bindung. Die gemessene $\sigma\text{-Re–Mo}$ -Bindungslänge von $318.8(1) \text{ pm}$ hat sich gegenüber derjenigen in $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ von $312.0(1) \text{ pm}$ um 6.8 pm vergrößert¹⁹⁾. Diese Abstandsänderung steht mit dem Brückentyp in Zusammenhang, denn im alkinverbrückten Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})\text{Re}(\text{CO})_4$ ²⁴⁾ ist der betrachtete Re–Mo-Bindungsabstand gegenüber demjenigen in dem unverbrückten Komplex um 21 pm verkürzt. Die beobachtete Aufweitung des Bindungsabstandes in 1 sollte entscheidend durch die Hydridobrücke beeinflusst sein^{12,25)}.

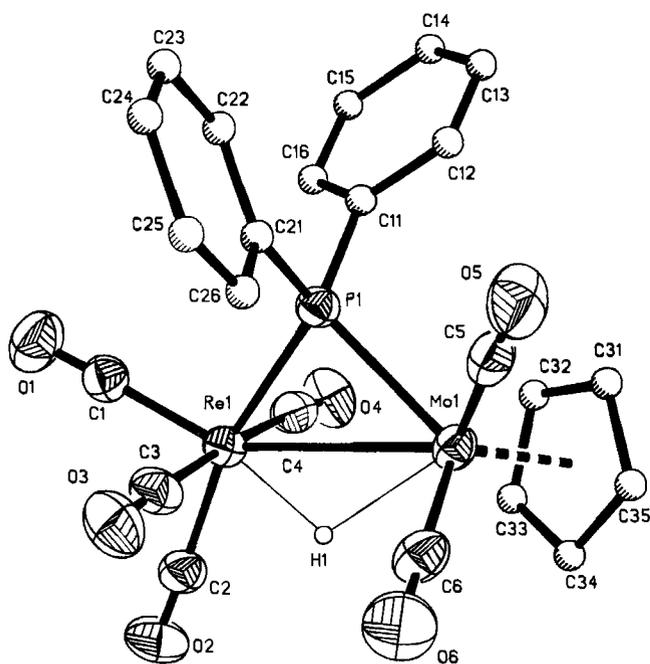


Abb. 4. Molekülstruktur von **1** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Re(1)–Mo(1) 318.8(1), Re(1)–P(1) 243.5(2), Mo(1)–X (Zentrum des Cp-Rings) 201.4(7), Mo(1)–P(1) 246.3(2). – Mo(1)–Re(1)–P(1) 49.8(1), Re(1)–Mo(1)–P(1) 49.0(1), Re(1)–Mo(1)–X 118.5(2), P(1)–Mo(1)–X 125.7(2), Re(1)–P(1)–Mo(1) 81.2(1)

Das Vorhandensein des Hydridoliganden in **1** wurde durch ^1H -NMR-Messung in CDCl_3 -Lösung [$\delta = -13.3$ (d; $^2J(\text{PH})$ 20.5 Hz)] nachgewiesen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon als Schutzgas mit Wasser- und Sauerstoff-freien Lösungsmitteln durchgeführt. – Glaseinschlußrohre hatten folgende Abmessungen: Länge 360 mm, Innendurchmesser 10 mm und Wandstärke 4 mm. – Präparative HPLC: Lobarsäule LiChroprep Si 60 (Fa. Merck). – NMR: Bruker FT WM 250 (^1H und ^{31}P), Standards TMS bzw. 85proz. H_3PO_4 . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind in Tab. 3 zusammengestellt. – IR: Perkin Elmer 1330. – UV-Vis: Perkin Elmer Lambda 15. – Cyclovoltammetrie: Meßzellenstand Metrom E 505, 10 ml Lösungsvolumen, Potentiostat Modell HP 72 der Firma Wenking in Verbindung mit dem Scan-Generator Wenking VSG 72 und dem XY-Schreiber Xt Y1 Y2 recorder PM 8132 der Firma Philips. Die Dreielektrodenanordnung wurde durch eine planare Goldelektrode als Arbeitselektrode, einen Platindraht als Gegenelektrode und eine Referenzelektrode aus Ag/AgCl ges. LiCl absol. Ethanol erreicht, Leitelektrolyt Tetra-*n*-butylammonium-hexafluorophosphat (TBA-PF_6) (electrochemical grade der Firma Fluka). Die formalen Redoxpotentiale E^f ergaben sich aus $E^f = [E_{\text{p(ox)}} + E_{\text{p(red)}}]/2$. Sie wurden grundsätzlich auf $E^f(\text{Fc}^+/\text{Fc})$ bezogen und gemäß $E^f(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 400$ mV gegen NHE auf das Potential vs. NHE umgerechnet²⁶⁾. Die Auswertung der Cyclovoltammogramme erfolgte nach den von Nicholson und Shain ausgearbeiteten diagnostischen Kriterien^{27,28)}.

$\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ (**1**): $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (365.4 mg; 0.56 mmol), $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (274.6 mg; 0.56 mmol)

Tab. 3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Substanzen **1–4** (δ -Werte)

1 ^{a)}	104.7 (s; 1 P, $\mu\text{-PPh}_2$)	
1 ^{b)}	143.3 (s; 1 P, $\mu\text{-PPh}_2$)	
2 ^{a)}	159.9 (s; 1 P, $\mu\text{-PPh}_2$)	68.4 (s; 1 P, PPh_3)
3 ^{c)}	157.9 (s; 1 P, $\mu\text{-PPh}_2$)	2.1 (s; 1 P, PPh_3)
4 ^{c)}	149.9 (s; 1 P, $\mu\text{-PPh}_2$)	6.1 (s; 1 P, PPh_3)

^{a)} CDCl_3 -Lösung. – ^{b)} $[\text{D}_6]$ Aceton-Lösung. – ^{c)} C_6D_6 -Lösung.

und HPPH_2 (200 μl ; 1.12 mmol) wurden mit 2.5 ml Xylol in einem Glaseinschlußrohr 10 h bei 180°C umgesetzt. Danach wurde die Reaktionslösung unter Verwendung von CH_2Cl_2 entnommen und bis zur Trockne eingengt. Zur Produktabtrennung wurde der Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert, wobei 87.3 mg (0.116 mmol) grüne Kristalle von $\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_4$ hinterblieben. Die anschließende säulenchromatographische Auftrennung der Dichlormethanolösung ergab mit dem Elutionsmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ (1:3) drei farblose Fraktionen und eine rote. Die drei farblosen Produkte aus den zugehörigen Fraktionen nach fallendem R_f -Wert waren: 79.8 mg (0.12 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, 103.1 mg (0.13 mmol) $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$, 13.6 mg (0.014 mmol) $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_6$; Identifizierung durch ^{31}P -NMR- und IR-Vergleichsspektren^{12,29,30,31)}. Die rote Fraktion enthielt $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ und **1**. Chromatographische Trennungsversuche dieser Fraktion blieben erfolglos. Deshalb wurde das oxidationsempfindliche $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ in Dichlormethanolösung durch eine 12stdg. Luftoxidation zerstört und Zerfallsprodukte über Celite abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisierten unter Anwendung der Dampfdruckausgleichsmethode ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$) 189.1 mg (0.27 mmol) orangefarbenes **1** mit Schmp. 192°C. – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 2080 m, 1975 vs, 1947 vs, 1878 vs. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = -13.3$ [d, $^2J(\text{PH}) = 20.5$ Hz; 1H, $\mu\text{-H}$]; 5.0 (s; 5H, C_5H_5); 6.6–8 (m; 10H, Ph).

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{MoO}_6\text{Pre}$ (701.5) Ber. C 39.34 H 2.28
Gef. C 39.17 H 2.14

$[\text{Et}_4\text{N}][\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-PPh}_2)\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ [$\text{Et}_4\text{N}^+(\text{I}^-)$]: In 5 ml THF wurden 0.30 g (0.43 mmol) **1** mit 200 μl (1.34 mmol) DBU zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung war nach DC-Untersuchungen nach 3 h beendet. Das Produkt wurde aus methanolischer Lösung mit 300 mg (1.81 mmol) Et_4NCl ausgesalzen. Ausb. 305 mg (86%) $\text{Et}_4\text{N}^+(\text{I}^-)$ Zers. $>170^\circ\text{C}$. – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 2020 s, 1920 vs, 1870 vs, 1755 m.

$\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{MoNO}_6\text{PRe}$ (830.5) Ber. C 44.79 H 4.21 N 1.69
Gef. C 44.93 H 4.38 N 2.05

$\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-PPh}_2)(\text{AuPPh}_3)\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ (**2**): In 10 ml THF wurden 0.10 g (0.143 mmol) **1** mit 70 μl (0.47 mmol) DBU deprotoniert. Nach 4 h erfolgte ein Zusatz von 104 mg (0.21 mmol) PPh_3AuCl unter Farbvertiefung. Entstandenes DBU-Hydrochlorid wurde nach 30 min über Celite abgetrennt und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. HPLC-Trennung (Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ 1:1) lieferte 129 mg (78%) **2** (Retentionszeit 23.3 min), Schmp. 225°C. – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 2040 w, 1950 vs, 1915 vs, 1830 m.

$\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{AuMoO}_6\text{P}_2\text{Re}$ (1159.1) Ber. C 42.45 H 2.59
Gef. C 42.27 H 2.51

$\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-PPh}_2)(\text{AgPPh}_3)\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ (**3**): 100 mg (0.1205 mmol) $\text{Et}_4\text{N}^+(\text{I}^-)$ wurden in 10 ml THF mit $(\text{PPh}_3)_3\text{AgPF}_6$, das aus 168.3 mg (0.18 mmol) $(\text{PPh}_3)_3\text{AgCl}$ und 63.12 mg (0.18 mmol) TlPF₆ in situ dargestellt wurde, umgesetzt. Nach 1 h wurde die Reaktionslösung über Celite filtriert und bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde mit Toluol extrahiert und aus der Lösung 75.5 mg (58%) **3** mit Pentan ausgefällt. Zers. $>70^\circ\text{C}$. –

IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 2030 m, 1985 w, 1940 vs, 1903 vs, 1815 m.

$\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{AgMoO}_6\text{P}_2\text{Re}$ (1069.9) Ber. C 45.98 H 2.80
Gef. C 46.02 H 3.12

$\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CuPPh}_3)\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ (4): In 20 ml THF wurden 70 mg (0.084 mmol) $\text{Et}_4\text{N}^+(\text{I}^-)$ mit 55 mg (0.084 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{CuNO}_3$ innerhalb von 1 h umgesetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Toluol extrahiert und aus dem Extrakt 34.4 mg (40%) mit Pentan ausgefällt. Zers. $>70^\circ\text{C}$. — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 2020 m, 1985 vs, 1945 vs, 1895 vs.

$\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{CuMoO}_6\text{P}_2\text{Re}$ (1025.7) Ber. C 47.97 H 2.92
Gef. C 48.00 H 3.13

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 1: $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{MoO}_6\text{PRe}$, $M_r = 701.5$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 32.782(5)$, $b = 8.605(2)$, $c = 16.280(4)$ Å, $\beta = 90.89(1)^\circ$, $V = 4591.8$ Å³, $Z = 8$, $D_r = 2.029$ g/cm³, $T = 296(1)$ K. Nicolet-R3m/V-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $\lambda(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 5.98$ mm⁻¹, Kristallgröße $0.10 \times 0.29 \times 0.35$ mm, orangerot, ω -2 Θ -Scan, $3 \leq 2\Theta \leq 50^\circ$, $-38 \leq h \leq 38$, $0 \leq k \leq 10$, $0 \leq l \leq 19$, 8814 Reflexe gemessen, LP-Korrektur, empirische Absorptionskorrektur mit ψ -Scans, nach Datenmittelung 4071 symmetrieunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0227$), davon 3310 mit $F > 4\sigma(F)$; Strukturlösung mit Direkten und Fourier-Methoden, Voll-Matrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung, 172 Parameter, Phenyl- und Cp-Gruppen isotrop als starre Einheiten verfeinert (Phenyl-C—C 139.5, Cp 142.0 pm), H-Atome auf idealisierten Positionen fixiert mit gemeinsamem isotropem Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}} = 0.09$ Å², $\mu\text{-H}$ -Position nicht bestimmt, $R = 0.0419$, $wR = 0.0443$, $1/w = \sigma^2(F) + 0.0001F^2$, max. (Δ/σ) = 0.001, max. Restelektronendichte 1.3 e/Å³; Streufaktoren, Strukturlösung und -verfeinerung: SHELXTL-PLUS³². Atom-

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$]; $U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	1600(1)	-103(1)	70(1)	32(1)
Mo(1)	1733(1)	2927(1)	-1021(1)	34(1)
P(1)	1108(1)	1491(3)	-684(2)	31(1)
C(1)	1264(3)	-1769(11)	478(6)	41(6)
O(1)	1074(2)	-2754(9)	733(5)	67(5)
C(2)	2094(3)	-1028(11)	570(6)	42(6)
O(2)	2374(2)	-1599(9)	866(5)	59(5)
C(3)	1514(3)	1178(11)	1064(6)	42(6)
O(3)	1482(2)	1936(9)	1645(5)	60(5)
C(4)	1717(3)	-1305(11)	-960(7)	41(6)
O(4)	1799(2)	-2009(9)	-1528(5)	58(5)
C(5)	1314(3)	4551(12)	-1033(7)	46(6)
O(5)	1069(2)	5526(9)	-1058(5)	65(5)
C(6)	1919(3)	4155(12)	-76(7)	45(6)
O(6)	2031(3)	4888(10)	483(5)	74(6)
C(11)	845(2)	711(7)	-1589(3)	37(2)
C(12)	701	1757	-2180	47(2)
C(13)	508	1209	-2893	53(3)
C(14)	458	-385	-3014	54(3)
C(15)	602	-1431	-2422	57(3)
C(16)	796	-884	-1710	43(2)
C(21)	585(1)	2382(7)	-117(4)	33(2)
C(22)	287	1852	-250	45(2)
C(23)	-33	2488	195	49(3)
C(24)	45	3653	772	54(3)
C(25)	443	4182	905	50(3)
C(26)	763	3547	460	44(2)
C(31)	1757(2)	3272(8)	-2432(4)	63(3)
C(32)	1832	1666	-2297	56(3)
C(33)	2205	1524	-1847	53(3)
C(34)	2360	3042	-1704	54(3)
C(35)	2083	4122	-2065	58(3)

koordinaten sind in Tab. 4 wiedergegeben, Abb. 4 zeigt die Molekülstruktur.

Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320213, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 134594-79-9 / $\text{Et}_4\text{N}^+(\text{I}^-)$: 134594-84-6 / 2: 134594-80-2 / 3: 134594-81-3 / 4: 134594-82-4 / $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$: 14285-68-8 / $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$: 60974-85-8 / HPPPh_3 : 829-85-6 / $\text{Mo}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_4$: 102777-57-1 / $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_8$: 110899-97-3 / $\text{Re}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2(\text{CO})_8$: 17375-45-0 / PPh_3AuCl : 14243-64-2 / $(\text{PPh}_3)_3\text{AgPF}_6$: 111267-03-9 / $(\text{PPh}_3)_3\text{AgCl}$: 17116-26-6 / TIPF_6 : 60969-19-9 / $(\text{PPh}_3)_2\text{CuNO}_3$: 14494-93-0

- J. Powell, J. F. Sawyer, M. V. R. Stainer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1149; **1985**, 1314.
- P. E. Garron, *Chem. Rev.* **1985**, 171.
- R. P. Rosen, J. B. Hoke, R. R. Whittle, G. L. Geoffroy, J. P. Hutchinson, J. A. Zubieta, *Organometallics* **3** (1984) 846.
- P. A. Tooley, L. W. Arndt, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2422.
- G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.* **99** (1987); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 743.
- A. D. Horton, M. J. Mays, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1557.
- J. A. Iggo, M. J. Mays, P. R. Raithby, K. Hendrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1439.
- R. B. King, W.-K. Fu, E. M. Holt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1439.
- B. E. Hanson, P. E. Fanwick, J. S. Mancini, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3811.
- E. P. Kyba, J. D. Mather, K. L. Hassett, J. M. McKennis, R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5371.
- R. B. King, W.-K. Fu, E. M. Holt, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2390.
- H.-J. Haupt, P. Balsaa, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **548** (1987) 151.
- J. A. Iggo, M. J. Mays, P. R. Raithby, K. Henrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 633.
- M. J. Mays, P. R. Raithby, P. L. Taylor, K. Henrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 959.
- J. L. Petersen, R. P. Stewart, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 186.
- A. D. Horton, M. J. Mays, T. Adatia, K. Henrick, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1683.
- I. D. Salter, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1989) 249.
- H.-J. Haupt, C. Heinekamp, U. Flörke, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 2955.
- D. S. Gingley, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4908.
- C. Heinekamp, *Dissertation*, Universität-GH-Paderborn, 1990.
- H.-J. Haupt, C. Heinekamp, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **585** (1990) 168.
- J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2604; G. L. Geoffroy, *J. Chem. Educ.* **60** (1983) 861.
- S. Shaik, R. Hoffmann, C. R. Fisel, R. H. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4555.
- H.-J. Müller, K. Polborn, M. Steinmann, W. Beck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1901.
- R. Ban, *Transition Metal Hydrides*, ACS Symp. Ser. **167** (1978) 36, Washington, D.C.
- R. Gagne, C. Koval, G. Lisenky, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2854.
- R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **36** (1964) 706.
- J. Heinze, *Angew. Chem.* **96** (1984) 23.
- H. Schnieder, *Dissertation*, Universität-GH Paderborn, 1990.
- K. Henrick, M. McPartlin, A. D. Horton, M. J. Mays, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1083.
- T. Adatia, McPartlin, M. J. Mays, M. J. Morris, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1555; ACS Symp. Ser. **167** (1978) 36.
- SHELXTL-PLUS, *Structure Solution and Refinement*, Nicolet Instrument, Madison, 1988.

[126/91]