

Journal of Organometallic Chemistry, 411 (1991) 395–404
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21652

Metallorganische Lewis-Säuren

XLIII *. Reaktion des hochreduzierten Carbonylmetallats $[\text{Ir}(\text{CO})_3]^{3-}$ mit dem Ethylenpentacarbonylrhenium-Kation: Bildung des dreikernigen Hydrids $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{H})-\text{Re}(\text{CO})_5$ und des trismetallierten Carbonats $\{\mu_3\text{-CO}_3[\text{Re}(\text{CO})_5]_3\}^{+}$ **

Josef Breimair, Christian Robl *** und Wolfgang Beck *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, W-8000 München 2 (Deutschland)
 (Eingegangen, den 6. Dezember 1990)

Abstract

The cationic complex $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]^+ \text{PF}_6^-$ reacts with the highly reduced Ellis compound $\text{Na}_3\text{Ir}(\text{CO})_3$ to give the linear, trinuclear hydride $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{Ir}(\text{CO})_3\text{H}-\text{Re}(\text{CO})_5$ (1), the structure of which has been determined by X-ray diffraction. Unexpectedly, from a solution of $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ and $[\text{Ir}(\text{CO})_3]^{3-}$ exposed to air, crystals have been obtained which contain the carbonate bridged complex $\{(\mu_3\text{-CO}_3)[\text{Re}(\text{CO})_5]_3\}^+ \text{ReO}_4^-$ (3) of wind wheel structure and the known cubane $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$ (2) in the unit cell. Reaction of $[\text{Re}(\text{CO})_4]^{3-}$ and $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ affords the redox product $(\text{OC})_3\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7\text{-C}_7\text{H}_7\text{-}\eta^6)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (4).

Zusammenfassung

Der kationische Komplex $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]^+ \text{PF}_6^-$ setzt sich mit der hochreduzierten Ellis-Verbindung $\text{Na}_3\text{Ir}(\text{CO})_3$ zu dem linearen, dreikernigen Hydrid $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{H})-\text{Re}(\text{CO})_5$ (1) um. Unerwarteterweise wurden beim Stehenlassen eines Ansatzes aus $[\text{Ir}(\text{CO})_3]^{3-}$ und $[(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ an Luft Kristalle erhalten, die in der Einheitszelle den carbonatverbrückten Komplex $\{(\mu_3\text{-CO}_3)[\text{Re}(\text{CO})_5]_3\}^+ \text{ReO}_4^-$ (3) und das bekannte Kuban $[(\text{OC})_3\text{ReOH}]_4$ (2) enthielten. Die Umsetzung von $[\text{Re}(\text{CO})_4]^{3-}$ mit $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ liefert das Redox-Produkt $(\text{OC})_3\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7\text{-C}_7\text{H}_7\text{-}\eta^6)\text{Mo}(\text{CO})_3$ (4).

Einleitung

Vor kurzem konnten wir zeigen, daß sich durch Addition der dianionischen Carbonylmetallate $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ und $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ an koordinierte ungesättigte

* XLII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Erwin Weiss zum 65. Geburtstag gewidmet.

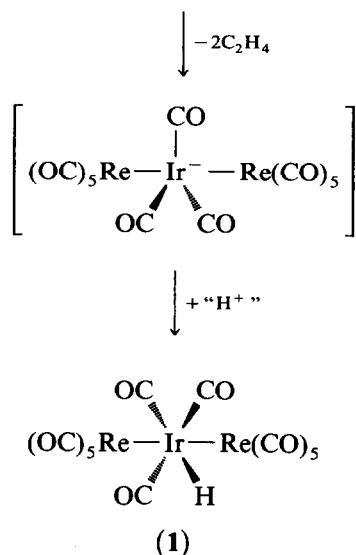
*** Röntgenstrukturanalyse.

Kohlenwasserstoffe in gezielter Weise mehrkernige kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe aufbauen lassen [2,3]. Es lag nahe, in diese Untersuchungen auch die hochreduzierten Metallcarbonyle von Ellis [4] einzubeziehen. Im folgenden berichten wir zunächst über die Umsetzung von $[\text{Ir}(\text{CO})_3]^{3-}$ [5] mit $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$, die überraschende Ergebnisse erbrachte.

Ellis et al. untersuchten die Reaktionen von Tricarbonylcobaltat(III) [6], Tricarbonylrhodat(III) und -iridat(III) [5] mit Triphenylzinn- und -bleihalogeniden; dabei konnten zwei Triphenylmetall-Kationen an $\text{M}(\text{CO})_3^{3-}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) unter Bildung von $[(\text{R}_3\text{M})_2\text{M}(\text{CO})_3]^-$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$) addiert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Der kationischen Ethylenkomplex $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ lieferte mit $[\text{Ir}(\text{CO})_3]^{3-}$ unter Eliminierung von Ethen das dreikernige Hydrid **1** in 30%iger Ausbeute.



Es werden hier ebenfalls nur zwei Elektrophile an $[\text{Ir}(\text{CO})_3]^{3-}$ addiert. Vermutlich entsteht **1** durch Protonierung des Anions $[(\text{OC})_5\text{Re}-\text{Ir}(\text{CO})_3-\text{Re}(\text{CO})_5]^-$.

Der Hydrid-Ligand in **1** ist im ^1H -NMR-Spektrum durch ein Signal bei hohem Feld ($\delta = -12.96$ ppm) zu erkennen. Die Verbindung **1** ist isoelektronisch mit dem von Fellmann und Kaesz [7] beschriebenen Trirhenium-Hydrid $(\text{OC})_5\text{Re}(\text{H})\text{Re}(\text{CO})_4\text{Re}(\text{CO})_5$. Unerwarteterweise tritt im FD-Massenspektrum von **1** nur der Molekülpeak von $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$ auf.

Die Röntgenstrukturanalyse (Tab. 1 und 2, Fig. 1) ergab, daß in **1** im Gegensatz zu $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$ [8] (Winkel Re-Re-Re 107°) eine annähernd lineare Anordnung der drei Metall-Atome vorliegt (Winkel Re-Ir-Re $167.6(1)^\circ$). Das H-Atom in **1** sitzt mit großer Wahrscheinlichkeit *trans* zum C(12)-O(12)-Liganden. Die im Vergleich zu $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$ (Re-Re 310 bzw. 334 pm) signifikant kürzeren Metall-Metall-Abstände (Re-Ir 291.4(1) pm) sind wohl darauf zurückzuführen, daß in

Tabelle 1

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{Ir}(\text{CO})_3\text{H}-\text{Re}(\text{CO})_5$

	x	y	z	U_{eq}^a
Ir	-1332(1)	50(1)	2497(1)	36(1)
Re(1)	458(1)	2747(1)	3610(1)	37(1)
Re(2)	-2682(1)	-2863(1)	1726(1)	37(1)
O(1)	-3584(26)	3308(21)	2867(14)	79(8)
O(2)	2447(30)	5563(18)	4788(13)	80(7)
O(3)	-1457(30)	1367(22)	5218(12)	78(8)
O(4)	4204(24)	1754(20)	4316(13)	75(7)
O(5)	2058(33)	3902(20)	1874(13)	81(8)
O(6)	-6857(25)	-2503(23)	935(13)	77(8)
O(7)	-4064(32)	-3665(20)	3558(11)	75(8)
O(8)	1508(25)	-3081(21)	2696(13)	74(7)
O(9)	-4048(35)	-5874(16)	820(12)	83(8)
O(10)	-1036(31)	-1677(21)	5(12)	79(8)
O(11)	2652(25)	479(21)	1892(13)	75(7)
O(12)	-3451(33)	1108(23)	826(13)	88(9)
O(13)	-4758(29)	-624(20)	3533(14)	77(7)
C(1)	-2133(31)	3114(20)	3137(14)	51(7)
C(2)	1695(34)	4517(20)	4358(13)	55(7)
C(3)	-765(33)	1863(23)	4635(14)	56(7)
C(4)	2920(27)	2127(21)	4038(13)	50(6)
C(5)	1505(35)	3459(20)	2500(14)	55(7)
C(6)	-5379(30)	-2648(21)	1207(11)	50(7)
C(7)	-3558(30)	-3372(17)	2892(12)	46(6)
C(8)	31(33)	-2963(20)	2330(13)	51(7)
C(9)	-3591(33)	-4761(19)	1160(12)	51(7)
C(10))	-1615(31)	-2118(19)	613(12)	47(6)
C(11)	1177(34)	297(22)	2082(11)	51(7)
C(12)	-2671(32)	750(21)	1435(14)	52(7)
C(13)	-3547(31)	-363(21)	3108(12)	52(7)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^\circ$) für $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{Ir}(\text{CO})_3\text{H}-\text{Re}(\text{CO})_5$

Ir-Re(1)	291.4(1)	Ir-Re(2)	291.4(1)
Ir-C(11)	194.2(24)	Ir-C(12)	196.0(22)
Ir-C(13)	190.8(22)	Re(1)-C(1)	199.7(22)
Re(1)-C(2)	192.7(18)	Re(1)-C(3)	200.1(22)
Re(1)-C(4)	204.0(21)	Re(1)-C(5)	200.4(22)
Re(2)-C(6)	200.9(22)	Re(2)-C(7)	198.3(19)
Re(2)-C(8)	200.5(23)	Re(2)-C(9)	192.7(18)
Re(2)-C(10)	202.2(19)		
Re(1)-Ir-Re(2)	167.6(1)	Re(1)-Ir-C(11)	90.1(5)
Re(2)-Ir-C(11)	88.4(6)	Re(1)-Ir-C(12)	95.5(6)
Re(2)-Ir-C(12)	96.9(6)	C(11)-Ir-C(12)	96.3(9)
Re(1)-Ir-C(13)	89.6(6)	Re(2)-Ir-C(13)	89.3(6)
C(11)-Ir-C(13)	168.1(9)	C(12)-Ir-C(13)	95.6(9)

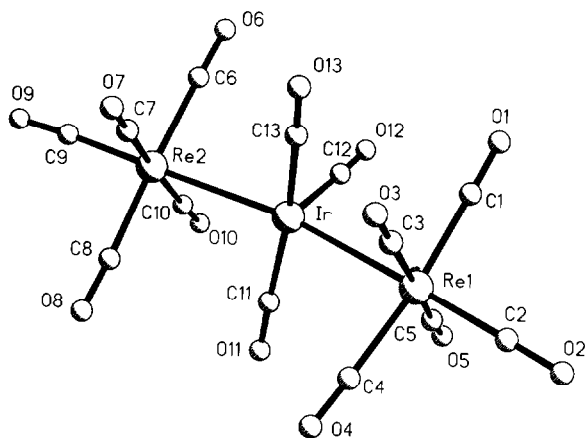


Fig. 1. Struktur von **1** im Kristall (willkürliche Zeichenradien, H-Atom nicht gezeichnet).

$\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$ auch das mittlere Re-Atom *trans* zur Metall–Metall-Bindung einen CO-Liganden (mit starkem *trans*-Einfluß) aufweist. Auffällig in **1** sind die im Vergleich zu den äquatorialen M–C-Bindungen kürzeren axialen Re–C-Abstände (Re(1)–C(2) 192.7(18); Re(2)–C(9) 192.7(18) pm). Die Liganden am Iridium-Atom sind gegenüber den CO-Gruppen der beiden $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragmente gestaffelt.

Beim Stehenlassen eines Ansatzes von $[\text{Ir}(\text{CO})_3]^{3-}$ mit $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ in CD_2Cl_2 an Luft wurden Kristalle erhalten. Die Einheitszelle eines Kristalls enthielt das bekannte [9] Kuban $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$ (**2**) (Fig. 2), das dreikernige Kation **3** (Fig. 3) und ein komplexes Anion MX_4^- . Bei letzterem handelt es sich offensichtlich um im Kristall fehlgeordnetes Perrhenat (Re(8),O(35)–O(38), Tab. 4). Hierfür spricht auch die IR-Absorption bei 905 cm^{-1} (fest, in Nujol). Die IR-aktive ν_3 -Schwingung von ReO_4^- absorbiert bei 920 cm^{-1} [10]. Die Abstände und Winkel (Tab. 3 und 4) von $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$ stimmen mit den Literaturdaten im wesentlichen überein [11]. Das von Ziegler et al. beschriebene Kuban besitzt T_d Symmetrie während das hier vorliegende $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OH})]_4$ lediglich C_1 Symmetrie aufweist. Dennoch variieren sowohl die Re–Re-Abstände (343.1–346.8 pm, durchschnittlich 345.3 pm) als auch die Re–Re–Re-Winkel (59.42 – 60.48° , durchschnittlich 60.0°) nur geringfügig. In dem höher symmetrischen Kuban beträgt der Re–Re-Abstand 348.0 pm, der Re–Re–Re-Winkel ist symmetriebedingt 60° .

Interessant erscheint das Kation **3** mit "Windrad"-Struktur (Fig. 3), das wir als μ_3 -carbonatverbrückten-Komplex formulieren. Die drei C–O-Abstände (Tab. 4) der Carbonatbrücke (127(4) bis 131(4) pm) sind praktisch identisch mit denen in $\{(\mu_3\text{-CO}_3)[\text{Cu}(\text{pip})(\text{H}_2\text{O})]_3\}^{4+}$ [12] (pip = 2-[2-(2-pyridyl)ethyliminomethyl]pyridin) als seltenem Vertreter eines diskreten Komplexes mit dreifach-verbrückendem Carbonat-Ion. Die Re–O-Abstände sind mit durchschnittlich 214.4 pm ähnlich lang wie in $\text{Re}_3(\text{CO})_{14}\text{COOH}$ [13], $[(\text{OC})_4\text{Re}(\text{CO}_2)\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ [14] oder in $(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{COMe})\text{ORe}(\text{CO})_5$ [15]. Die drei Re-Atome und die Atome des Carbonat-Ions liegen praktisch in einer Ebene. Die Winkel Re–O–C betragen durchschnittlich 124.9° und sind somit größer als in $\{(\mu_3\text{-CO}_3)[\text{Cu}(\text{pip})(\text{H}_2\text{O})]_3\}^{4+}$ (109°) [12].

Die Bildung des Carbonats kann durch Deprotonierung von HCO_3^- (aus CO_2 und Wasser der Luft) durch die starke Base $\text{Ir}(\text{CO})_3^{3-}$ erklärt werden. Eine

Tabelle 3

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $\{[(\text{OC})_5\text{Re}]_3\text{CO}_3\}\text{ReO}_4 \cdot [\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OH})]_4$

	x	y	z	U_{eq}^a
Re(1)	3014(1)	5841(1)	726(1)	51(1)
Re(2)	2233(2)	2650(1)	511(1)	65(1)
Re(3)	6450(1)	3679(1)	1300(1)	54(1)
Re(4)	338(2)	4810(1)	3461(1)	58(1)
Re(5)	1570(2)	3972(1)	2552(1)	59(1)
Re(6)	3459(2)	4792(1)	3407(1)	67(1)
Re(7)	1907(2)	2977(1)	3554(1)	65(1)
Re(8)	2304(2)	7124(1)	2269(1)	66(1)
O(1)	3816(22)	3279(13)	803(7)	59(9)
O(2)	4923(21)	4381(11)	1017(8)	53(8)
O(3)	3001(25)	4532(12)	715(9)	66(9)
O(4)	5173(28)	5908(17)	130(10)	83(8)
O(5)	5012(30)	5937(18)	1542(11)	93(9)
O(6)	2790(34)	7751(23)	715(12)	114(11)
O(7)	900(39)	5676(23)	1318(13)	120(12)
O(8)	1073(31)	5943(20)	-99(11)	101(10)
O(9)	4035(52)	1760(33)	-14(19)	169(18)
O(10)	1715(32)	3977(21)	-223(12)	107(10)
O(11)	17(46)	1784(27)	76(16)	145(15)
O(12)	516(33)	3611(20)	1086(12)	104(10)
O(13)	2681(30)	1245(20)	1207(11)	96(9)
O(14)	4678(32)	2381(20)	1661(11)	102(10)
O(15)	6325(44)	4556(28)	2207(17)	151(15)
O(16)	8117(30)	5065(19)	1017(10)	95(9)
O(17)	8682(30)	2709(19)	1680(11)	95(9)
O(18)	6695(31)	2744(21)	423(12)	104(10)
O(19)	-1905(33)	5407(20)	2886(12)	106(10)
O(20)	-1390(48)	4325(30)	4144(17)	158(16)
O(21)	402(29)	6458(20)	3921(11)	95(9)
O(22)	-585(28)	4586(17)	1951(10)	85(8)
O(23)	1472(31)	2364(20)	2030(11)	100(9)
O(24)	3263(31)	4509(19)	1845(11)	97(9)
O(25)	5054(34)	5596(21)	2792(12)	112(11)
O(26)	5687(41)	4250(25)	3958(14)	133(13)
O(27)	3660(33)	6346(22)	3949(12)	108(10)
O(28)	1874(34)	1329(23)	3099(12)	114(11)
O(29)	3928(36)	2243(23)	4152(13)	118(12)
O(30)	139(35)	2303(21)	4174(12)	107(10)
O(31)	598(19)	3654(13)	3121(7)	54(8)
O(32)	1737(23)	5018(12)	3014(8)	63(9)
O(33)	3000(27)	3621(13)	3076(9)	78(11)
O(34)	1997(24)	4253(14)	3775(8)	67(9)
O(35)	1695(49)	6362(30)	2535(17)	132(16)
O(36)	1251(51)	7829(32)	2185(18)	138(17)
O(37)	3450(48)	7592(30)	2592(18)	166(17)
O(38)	2980(58)	6894(38)	1836(22)	201(22)
C(1)	3916(35)	4050(21)	848(11)	57(13)
C(2)	4369(34)	5901(20)	319(12)	55(8)
C(3)	4312(39)	5855(24)	1246(14)	74(11)
C(4)	2826(45)	7023(31)	711(16)	92(13)
C(5)	1771(49)	5774(29)	1120(17)	92(13)
C(6)	1856(48)	5873(30)	197(17)	94(14)
C(7)	3356(51)	2146(32)	144(18)	98(15)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	x	y	z	U_{eq}^a
C(8)	1925(46)	3502(30)	48(17)	91(14)
C(9)	985(49)	1999(29)	260(17)	94(14)
C(10)	1163(36)	3216(22)	897(13)	63(10)
C(11)	2526(43)	1768(28)	964(16)	83(12)
C(12)	5311(48)	2857(30)	1494(17)	94(14)
C(13)	6442(40)	4228(26)	1877(15)	76(11)
C(14)	7524(41)	4523(26)	1107(14)	77(11)
C(15)	7704(37)	3052(23)	1554(13)	68(10)
C(16)	6550(34)	3098(22)	724(13)	60(9)
C(17)	-1025(40)	5227(26)	3120(14)	75(11)
C(18)	-640(44)	4496(26)	3880(16)	82(12)
C(19)	397(37)	5836(25)	3734(13)	69(10)
C(20)	204(30)	4342(18)	2180(10)	45(7)
C(21)	1511(39)	2975(26)	2227(14)	74(11)
C(22)	2596(43)	4286(26)	2094(15)	79(12)
C(23)	4427(45)	5218(30)	3073(17)	92(13)
C(24)	4817(49)	4425(29)	3748(17)	91(13)
C(25)	3596(42)	5749(28)	3749(15)	82(12)
C(26)	1792(38)	1954(25)	3259(14)	70(10)
C(27)	3144(39)	2512(24)	3906(14)	70(10)
C(28)	859(45)	2554(28)	3954(16)	86(13)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) für $\{[(OC)_3Re]_3CO_3\}ReO_4 \cdot [Re(CO)_3(OH)]_4$

Re(1)–O(3)	214.2(20)	Re(2)–O(1)	214.2(23)
Re(3)–O(2)	214.7(22)	Re(4)–O(31)	218.7(21)
Re(4)–O(32)	215.9(26)	Re(4)–O(34)	217.6(24)
Re(5)–O(31)	217.0(22)	Re(5)–O(32)	221.3(22)
Re(5)–O(33)	221.3(26)	Re(6)–O(32)	217.5(24)
Re(6)–O(33)	220.3(22)	Re(6)–O(34)	221.1(26)
Re(7)–O(31)	216.7(21)	Re(7)–O(33)	222.4(27)
Re(7)–O(34)	219.4(23)	Re(8)–O(35)	165.8(53)
Re(8)–O(36)	163.5(54)	Re(8)–O(37)	170.9(50)
Re(8)–O(38)	160.8(68)	O(1)–C(1)	127.3(41)
O(2)–C(1)	129.4(42)	O(3)–C(1)	131.1(43)
O(31)–Re(4)–O(32)	73.1(8)	O(31)–Re(4)–O(34)	73.1(8)
O(32)–Re(4)–O(34)	74.5(9)	O(31)–Re(5)–O(32)	72.4(8)
O(31)–Re(5)–O(33)	74.2(9)	O(32)–Re(5)–O(33)	74.2(8)
O(32)–Re(6)–O(33)	75.1(9)	O(32)–Re(6)–O(34)	73.5(9)
O(33)–Re(6)–O(34)	74.8(10)	O(31)–Re(7)–O(33)	74.0(9)
O(31)–Re(7)–O(34)	73.1(8)	O(33)–Re(7)–O(34)	74.7(9)
O(35)–Re(8)–O(36)	107.5(27)	O(35)–Re(8)–O(37)	111.1(25)
O(36)–Re(8)–O(37)	104.3(25)	O(35)–Re(8)–O(38)	117.2(29)
O(36)–Re(8)–O(38)	113.8(29)	O(37)–Re(8)–O(38)	102.2(29)
Re(2)–O(1)–C(1)	125.4(22)	Re(3)–O(2)–C(1)	122.8(19)
Re(1)–O(3)–C(1)	126.4(22)	Re(4)–O(31)–Re(5)	105.2(9)
Re(4)–O(31)–Re(7)	105.1(9)	Re(5)–O(31)–Re(7)	105.3(9)
Re(4)–O(32)–Re(5)	104.7(9)	Re(4)–O(32)–Re(6)	104.7(10)
Re(5)–O(32)–Re(6)	103.8(9)	Re(5)–O(33)–Re(6)	102.9(9)
Re(5)–O(33)–Re(7)	102.0(12)	Re(6)–O(33)–Re(7)	103.2(11)
Re(4)–O(34)–Re(6)	102.9(9)	Re(4)–O(34)–Re(7)	104.5(10)
Re(6)–O(34)–Re(7)	103.9(10)	O(1)–C(1)–O(2)	121.3(31)
O(1)–C(1)–O(3)	120.5(31)	O(2)–C(1)–O(3)	118.2(29)

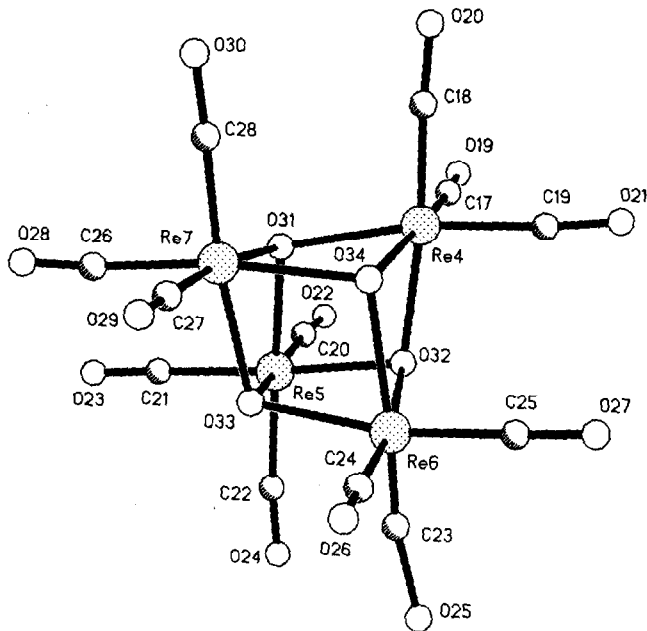


Fig. 2. Struktur von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OH})_4]_4$ (2) (willkürliche Zeichenradien, H-Atome sind nicht wiedergegeben).

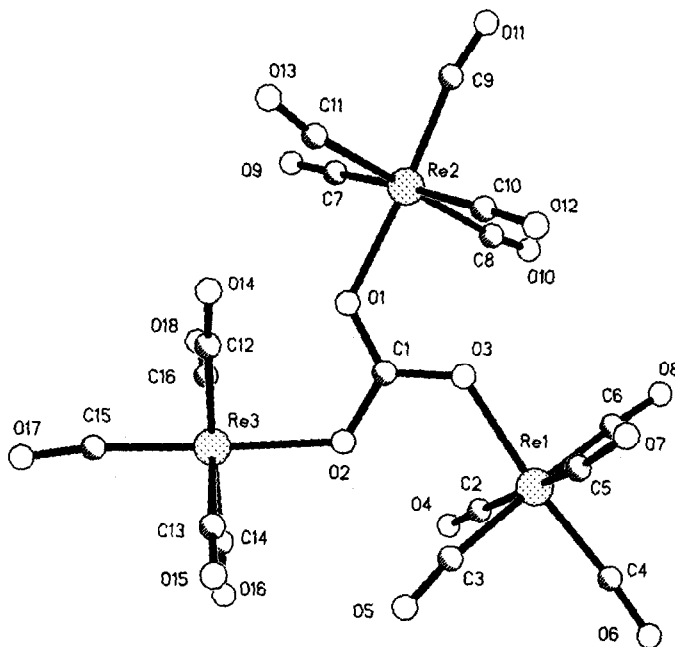
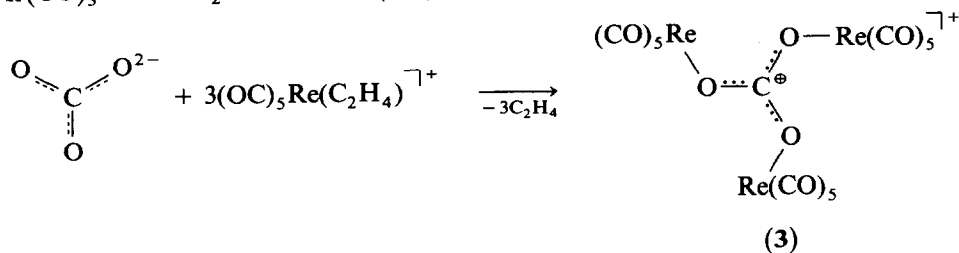
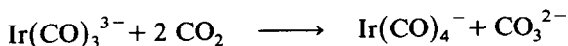
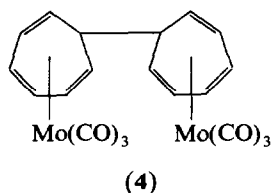


Fig. 3. Struktur des dreikernigen Kations $[(\text{OC})_5\text{Re}]_3\text{CO}_3^+$ (3). Den Atomen Re(1), Re(2), Re(3), C(1), O(1), O(2) und O(3) kann in guter Näherung eine Ausgleichsebene angepaßt werden, wobei die größte Abweichung bei O(3) mit 5.4 pm zu verzeichnen ist (willkürliche Zeichenradien).

alternative Möglichkeit ist die mit $M(\text{CO})_5^{2-}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) bekannte [16] Reduktion von CO_2 durch $\text{Ir}(\text{CO})_3^{3-}$ gemäß



Die Reaktion von $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ mit K_2CO_3 in wäßriger Lösung oder in THF führte nicht zu **2**, sondern ergibt den bekannten CO_2 -verbrückten Komplex $[(\text{OC})_4\text{Re}-\mu\text{-CO}_2-\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ [14,17]. Auch das hochreduzierte Tricarbonylrhenat $\text{Re}(\text{CO})_4^{3-}$ [4a,c] könnte sich an koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe addieren, zumal Ellis et al. stabile Dialkyl-Derivate synthetisieren konnten [4c]. Der kationische Tropylium-Komplex $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ setzt sich in einer SET-Reaktion $\text{Re}(\text{CO})_4^{3-}$ zum bekannten [18] dimeren Komplex **4** um. **4** wurde schon früher aus $(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3^+$ mit verschiedenen Reduktionsmitteln [18] sowie



auch anderen Carbonylmetallaten [19] erhalten. Die Konkurrenz zwischen nucleophiler Addition und Elektronen-Transfer-Reaktion wurde von Kochi [20] betont.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ wurde nach Literatur [21] unter Anwendung eines geringeren C_2H_4 -Drucks erhalten.

$(\text{OC})_5\text{Re}-\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{H})-\text{Re}(\text{CO})_5$ (**1**)

50 mg (0.145 mmol) $\text{Na}_3\text{Ir}(\text{CO})_3$ [5] (aus $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ und Natrium im Molverhältnis 1:13 in flüssigem Ammoniak) werden unter Luftausschluß in 15 ml THF suspendiert und auf -78°C abgekühlt. Zu dieser braunen Suspension gibt man 145 mg (0.29 mmol) $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$. Es wird nun langsam auf -20°C aufgetaut, wobei eine klare, gelbe Lösung entsteht. Nach 1 h bei dieser Temperatur wird auf Raumtemperatur erwärmt, eine weitere Stunde gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbbraune Rückstand wird 3 mal mit je 20 ml Pentan extrahiert, die Pentanphasen werden vereinigt und vom Lösungsmittel befreit. Nach 3 h Trocknen im Vakuum fällt **1** als hellgelbes Pulver an. Ausbeute 40 mg (30%). (Gef.: C, 18.43; H, 0.44. $\text{C}_{13}\text{HIrO}_{13}\text{Re}$ ber.: C, 16.73; H, 0.11%. Molmasse 929.6).

IR (Nujol, cm^{-1}): 2138(w), 2115(w,sh), 2093(s), 2043(s), 2026(s), 2009(vs), 1996(sh), 1988(s), 1975(vs), 1960(sh). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -12.96$ ppm (s,1H).

$\{[(\text{OC})_5\text{Re}]_3\text{CO}_3\}^+ \text{ReO}_4^-$ (3) und $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OH})]_4$ (2)

Zu 45 mg (0.13 mmol) $\text{Na}_3\text{Ir}(\text{CO})_3$ [5] gibt man 10 ml THF und kühlt die braune Suspension auf -78°C . Nach Zugabe von 130 mg (0.26 mmol) $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ wird auf -30°C erwärmt, wobei eine fast klare, gelbe Lösung entsteht. Nun setzt man dieser Lösung portionsweise 75 mg (0.13 mmol) $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]\text{Cl}$ zu. Nach 20 min wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird zweimal mit je 15 ml Pentan extrahiert, die Pentanlösungen werden vereinigt. Man engt zur Trockene ein und nimmt den gelblichen Rückstand in CD_2Cl_2 auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Lösung ist die Verbindung $(\text{OC})_5\text{Re-CH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ zu erkennen. Die CD_2Cl_2 -Lösung wird an Luft stengelassen bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Hierbei entstehen farblose Plättchen, die sich anhand der Röntgenstrukturanalyse als 2 und 3 erweisen. Das Experiment unter Bildung von 2 und 3 konnte nicht mehr reproduziert werden.

IR (Nujol, cm^{-1}): 3405(m) (OH), 2158(w), 2098(m), 2090(sh), 2047(s), 2029(vs), 1997(s,br); 1950(m), 1919(s), 1905(sh), 1891(vs,b) (CO); 1145(sh), 1120(s) (CO_3); 930(sh), 905(m) (ReO_4).

Umsetzung von $\text{Na}_3\text{Re}(\text{CO})_4$ mit $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{BF}_4$ zu 4

65 mg (2.82 mmol) Na-Sand, 436 mg (3.4 mmol) Naphthalin und 10 ml THF werden zusammengegeben und 3 h gerührt [4c]. Die dunkelgrüne Lösung wird mit einer THF-Lösung (5 ml) von 185 mg (0.28 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ versetzt. Hierbei entsteht sofort ein brauner Niederschlag von $\text{Na}_3\text{Re}(\text{CO})_4$. Nach 1 h Reaktionszeit werden portionsweise 516 mg (1.44 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_7\text{H}_7)]\text{BF}_4$ bei -78°C zugegeben. Nach langsamem Auftauen auf RT läßt man über Nacht rühren. Die Suspension wird auf etwa 5 ml eingengt, zentrifugiert und das überstehende THF verworfen. Der orangefarbene Niederschlag wird nochmals mit 4 ml THF gewaschen und anschließend mehrmals (4 mal 20 ml) mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen werden zur Trockene eingengt, der Rückstand wird mit Pentan gewaschen. Hierbei fällt 4 als orangefarbenes Pulver an. Ausbeute: 156 mg (40%). (Gef.: C, 43.51; H, 2.80, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Mo}_2\text{O}_6$ ber.: C, 44.29; H, 2.58%. Molmasse 541.9.)

Röntgenstrukturanalyse

Beugungsintensitäten wurden mit Graphit-monochromatisierter Mo- K_α -Strahlung an einem Siemens R3m/Vierkreisdiffraktometer gemessen. Die Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden (SHELXTL-Plus). Absorptionseffekte wurden jeweils numerisch, Extinktionseffekte empirisch korrigiert. H-Atome wurden nicht berücksichtigt. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54999, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Kristallographische Daten:

Zu 1: $\text{C}_{13}\text{HirO}_{13}\text{Re}_2$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), a 711.1(1), b 1013.4(2), c 1483.8(3) pm, α 92.48(1), β 100.76(1), γ 107.98(1)°, V 993.4 $\times 10^6$ pm³, $Z = 2$, ρ_{calc} 3.11 g/cm³. θ_{max} 28°, ω -2 θ -Abtastung, 5323 Reflexe gemessen, davon 4840 sym-

metrieunabhängig, $R_{\text{int}} = 0.0070$, $4119 |F| > 3\sigma_{|F|}$ als beobachtet eingestuft. 263 Parameter verfeinert, $R = 0.0584$, $R_w = 0.0515$, $R_g = 0.0573$, Gewichtung mit $w = \sigma^{-2}\{1 - \exp[-0.25(\sin \theta/\lambda)^2]\}$, Extrema der letzten Differenzfouriersynthese + 4.41/− 4.46 e 10^{−6} pm^{−3} nahe bei den Schweratomen.

Zu 2 und 3: $\{[(\text{OC})_5\text{Re}]_3\text{CO}_3\}\text{ReO}_4 \cdot [\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OH})]_4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), a 1093.7(5), b 1636.2(7), c 3044.4(11) pm, β 94.87(3)°, V 5428 × 10⁶ pm³, $Z = 4$, ρ_{calc} 2.98 g/cm³. θ_{max} 25°, ω -Abtastung, 10496 Reflexe gemessen, davon 9573 symmetrieunabhängig, $R_{\text{int}} = 0.0250$, $5264 |F| > 5\sigma_{|F|}$ als beobachtet eingestuft. 389 Parameter verfeinert, $R = 0.0788$, $R_w = 0.0692$, $R_g = 0.0702$, Gewichtung mit $w = \sigma^{-2}\{1 - \exp[-(\sin \theta/\lambda)^2]\}$, Extrema der letzten Differenzfouriersynthese + 3.17/− 2.75 e 10^{−6} pm^{−3} nahe bei den Schweratomen.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung, der Degussa AG, Wolfgang, für die Überlassung von wertvollen Chemikalien, Herrn Professor Dr. F. Kreißl für die Aufnahme von Massenspektren, Herrn Dr. K. Öfele, Technische Universität München, für die Darstellung von $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+\text{PF}_6^-$ und Herrn Professor J.K. Kochi, Houston, für die Überlassung eines unveröffentlichten Manuskripts.

Literatur

- 1 M. Schweiger und W. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 2 B. Niemer, B. Wagner und W. Beck, Angew. Chem., 101 (1989) 1699; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 28 (1989) 1705.
- 3 J. Breimair, B. Niemer, K. Raab und W. Beck, Chem. Ber., im Druck.
- 4 Vgl. z.B. (a) J.E. Ellis und R.A. Faltynek, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 1801; (b) J.T. Lin, G.P. Hagen und J.E. Ellis, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 2296; (c) G.F.P. Warnock, L.C. Moodie und J.E. Ellis, J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 2131. Übersicht: J.E. Ellis, Adv. Organomet. Chem., 31 (1990) 1; W. Beck, Angew. Chem., 103 (1991) 173.
- 5 J.E. Ellis, P.T. Barger und M.L. Winzenburg, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1977) 686.
- 6 J.E. Ellis, P.T. Barger, M.L. Winzenburg und G.F. Warnock, J. Organomet. Chem., 383 (1990) 521.
- 7 W. Fellmann und H.D. Kaesz, Inorg. Nucl. Lett., 2 (1966) 63.
- 8 C.S. Yang, C.P. Cheng, L.W. Guo und Y. Wang, J. Chin. Chem. Soc. (Taipei), 32 (1985) 17; Chem. Abstr., 103 (1985) 150777t.
- 9 M. Herberhold, G. Süß, J. Ellermann und H. Gäbelein, Chem. Ber., 111 (1978) 2931.
- 10 K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York, 1986.
- 11 B. Nuber, F. Oberdorfer und M.L. Ziegler, Acta Crystallogr., B 37 (1981) 2062.
- 12 G. Kolks, S.J. Lippard und J.V. Waszczak, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 4832.
- 13 F. Oberdorfer, B. Balbach und M.L. Ziegler, Z. Naturforsch., Teil B, 37 (1982) 157.
- 14 W. Beck, K. Raab, U. Nagel und M. Steimann, Angew. Chem., 94 (1982) 556; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21 (1982) 526.
- 15 P.M. Fritz, M. Steimann und W. Beck, Chem. Ber., 120 (1987) 253.
- 16 G.R. Lee, J.M. Maher und N.J. Cooper, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 2956.
- 17 K. Raab und W. Beck, Chem. Ber., 118 (1985) 3830.
- 18 E.W. Abel, M.A. Bennet, R. Burton und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1958) 4559; J.D. Munro and P.L. Pauson, J. Chem. Soc., (1961) 3484; R. Panter und M.L. Ziegler, Z. Anorg. Allg. Chem., 453 (1979) 14; H. Adams, N.A. Bailey, A.G. Willet und M.J. Winter, J. Organomet. Chem., 333 (1987) 61.
- 19 B. Olgemöller und W. Beck, Chem. Ber., 114 (1981) 867; H.-J. Müller, U. Nagel, M. Steimann, K. Polborn und W. Beck, Chem. Ber., 122 (1989) 1387.
- 20 J.K. Kochi, J. Organomet. Chem., 300 (1986) 139; R.E. Lehmann, T.M. Bockman und J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 112 (1990) 458; R.E. Lehmann und J.K. Kochi, Organometallics, 10 (1991) 190.
- 21 E.O. Fischer und K. Öfele, Angew. Chem., 74 (1962) 76.