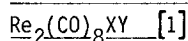


Received: January 14, 1976

PERFLUORMETHYL-ELEMENT-LIGANDEN XII. ZWEIKERNKOMPLEXE DES RHENIUMS:



J. GROBE und W. MOHR

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt
6100 Darmstadt, Hochschulstr. 4 (Bundesrepublik Deutschland)

SUMMARY

The reaction of Re₂(CO)₁₀ with E₂(CF₃)₄ (E = P, As) yields the binuclear complexes Re₂(CO)₈[E(CF₃)₂]₂ with two E(CF₃)₂ bridges. The complexes Re₂(CO)₈E(CF₃)₂I (E = P, As) and Re₂(CO)₈As(CF₃)₂Cl, containing two different bridges, are formed in the reactions of Re₂(CO)₁₀ with (CF₃)₂EI (E = P, As) and (CF₃)₂AsCl, respectively. A series of new binuclear complexes is obtained on substitution of iodine in the compounds Re₂(CO)₈E(CF₃)₂I (E = P, As) by SCH₃, SCF₃, SeCF₃, P(CH₃)₂ and H. The binuclear complexes Re₂(CO)₈(E'CF₃)₂ having two E'CF₃ bridges (E' = S, Se) are obtained reacting Re(CO)₅I with Hg(E'CF₃)₂. At room temperature the mononuclear complex Re(CO)₅SeCF₃ is obtained. Substitution of iodine in Re₂(CO)₈I₂ by SCF₃ also yields the symmetrical compound Re₂(CO)₈(SCF₃)₂; reduction with NaBH₄ gives the binuclear hydride Re₂(CO)₈HJ. - IR and NMR spectra (¹H, ¹⁹F) of the new complexes are reported and discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von Re₂(CO)₁₀ mit E₂(CF₃)₄ (E = P, As) werden die Zweikernkomplexe Re₂(CO)₈[E(CF₃)₂]₂ mit zwei E(CF₃)₂-Brücken erhalten. Die Umsetzungen von Re₂(CO)₁₀ mit (CF₃)₂EJ (E = P, As) und (CF₃)₂AsCl ergeben die Komplexe Re₂(CO)₈E(CF₃)₂J (E = P, As) bzw. Re₂(CO)₈As(CF₃)₂Cl mit verschiedenen Brückenliganden. Die Substitution des Jods in den Verbindungen Re₂(CO)₈E(CF₃)₂J (E = P, As) durch SCH₃, SCF₃, SeCF₃, P(CH₃)₂ und H führt zu einer Reihe neuer Zweikernkomplexe. Zweikernkomplexe des Typs Re₂(CO)₈(E'CF₃)₂ mit zwei E'CF₃-Brücken (E' = S, Se) werden durch

Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ mit $\text{Hg}(\text{E}'\text{CF}_3)_2$ erhalten. Bei Raumtemperatur ist auch der Einkernkomplex $\text{Re}(\text{CO})_5\text{SeCF}_3$ zugänglich. Die Substitution der beiden Jodatome in $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ durch SCF_3 führt gleichfalls zu der symmetrischen Verbindung $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$; die Reduktion mit NaBH_4 ergibt das Zweikernhydrid $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{HJ}$. -

Die Infrarot- und Kernresonanzspektren (^1H , ^{19}F) der neuen Komplexe werden mitgeteilt und diskutiert.

EINLEITUNG

Die Umsetzung von Mangancarbonyl, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, mit Perfluormethyl-Element-Verbindungen des Typs $(\text{CF}_3)_2\text{EX}$ [$\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{SCF}_3, \text{SeCF}_3, \text{E}(\text{CF}_3)_2$] [2] führt in guten bis sehr guten Ausbeuten zu Zweikernkomplexen der Zusammensetzung $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{X}$, in denen die Gruppen $\text{E}(\text{CF}_3)_2$ und X ein σ - π -Brückensystem zwischen den beiden Manganatomen bilden. Nach den bisherigen Kenntnissen besteht hier mehr als eine formale Analogie zu den schon länger bekannten Reaktionen des Mangancarbonyls mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod [3, 4], die über die beständigen Einkernverbindungen $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) thermisch zu den Zweikernkomplexen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$ führen. Rheniumcarbonyl, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, verhält sich gegenüber den Halogenen ähnlich wie Mangancarbonyl [5], zeigt aber in anderen Fällen deutliche Unterschiede, z.B. in der Tendenz zur Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen in Clusterverbindungen [6]. Es lag daher nahe, die Umsetzungen von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{EX}$ -Verbindungen zu untersuchen und damit die Substanzklasse der $\text{M}_2(\text{CO})_8\text{XY}$ -Komplexe zu erweitern. Von besonderem Interesse waren dabei die durch die verschiedenen Metallzentren Mn bzw. Re und die verschiedenen Brückenliganden $\text{E}(\text{CF}_3)_2$ und X bedingten Effekte sowie Informationen über den Bildungsweg der Zweikernverbindungen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Für die Synthese der Zweikernkomplexe des Rheniums mit den Brückenliganden $\text{E}(\text{CF}_3)_2$ und X wurden die bei der Darstellung der Mangancarbonylderivate bewährten Verfahren angewendet:

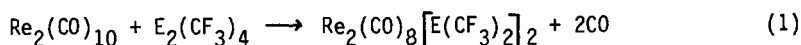
- a) die direkte thermische Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{EX}$ -Verbindungen im Einschlußrohr,

- b) die Substitution der Jodbrücke in den nach a) erhaltenen Komplexen $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{J}$,
- c) die Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ mit $\text{Hg}(\text{E}'\text{CF}_3)_2$ sowie $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ und NaBH_4 .

Die Umsetzungen von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$, $(\text{CF}_3)_2\text{EJ}$ (E = P, As) und $(\text{CF}_3)_2\text{AsCl}$

Bei diesen Reaktionen zeigte sich, daß die für die Umsetzung von Mangancarbonyl ausreichenden Temperaturen von 120°C im Fall des $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ wegen der höheren M-M-Bindungsenergie [7] nicht zum Ziel führen. Für die Umsetzungen mit den $(\text{CF}_3)_2\text{EJ}$ -Verbindungen waren Temperaturen zwischen 130° und 150°C nötig; die Umsetzungen mit $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$ und $(\text{CF}_3)_2\text{AsCl}$ erforderten eine Reaktionstemperatur von 190°C .

Die Umsetzungen von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$ (E = P, As) führen nach Gleichung (1) zu den Zweikernkomplexen $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$. Je mmol $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ werden etwa 2 mmol CO freigesetzt.



Für die Bildung dieser Verbindungen können die Wege I und II des Reaktionsschemas in Abb. 1 diskutiert werden.

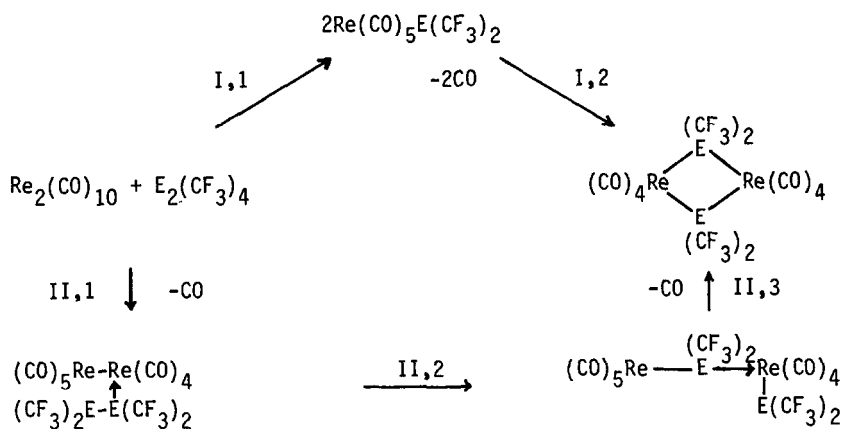


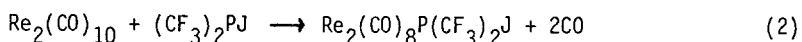
Abb. 1. Bildungswege zu den Zweikernkomplexen $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$

Weg I entspricht den Umsetzungen des $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit den Halogenen X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) [5], bei denen als Zwischenstufen die einkernigen Pentacarbonylderivate $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ durchlaufen werden. Für $\text{X} = \text{E}(\text{CF}_3)_2$ reagieren die Produkte der Re-Re-Spaltung wegen der guten Ligandeneigenschaften und der zur Reaktion erforderlichen Temperatur unmittelbar unter Bildung der Zweikernkomplexe weiter. Nach Reaktionsweg II besteht der erste Schritt in der Substitution einer CO-Gruppe des intakten $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ -Moleküls durch $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$; unter Spaltung der E-E- und Re-Re-Bindungen wird anschließend nach II,2 die erste $\text{E}(\text{CF}_3)_2$ -Brücke ausgebildet. Durch intramolekulare Substitution entsteht schließlich das Endprodukt.

Eine Entscheidung für einen der beiden Reaktionswege ist aus den experimentellen Befunden nicht zu treffen, da Zwischenstufen nicht nachgewiesen werden können. Gründe dafür sind, wie wir nach Kenntnis der einkernigen Systeme $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{E}(\text{CF}_3)_2$ [8] heute wissen, die guten Ligandeneigenschaften der $\text{E}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen. Das Phosphorderivat setzt sich z.B. schon bei Raumtemperatur langsam zum Zweikernkomplex um.

Während die Umsetzungen von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) praktisch ohne Bildung von Nebenprodukten ablaufen, ist dies bei den Reaktionen der $(\text{CF}_3)_2\text{EJ}$ -Verbindungen nicht der Fall.

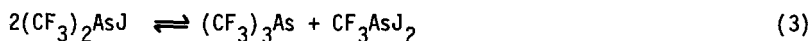
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$ liefern als Hauptprodukt den erwarteten Zweikernkomplex $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{J}$ nach Gleichung (2):



Daneben fällt jedoch in geringer Menge $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ an. Dieser Befund ist als Hinweis auf den Reaktionsweg I (Abb. 1) zu werten. Allerdings ist weder die entsprechende Menge $\text{Re}(\text{CO})_5\text{P}(\text{CF}_3)_2$ noch dessen Folgeprodukt $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ nachzuweisen. Dafür bleibt bei der fraktionierten Sublimation des Rohprodukts eine farblose, kristalline Substanz zurück, deren geringe Löslichkeit und Flüchtigkeit auf einen höherkernigen Carbonylkomplex hinweisen. Die Identifizierung dieser Verbindung steht noch aus.

Bei der Umsetzung von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$ treten Nebenreaktionen noch stärker in den Vordergrund. Der gewünschte Zweikernkomplex $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{J}$ mit verschiedenen Brückenliganden wird neben größeren Mengen $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ in etwa gleicher Ausbeute wie die symmetrische Verbindung $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ gebildet. Die beobachtete Zusammensetzung des Produktgemisches läßt sich ohne Schwierigkeiten nach Reaktionsweg I deuten, wenn man annimmt, daß die Kombinationen $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J} + \text{Re}(\text{CO})_5\text{As}(\text{CF}_3)_2$ sowie

$\text{Re}(\text{CO})_5\text{As}(\text{CF}_3)_2 + \text{Re}(\text{CO})_5\text{As}(\text{CF}_3)_2$ mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit zu den Zweikernkomplexen weiterreagieren. Die für die Umsetzung erforderliche Temperatur von 150°C führt zu einer teilweisen Dismutation des $(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$ nach Gleichung (3) [9]. Ein vollständiger Umsatz ist daher nicht zu erwarten.



In Übereinstimmung damit ist die freigesetzte CO-Menge geringer als erwartet. Auch bei dieser Umsetzung wird ein schwer flüchtiges und wenig lösliches Nebenprodukt erhalten, bei dem es sich nach den bisherigen Untersuchungen um ein $(\text{CF}_3)_2\text{As-}$ und J-haltiges Mehrkernsystem handelt.

Die Reaktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsCl}$ führt nur in 5 %iger Ausbeute zum Zweikernkomplex $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}$. In bedeutend größeren Mengen bildet sich der symmetrische Komplex $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$. Die Produktverteilung ist ebenfalls nach Reaktionsweg I zu erklären. Der Anteil an Nebenprodukt, vermutlich einem höherkernigen Carbonylkomplex, ist im Vergleich zu den vorherigen Reaktionen beträchtlich größer.

Setzt man bei den beschriebenen Reaktionen von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{EJ}$ ($\text{E} = \text{P, As}$) und $(\text{CF}_3)_2\text{AsCl}$ die Bildung der Einkernkomplexe $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{J, Cl}$) und $\text{Re}(\text{CO})_5\text{E}(\text{CF}_3)_2$ ($\text{E} = \text{P, As}$) als Zwischenstufen voraus, so ist aus der Abnahme an $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ und der Zunahme an $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$ (für $\text{E} = \text{As}$) beim Übergang von $\text{X} = \text{J}$ nach $\text{X} = \text{Cl}$ zu schließen, daß die Eignung der Liganden zur Ausbildung der Zweikernkomplexe in der Reihe der Kombinationen

$\text{P}(\text{CF}_3)_2 / \text{J} > \text{As}(\text{CF}_3)_2 / \text{J} > \text{As}(\text{CF}_3)_2 / \text{As}(\text{CF}_3)_2 > \text{As}(\text{CF}_3)_2 / \text{Cl}$ abnimmt. In gleicher Richtung erhöht sich der Anteil höherkerniger Systeme.

Die neuen Zweikernverbindungen sind strukturell den analogen Mangan-komplexen [2] sowie den halogenüberbrückten Rheniumkomplexen $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$ [10] an die Seite zu stellen. Die Umgebung jedes Re-Atoms ist in erster Näherung oktaedrisch. Als Molekülverbindungen sind die farblosen Substanzen in organischen Lösungsmitteln wie Alkanen, Aromaten, Chlor-methanen und Äthern mäßig bis gut löslich. Gegenüber Sauerstoff erweisen sie sich stabiler als die entsprechenden Mangankomplexe. Unter Inertgas lassen sie sich bei Raumtemperatur beliebig lange aufbewahren. Überraschend ist die hohe Flüchtigkeit der Komplexe; trotz einer Mol-masse zwischen 850 und 1000 lassen sie sich bei $50^\circ\text{C} / 10^{-3}$ Torr leicht sublimieren.

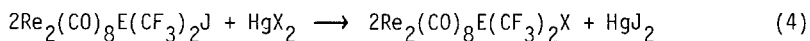
Die Reaktionsbedingungen der angeführten Umsetzungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Umsetzungen von $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{J}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit HgX_2 ($\text{X} = \text{SCH}_3, \text{SCF}_3, \text{SeCF}_3$), $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ und NaBH_4

Um die Reaktivität des Jodatoms in der Brücke der $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{J}$ -Komplexe zu prüfen und gleichzeitig die Klasse der Zweikernsysteme durch gezielte Substitutionsreaktionen zu erweitern, wurden die Jod-haltigen Verbindungen mit HgX_2 , $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ und NaBH_4 umgesetzt.

Die Reaktionen werden in geschlossenen Gefäßen mit absolutem Äther als Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 70° und 110°C durchgeführt.

$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{J}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) und HgX_2 ($\text{X} = \text{SCH}_3, \text{SCF}_3, \text{SeCF}_3$) bilden nach Gleichung (4) in glatter Reaktion die Zweikernkomplexe $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{X}$. Das Fortschreiten der Umsetzung läßt sich an der Bildung des schwerlöslichen HgJ_2 gut verfolgen.



Bei dieser Substitution wird die Jodbrücke durch eine X-Brücke ersetzt, so daß keine grundlegende Änderung in der Konstitution der Komplexe resultiert. Wegen der pseudotetraedrischen Umgebung des dreibindigen Schwefels bzw. Selens lassen sich allerdings zwei Grenzstrukturen formulieren, die wie die entsprechenden Manganverbindungen [2] fluktuierende Systeme darstellen. Die interessante Frage der Inversionsbarriere als Funktion von E, X und M wird Gegenstand einer Kernresonanzuntersuchung sein.

Bei den Umsetzungen mit $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ treten neben der erwünschten Substitution unübersichtliche Nebenreaktionen auf, die die Ausbeuten drastisch reduzieren. Die Komplexe $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$ können durch fraktionierte Sublimation aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt und spektroskopisch (IR, KMR, MS) eindeutig charakterisiert werden.

Bei der Reduktion der Jod-haltigen Verbindungen mit NaBH_4 in absolutem Äther werden in überraschend hohen Ausbeuten die Hydridkomplexe $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{H}$ erhalten. Diese unterscheiden sich von den anderen Verbindungen des Typs $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ prinzipiell dadurch, daß das H-Atom nicht über ein freies Elektronenpaar zur Ausbildung einer

TABELLE 1

Umsetzungen $\text{Re}_2(\text{CO})_{10} + \text{XY}$: Übersicht über eingesetzte Mengen, Reaktionsbedingungen und Produkte

XY	Eingesetzte Mengen (mmol) ^a	Reaktions- temp. [°C]	Reaktions- zeit ^b	CO-Menge mmol/ mmol $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	Produkte	Ausbeute %
$(\text{CF}_3)_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$	2	120/150/ 175/190	115/25/ 20/32	1,65	$\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$	64
$(\text{CF}_3)_2\text{AsAs}(\text{CF}_3)_2$	2	120/150/ 175/190	90/25/ 20/45	1,85	$\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$	75
$(\text{CF}_3)_2\text{PJ}$	5	120/130	139/40	1,60	$\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ Mehrkernkomplex	66 6 2
$(\text{CF}_3)_2\text{AsJ}$	5	120/150/ 170	30/57/ 27	1,38	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{J}$ $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ Mehrkernkomplex	17 14 17 3
$(\text{CF}_3)_2\text{AsCl}$	1	130/185	18/10	nicht bestimmt	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}$ $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ Mehrkernkomplex	5 30 12

^a Die Komponenten wurden im molaren Verhältnis 1/1 eingesetzt. ^b Stunden.

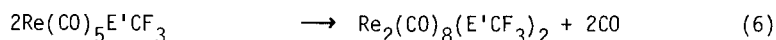
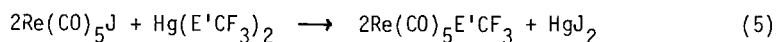
σ -Donorbindung verfügt. Zur Erklärung des Diamagnetismus dieser Hydridkomplexe, belegt durch scharfe und unverschobene Kernresonanzsignale, ist eine Wechselwirkung zwischen den Metallatomen zu postulieren, die zur Spinpaarung und Ausbildung der Edelgaskonfiguration führt. Für die chemische Verschiebung der H-Brücken werden ähnliche τ -Werte gefunden, wie sie für andere Übergangsmetallhydride berichtet sind [11, 12]. Die Strukturmöglichkeiten für die Hydridkomplexe wurden am Beispiel des $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{H}$ schon früher diskutiert [2]. Neutronenbeugungsuntersuchungen an $\text{HMo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_2$ [13] und $\text{HW}_2(\text{CO})_9(\text{NO})$ [14] bestätigen die symmetrische Anordnung der Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Metallatomen.

Bedingungen, Produkte und Ausbeuten der Substitutionsreaktionen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Umsetzungen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ mit $\text{Hg}(\text{E}'\text{CF}_3)_2$ ($\text{E}' = \text{S}, \text{Se}$) und NaBH_4

Die besonders glatte Reaktion der Jodbrücke in den Zweikernkomplexen $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{J}$ war Anlaß zu entsprechenden Umsetzungen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ mit $\text{Hg}(\text{E}'\text{CF}_3)_2$ ($\text{E}' = \text{S}, \text{Se}$) und NaBH_4 . Im Brennpunkt des Interesses stand im Fall der Einkernverbindung die Frage, ob sich unter milden Bedingungen das Substitutionsprodukt $\text{Re}(\text{CO})_5\text{E}'\text{CF}_3$ darstellen läßt. Durch die Umsetzung des $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ sollte geprüft werden, ob sich für die beiden Jodbrücken Unterschiede in der Reaktivität ergeben und damit eine Möglichkeit zur Darstellung unsymmetrisch verbrückter Zweikernkomplexe des Typs $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}'\text{CF}_3\text{J}$ besteht.

Die Reaktion von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ mit $\text{Hg}(\text{E}'\text{CF}_3)_2$ liefert zwischen 60° und 90°C in guten Ausbeuten die Zweikernkomplexe $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{E}'\text{CF}_3)_2$ [15]. Ihre Bildung läßt sich nach den Gleichungen (5) und (6) formulieren:



Zunächst entstehen die Einkernverbindungen $\text{Re}(\text{CO})_5\text{E}'\text{CF}_3$, die unter CO-Abspaltung die Zweikernkomplexe liefern. Diese können wegen der pseudotetraedrischen Geometrie der dreibindigen Schwefel- bzw. Selenbrücken in zwei Strukturisomeren vorliegen (Abb. 2).

TABELLE 2

Umsetzungen von $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{J}$ (E = P, As) mit HgX_2 , $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ und NaBH_4 : Übersicht über eingesetzte Mengen, Reaktionsbedingungen und Produkte. Lösungsmittel: Diäthyläther (5-10 ml)

$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{J}$	Menge (mmol)	Reaktionspartner	Menge (mmol)	Reaktions-temp. [°C]	Reaktionszeit ^a	Produkte	Ausbeute %
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{J}$	0,25	$\text{Hg}(\text{SCH}_3)_2$	0,20	90/110	50/22	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SCH}_3$	50
	0,25	$\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$	0,18	80/110	20/17	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SCF}_3$	92
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{J}$	0,25	$\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$	0,25	80	24	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3$	80
	0,25	$\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$	0,50	80	10	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$	20
	0,50	NaBH_4	26	60	120	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{H}$	91

$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{J}$	0,13	$\text{Hg}(\text{SCH}_3)_2$	0,20	70	70	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{SCH}_3$	72
	0,13	$\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$	0,17	50/75	16/46	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{SCF}_3$	91
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{J}$	0,25	$\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$	0,25	80	24	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3$	75
	0,25	$\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$	0,50	80	10	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$	5
	0,05	NaBH_4	13	60	92	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{H}$	75

^a Stunden

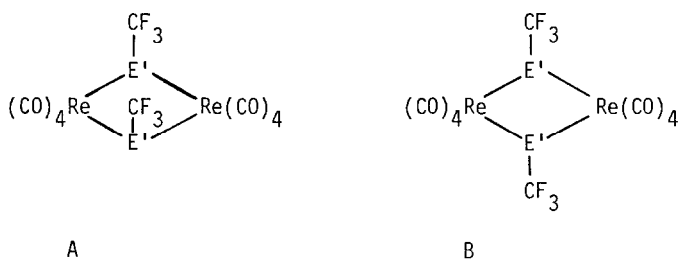


Abb. 2. Strukturmöglichkeiten für die Komplexe $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{E}'\text{CF}_3)_2$ ($\text{E}' = \text{S}, \text{Se}$)

In Formel A liegen die CF_3 -Gruppen auf der gleichen, in Formel B auf verschiedenen Seiten der Hauptebene des Moleküls. Zwischen beiden Formen besteht die Möglichkeit eines dynamischen Gleichgewichts (fluktuierende Systeme). Dies wird durch Kernresonanzmessungen bei verschiedenen Temperaturen bestätigt (s. Abschn. Kernresonanzspektren).

Bei Raumtemperatur läßt sich die Reaktion zwischen $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ und $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ auf der Stufe des Pentacarbonylderivates $\text{Re}(\text{CO})_5\text{SeCF}_3$ abfangen. Die Verbindung fällt innerhalb von 40 Tagen als farblose Flüssigkeit an und läßt sich durch Erwärmen auf 80°C quantitativ in den Zweikernkomplex überführen.

Setzt man $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ im Molverhältnis 1:1 mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ um, so erfolgt ohne erkennbaren Unterschied in der Reaktivität Substitution beider Jodbrücken durch SCF_3 . Anders verhält sich $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ gegenüber einem Überschuß NaBH_4 . Hier gelingt selbst bei 100°C nur der Ersatz eines Jodatoms durch H. Dies ist überraschend, da die Verbindung $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{H}_2$ auf anderem Wege dargestellt werden kann [16]. Sie ist wegen des Fehlens freier Elektronenpaare an den H-Brücken mit einer Re-Re-Doppelbindung zu formulieren, um dem beobachteten Diamagnetismus Rechnung zu tragen. Diese Formulierung wird durch den Re-Re-Abstand bestätigt, der mit 289 pm kürzer ist als im $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit 302 pm [17]. Die Eignung des Komplexes $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{HJ}$, dessen Konstitution in Abb. 3 wiedergegeben ist, zur Darstellung anderer Derivate des Typs $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{HX}$ wird z.Z. überprüft.

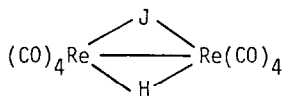


Abb. 3. Konstitution des Komplexes $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{HJ}$

TABELLE 3

Umsetzungen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ mit $\text{Hg}(\text{E}^i\text{CF}_3)_2$ und NaBH_4 : Übersicht über eingesetzte Mengen, Reaktionsbedingungen und Produkte. Lösungsmittel: Diäthyläther (10-15 ml)

Ausgangs- verb.	Menge (mmol)	Reaktions- partner	Menge (mmol)	Reaktions- temp. [$^{\circ}\text{C}$]	Reaktions- zeit ^a	Produkte	Ausbeute %
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$	1	$\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$	0,5	60	24	$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$	60
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$	1	$\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$	1	60/75/90	22/22/25	$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{SeCF}_3)_2$	65
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$	0,5	$\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$	0,25	20	40 ^b	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{SeCF}_3$	90

$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$	0,25	$\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$	0,37	100/110	22/20	$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$	90
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$	0,28	NaBH_4	26	80/100	100/20	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{HJ}$	50

^a Stunden ^b Tage

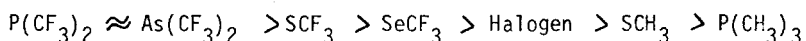
Bedingungen, Produkte und Ausbeuten der Reaktionen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ bzw. $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ mit $\text{Hg}(\text{E}'\text{CF}_3)_2$ und NaBH_4 sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die dargestellten neuen Zweikernkomplexe werden durch spektroskopische Untersuchungen (IR, KMR) charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Messungen und ihre Aussagen bezüglich der Konstitution der Verbindungen, den Bindungsverhältnissen und dem Vorliegen fluktuierender Moleküle sollen hier im Zusammenhang dargestellt werden.

Die Infrarot-Spektren

Die Absorptionsbanden der Komplexe im CO-Valenzbereich sind in Tab. 4 und in Form von Strichdiagrammen in Abb. 4 wiedergegeben. Die Spektren analoger Verbindungen stimmen in Zahl und Intensität der Carbonylbanden weitgehend überein und bestätigen die Formulierung als Zweikernstrukturen [10, 18]. Die Banden A und B sind den in Bezug auf die Brückenliganden cis-ständigen, die Banden C und D den trans-ständigen CO-Liganden zuzuordnen. Interpretiert man die Lage der CO-Valenzbanden als qualitatives Maß für die π -Akzeptoreigenschaften der Brückenliganden, so ergibt sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei den entsprechenden Mangan-komplexen [19] folgende Ligandenreihe abnehmender π -Affinität:



Generell wird die Bande höchster Frequenz bei den Zweikernkomplexen des Rheniums um etwa 15 cm^{-1} höher gefunden als bei den analogen Manganverbindungen, während die restlichen Absorptionen in der Regel bei etwas niedrigeren Wellenzahlen auftreten.

Das Infrarot-Spektrum des Pentacarbonylderivates $\text{Re}(\text{CO})_5\text{SeCF}_3$ [2149(w), 2046(ss), 2018(w), 2000(s) cm^{-1}] entspricht dem von Verbindungen des Typs $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ mit C_{4v} -Symmetrie.

TABELLE 4

Lage und Intensität der CO-Valenzbanden von Zweikernkomplexen des Typs $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{XY}$ (in cm^{-1}). Lösungsmittel: Cyclohexan. Intensitäten: s = stark, ss = sehr stark, m = mittelstark

X	Y	cis-CO		trans-CO	
		A	B	C	D
$\text{As}(\text{CF}_3)_2$	$\text{As}(\text{CF}_3)_2$	2109(s)		2036(ss)	2009(ss)
	SCF_3	2112(m)	2037(ss)	2032(s)	1996(ss)
	SeCF_3	2108(m)	2028(ss)	2035(s)	1995(ss)
	Cl	2112(m)	2040(ss)	2023(s)	1986(ss)
	J	2107(m)	2032(ss)	2022(s)	1986(ss)
	H	2100(m)	2030(ss)	2020(s)	1995(ss)
	SCH_3	2101(m)	2025(ss)	2017(s)	1982(ss)
	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$	2090(s)		2014(ss)	1982(ss)
$\text{P}(\text{CF}_3)_2$	$\text{P}(\text{CH}_3)_2$	2092(s)		2016(ss)	1986(ss)
	SCH_3	2102(m)	2028(ss)	2019(s)	1985(ss)
	H	2101(m)	2033(ss)	2023(s)	1996(ss)
	J	2109(m)	2034(ss)	2024(s)	1988(ss)
	SeCF_3	2111(m)	2031(ss)	2038(s)	1997(ss)
	SCF_3	2110(m)	2034(ss)	2039(s)	1997(ss)
	$\text{P}(\text{CF}_3)_2$	2111(s)		2039(ss)	2011(ss)
SCF_3	SCF_3	2114(m)	2037(ss)	2023(s)	1988(ss)
SeCF_3	SeCF_3	2108(m)	2030(ss)	2018(s)	1982(ss)
H	J	2100(m)	2027(ss)	2005(s)	1977(ss)

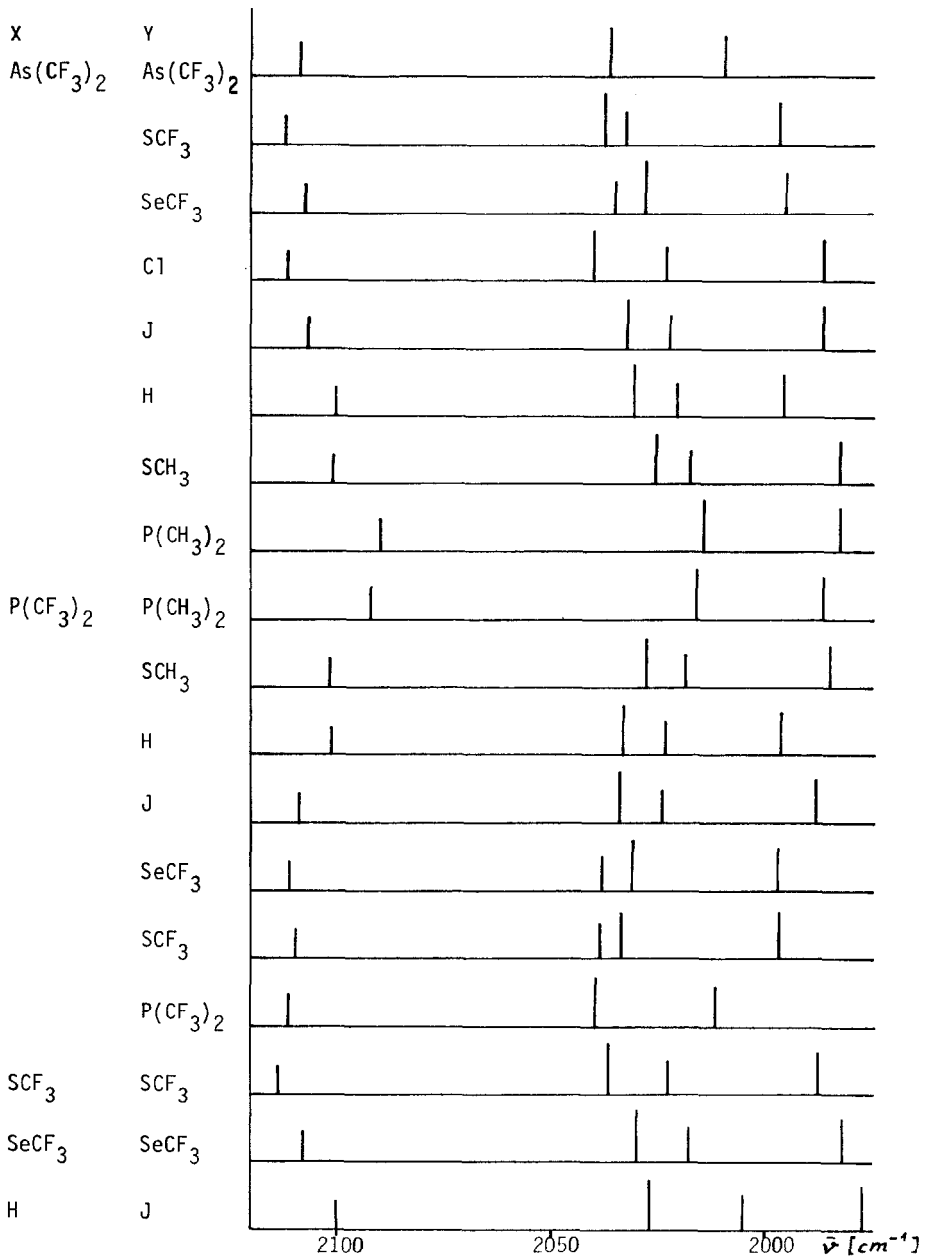


Abb. 4. Lage der CO-Valenzbanden der Komplexe $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{XY}$ in Abhängigkeit von den Brückenliganden X und Y

Die Kernresonanzspektren (^1H , ^{19}F)

Die Ergebnisse der Kernresonanzmessungen sind in Tab. 5 zusammengestellt. Im Zusammenhang mit dem Reaktionsverlauf und den übrigen Untersuchungen erlauben sie Aussagen über die Art und Zahl magnetischer Kerne und ihre Anordnung im Molekül und damit über die Konstitution der Komplexe. Die Φ_{F} -Werte liegen für die Rheniumverbindungen allgemein höher (3-4 ppm), die $^2\text{J}_{\text{PF}}$ -Kopplungskonstanten sind größer (10-12 Hz) als bei den analogen Mangankomplexen [2, 20]. Besonders hingewiesen sei auf die Protonenresonanzsignale der Hydridkomplexe zwischen $\tau_{\text{H}} = 24,7$ ppm für $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{HJ}$ und $\tau_{\text{H}} = 26,8$ ppm für $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{H}$, die die Formulierung mit H-Brücken zwischen den Re-Atomen stützen. Von besonderem Interesse sind die Verbindungen, in denen Kopplungen über das Vierringbrückensystem hinweg beobachtet werden. Dies ist der Fall bei den Komplexen $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{X}$ [$\text{X} = \text{SCF}_3, \text{SeCF}_3, \text{P}(\text{CH}_3)_2$] und $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$. Die $^4\text{J}_{\text{PF}}$ - bzw. $^4\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten liegen zwischen 0,4 und 1,7 Hz.

Für den Komplex $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{SeCF}_3)_2$ läßt sich durch Messung der ^{19}F -Resonanz bei verschiedenen Temperaturen das Vorliegen von Strukturisomeren nachweisen. Bezüglich der Re_2Se_2 -Ebene können die beiden CF_3 -Gruppen cis- oder trans-Positionen einnehmen (Abb. 2). Für jedes der beiden Isomeren sind die CF_3 -Gruppen bei freier Rotation um die Se-C-Bindung chemisch und magnetisch äquivalent, so daß jede der beiden Formen zu einem Fluorsignal führen sollte. Bei 35°C wird nur ein breites Signal (Halbwertsbreite: ~ 16 Hz) registriert, das für einen ständigen Konfigurationswechsel zwischen den beiden möglichen Formen spricht. Zwischen 0° und -14°C spaltet dieses Signal in zwei scharfe Linien auf, von denen die intensivere wahrscheinlich der energetisch günstigeren trans-Verbindung zuzuordnen ist. Das Verhältnis der beiden Isomeren ergibt sich bei 0°C zu etwa 1:3.

Auch für die Verbindungen $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) gelingt der Nachweis, daß fluktuierende Systeme vorliegen. Für die $(\text{CF}_3)_2\text{As}$ -Brücke wird bei 35°C ein breites Signal registriert, das schon bei 28°C eine Aufspaltung in zwei breite Resonanzen erkennen läßt. Bei -30°C zeigen diese beiden Signale Quartettstruktur als Folge der wechselseitigen Aufspaltung der beiden geringfügig verschiedenen CF_3 -Gruppen [$^4\text{J}(\text{FF}) = 6,7$ Hz]. Bei einem Abstand von 0,8 ppm ist ein deutlicher Dacheffekt zu beobachten. Für die CF_3Se -Brücke wird ein scharfes Signal bei $\Phi_{\text{F}} = 32,4$ ppm gefunden. - Bei der Phosphorverbindung werden bei 35°C als Signal der $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Brücke

TABELLE 5

Chemische Verschiebungen (Φ_F , τ_H) und Kopplungskonstanten J der Komplexe $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{XY}$. (Innerer Standard: CCl_3F , TMS)

Verbindung	Chem. Verschiebung [ppm]		Kopplungskonstante [Hz]				
	τ_H	Φ_F $E(\text{CF}_3)_2$	$E'\text{CF}_3$	${}^2J(\text{PF})$	${}^2J(\text{PH})$	${}^4J(\text{PF})$	${}^4J(\text{PH})$
$\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$		49,5					
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{SCF}_3$		48,7	40,0				
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3^+$		48,7	32,4				6,7
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{Cl}$		47,8					
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{J}$		49,7					
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{H}$	26,8	44,0					
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{SCH}_3$	7,6	49,4					
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$	7,6	50,3			8,0	0,5	
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2$	7,7	55,7		60,9	7,8	0,36	0,6
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SCH}_3$	7,4	54,4		63,8			
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{H}$	26,5	50,2		77,8	4,6		
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{J}$		54,2		62,5			
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3^+$		{ 53,6 54,2	33,6	65,4		1,5	8,7
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SCF}_3$		54,0	39,4	65,9		1,7	
$\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$		54,8		65,4			
$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$			38,6				
$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{SeCF}_3)_2^+$			32,9				
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{HJ}$	24,7						

⁺ Verbindungen werden hinsichtlich ihrer schon bei Raumtemperatur auftretenden Besonderheiten (Fluktuation) im Text diskutiert.

zwei einander überlappende Dubletts mit verhältnismäßig breiten Linien registriert. Bei 0° C geht diese Signalgruppe in zwei Dubletts aus Quartetts im Abstand von 0,7 ppm über [$^4J(\text{FF}) = 8,7 \text{ Hz}$], die ebenfalls durch einen Dacheffekt auf ein Spektrum höherer Ordnung hinweisen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit Hilfe einer Standard-Vakuumpumpe durchgeführt. Zur Aufnahme der KMR-Spektren (^1H , ^{19}F) diente ein Varian T 60-Spektrometer, für die Temperaturmessungen ein Bruker HFX 90-Spektrometer. Als Lösungsmittel für die kristallinen Verbindungen wurde CHCl_3 unter Zusatz von CCl_3F bzw. TMS als innerem Standard verwendet. Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer Modell 337 der Fa. Perkin-Elmer in KBr-Flüssigkeitszellen mit 0,103 mm Schichtdicke (Lösungsmittel: Cyclohexan) vermessen. Zusammensetzung und Molekülgröße der neuen Verbindungen wurden massenspektrometrisch gesichert (SM 1-Spektrometer der Fa. Varian-MAT).

Die Verbindungen $(\text{CF}_3)_2\text{EJ}$, $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$ (E = P, As) [21, 22], $(\text{CF}_3)_2\text{AsCl}$ [23], $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ [24], $\text{Hg}(\text{SCH}_3)_2$ [20], $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ [25], $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ [20], $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ [3] und $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ [5] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Die Umsetzungen von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$, $(\text{CF}_3)_2\text{EJ}$ (E = P, As) und $(\text{CF}_3)_2\text{AsCl}$

Die Reaktionen des Rheniumcarbonyls mit den angegebenen $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Verbindungen werden in geschlossenen, dickwandigen Pyrex-Ampullen von etwa 100 ml Volumen durchgeführt. Dazu wird zunächst das $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ in die vorher mit trockenem Stickstoff gefüllte Ampulle eingebracht. Nach kurzem Auspumpen wird eine äquimolare Menge der jeweiligen $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Komponente unter Kühlen mit flüssigem Stickstoff einkondensiert und die Ampulle abgeschmolzen. Nach dem Auftauen bringt man das Reaktionsgemisch in einem Bombenofen auf die gewünschte Temperatur. Um den Reaktionsablauf zu verfolgen, wird die Probe von Zeit zu Zeit auf Raumtemperatur abgekühlt und die flüchtige Komponente zur Überprüfung der verbrauchten Menge in den engen Hals der Ampulle kondensiert. Ergibt sich dabei keine Abnahme der $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Verbindung, so wird die Reaktionstemperatur erhöht. Die ther-

mische Reaktion wird in der Regel so lange fortgesetzt, bis das Produktgemisch praktisch keine Veränderung mehr zeigt. Die Ampulle wird dann unter Kühlung auf -196°C gegen das evakuierte Volumen einer Toplerpumpe geöffnet, um das freigesetzte CO quantitativ zu bestimmen. Reste an nicht umgesetzter $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Verbindung werden bei Raumtemperatur aus dem Produktgemisch abkondensiert. Der feste Rückstand wird zunächst einer Grobfractionierung in einem Sublimationsgefäß unterworfen. Die Einzelaktionen werden durch fraktionierte Sublimation ($50^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr) im Temperaturgefälle [2] in die Komponenten zerlegt. Einzelheiten über die eingesetzten Mengen, Reaktionsbedingungen und Produkte sind Tab. 1 zu entnehmen.

Die Umsetzungen von $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{J}$ (E = P, As) mit HgX_2 (X = SCH_3 , SCF_3 , SeCF_3), $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ und NaBH_4

Die Zweikernkomplexe $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{J}$ (E = P, As) werden mit einem Überschuß des jeweiligen Reaktionspartners HgX_2 (X = SCH_3 , SCF_3 , SeCF_3), $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$ bzw. NaBH_4 in eine vorher mit trockenem Stickstoff gefüllte Ampulle (25-40 ml Volumen) gebracht. Das Gefäß wird an der Hochvakuumapparatur kurz ausgepumpt; als Lösungsmittel werden unter Kühlen mit flüssigem Stickstoff 5-10 ml abs. Äther einkondensiert. Die Ampulle schmilzt man nun zu und bringt sie auf die jeweilige Reaktionstemperatur. Wenn sich über längere Zeiten keine Veränderungen am Reaktionsgemisch zeigen (Zunahme des HgJ_2 -Niederschlags), wird die Ampulle geöffnet, das Lösungsmittel im Vakuum vorsichtig abkondensiert und der feste Rückstand durch fraktionierte Sublimation im Temperaturgefälle gereinigt. Einzelheiten über die eingesetzte Mengen, Reaktionsbedingungen und Produkte finden sich in Tab. 2.

Die Umsetzungen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ mit $\text{Hg}(\text{E}'\text{CF}_3)_2$ (E' = S, Se) und NaBH_4

Die Reaktionen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ mit $\text{Hg}(\text{E}'\text{CF}_3)_2$ (E' = S, Se) und von $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ bzw. NaBH_4 werden ähnlich wie oben durchgeführt. Für die Umsetzungen des $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ empfiehlt sich die Verwendung von Ampullen mit Zerschlagventilen, um durch Messung des bei der Bildung der Zweikernkomplexe $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{E}'\text{CF}_3)_2$ freigesetzten CO den Ablauf kontrollieren zu können. Das Ergebnis dieser Umsetzungen wird von der Temperatur bestimmt.

Oberhalb 60° C entstehen die Zweikernverbindungen; bei einer Reaktionszeit von 40 Tagen bildet sich aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ und $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ bei Raumtemperatur in 90 %iger Ausbeute die Einkernverbindung $\text{Re}(\text{CO})_5\text{SeCF}_3$, die sich beim Erwärmen (18 h bei 60° C, 40 h bei 80° C) quantitativ zum Zweikernkomplex umsetzt. Tab. 3 enthält eine Übersicht über diese Reaktionen.

DANK

Wir danken Herrn H. Domnick (Universität Karlsruhe) für die Aufnahme von Kernresonanzspektren, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung des Programms.

LITERATUR

- 1 XI. Mitteil.: R. Demuth, J. Grobe und R. Rau, Z. Naturforsch. 30b, 539 (1975).
- 2 J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem. 331, 63 (1964).
- 3 E.O. Brimm, M.A. Lynch und W.J. Sesny, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3831 (1954).
- 4 E.W. Abel und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1501 (1959).
- 5 E.W. Abel, G.B. Hargreaves und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 3149 (1958).
- 6 R. Davis, J. Organometal. Chem. 78, 237 (1974)
- 7 G.A. Junk und H.J. Svec, J. Chem. Soc. (A). 2102 (1970).
- 8 J. Grobe und R. Rau, Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 19 (1975).
- 9 H.J. Emeléus, R.N. Haszeldine und E.G. Walaschewski, J. Chem. Soc. 1552 (1953).
- 10 M.A. El-Sayed und H.D. Kaesz, Inorg. Chem. 2, 158 (1963).
- 11 R.G. Hayter, Inorg. Chem. 2, 1031 (1963).
- 12 M. Andrews, D.L. Tipton, S.W. Kirtley und R. Bau, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 181 (1973).
- 13 J.L. Petersen, L.F. Dahl und J.M. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 96, 6610 (1974).
- 14 J.P. Olsen, T.F. Koetzle, S.W. Kirtley, M. Andrews, D.L. Tipton und R. Bau, J. Amer. Chem. Soc. 96, 6621 (1974).
- 15 R.B. King und N. Welcman, Inorg. Chem. 8, 2540 (1969).

- 16 M.J. Bennett, W.A.G. Graham, J.K. Hoyano und W.L. Hutcheon, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6232 (1972).
- 17 L.F. Dahl, E. Ishishi und R.E. Rundle, J. Chem. Phys. 26, 1750 (1957).
- 18 L.E. Orgel, Inorg. Chem. 3, 303 (1964).
- 19 J. Grobe und N. Sheppard, Z. Naturforsch. 23b, 901 (1968).
- 20 J. Grobe, J.E. Helgerud und H. Stierand, Z. Anorg. Allg. Chem. 371, 123 (1969).
- 21 F.W. Bennett, H.J. Emeléus und R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1565 (1953).
- 22 G.R.A. Brandt, H.J. Emeléus und R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 2552 (1952).
- 23 E.G. Walaschewski, Chem. Ber. 86, 272 (1953).
- 24 E.H. Man, D.D. Coffman und E.L. Muetterties, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3575 (1959).
- 25 J.W. Dale, H.J. Emeléus und R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 2939 (1958).