

Kohlenwasserstoffverbrückte Metallkomplexe, XXXIX¹ Zur Chemie von Pentacarbonylrheniumacetylid²

Shahram Mihan^a, Torsten Weidmann^a, Volker Weinrich^a, Dieter Fenske^{b,3}, Wolfgang Beck^{a,*}

^a Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Meiserstr. 1, D-80333 München, Germany

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe, Germany

Eingegangen 16 Januar 1997

Abstract

Hydrocarbon-bridged Metal Complexes, XXXIX. Chemistry of Pentacarbonyl-rhenium-acetylides.

As a by-product in the preparation of $(OC)_5Re-C\equiv C-Re(CO)_5$ (**1**) from $[(OC)_5Re(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CH)Re(O)_5]BF_4$ and $K[HBEt_3]$ the new fluxional hydride-bridged cluster $(OC)_5Re-C\equiv C-Re(CO)_4[HRe(CO)_4]$ (**2**) is obtained. $(OC)_5Mn-C\equiv C-Mn(CO)_5$ (**4**) is available from $[(OC)_5Mn(\eta^1:\eta^2-C\equiv CH)Mn(CO)_5]BF_4$ (**3**) and $K[HBEt_3]$. Reaction of **1** with $Me_3O^+BF_4^-$ gives the σ,π -bridged complex $[(OC)_5Re(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv CMe)Re(CO)_5]BF_4$ (**5**). The alkynyl complex $(OC)_5Re-C\equiv C-SiMe_3$ (**6**) can be prepared by reaction of $Na[Re(CO)_5]$ with 1-tosyl-2-trimethylsilyl-ethyne. The reaction of tosylythyne with $Na[Re(CO)_5]$ affords $(OC)_5Re-C\equiv CH$ (**7**) and $(OC)_5Re-C(H)=C(H)(tosyl)$ (**9**). Complex **7** is also formed by cleavage of the Me_3Si group from **6**. $(OC)_5ReOSO_2CF_3$ reacts with $Li(en)C\equiv CH$ to give the chelate carbamoyl complex $(OC)_4ReNH_2CH_2CH_2NHCO$ (**8**). Elimination of CO from $(OC)_5Re-C\equiv C-Re(CO)_5$ gives the tetrameric σ,π -acetylide-bridged cluster $[(OC)_5Re-C\equiv C-Re(CO)_4]_2$ (**11**). Similarly, $[Me_3Si-C\equiv C-Re(CO)_4]_2$ (**12**) is formed from $Me_3Si-Re(CO)_5$. The structures of **2**, **9**, **11** and **12** were determined by X-ray diffraction. As by-products from the thermolysis of **1** and **7**, $[Re(CO)_3OH]_4 \cdot 4H_2O$ and $[(OC)_3ReOH]_4 \cdot 4(OC)_5ReCOCH_3$ were obtained. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Pentacarbonylrhenium; Alkynediide; Alkynyl ligand

1. Einleitung

σ,σ -Ethinid-verbrückte Metallkomplexe $L_nM-C\equiv C-ML_n$ sind heute Gegenstand großes Interesses [2–5]. Sie sind nach verschiedenen Methoden zugänglich [6–10] und Modellverbindungen für den Aufbau von Komplexen mit Polyacetylen-Brücken $L_nM-(C\equiv C)_n-ML_n$ [11], von denen interessante Materialeigenschaften zu erwarten sind. Insbesondere nach neueren Arbeiten von Gladysz und Mitarbeitern [12] und Coat und Lapinte [13] sind heute Polyacetylen-Brücken $-(C\equiv C)_n-$ mit n bis zu 10 bekannt. C_2 -verbrückte Komplexe eignen sich als Bausteine für den Aufbau von Metallcluster-Verbindungen [4,14–16]. Durch Umsetzung der metallorganischen Lewis-Säure $(OC)_5Re^+$ (als $(OC)_5ReF_3$) mit Trimethylsilylethin und nachfolgende Deprotonierung des σ,π -ethinverbrückten Komplexes $[(OC)_5Re(\eta^1:\eta^2-C\equiv C)Re(CO)_5]^+BF_4^-$ fanden wird eine einfache Synthese für das Dirhenioethin $(OC)_5Re-C\equiv C-Re(CO)_5$ [7,8]. Von Selegue und Akita konnten auf ähnliche Weise auch σ,σ -ethinverbrückte Komplexe von

* Corresponding author.

¹ 38. Mitteilung, siehe Lit. [1].

² Herrn Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag in herzlicher Verbundenheit gewidmet.

³ Röntgenstrukturanalyse von **11**.

Tabelle 1
IR-spektroskopische Daten von **3** in Nujol mit Vergleichsdaten

Verbindung	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{C}-\text{H})$ (cm^{-1})
$[(\text{OC})_5\text{Mn}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})(\text{MnCO})_5]\text{BF}_4$ (3) (in Nujol)	2160m, 2146s, 2122s, 2092s,sh, 2066vs, 2040vs, 2014vs, 1940m,sh	1854m	3147m
$[(\text{CO})_5\text{Re}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})\text{Re}(\text{CO})_5]\text{BF}_4$ (in Nujol)	2170s, 2165vs, 2125sh, 2115sh, 2110vs, 2055vs, 2038vs, 2012vs	1870s	3155s
$[\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Fe}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$ $\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Fe}]\text{BF}_4$ (in KBr) [10]	2048, 2015, 1981, 1959	1809	3151

entsprechend einem 1,2-Protonenshift nachgewiesen. Dies dürfte auch für **3** gelten. Die breite ^1H -Resonanz deutet auf einen solchen σ,π -Austauschprozeß hin. Der bei dieser Umlagerung auftretende Übergangszustand könnte der Start für viele Zerfallswege sein. **4** wurde durch Vergleich des IR-Spektrums mit Literaturwerten [19] identifiziert.

Unsere Versuche, **4** durch Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ mit $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SnMe}_3$ zu erhalten, führten zu einem Gemisch der Verbindungen $(\text{OC})_5\text{MnSnMe}_3$, $[(\text{OC})_5\text{Mn}]_2\text{SnMe}_2$ und Me_2SnBr_2 , die durch das ^{119}Sn -NMR-Spektrum nachgewiesen wurden.⁴

Die Reaktion von $(\text{OC})_5\text{Re}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{CH})\text{Re}(\text{CO})_5$ mit Basen ist reversibel. **1** reagiert mit Säuren unter Addition des Protons an die Acetylid-Brücke [7,8]. In ähnlicher Weise läßt sich **1** mit dem Meerwein-Salz $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ zu **5** methylieren (Schema 3). Eine Protonierung von $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{CR}$ unter Bildung eines kationischen Alkin-Komplexes $[(\text{OC})\text{Re}(\eta^2-\text{HC}\equiv\text{CR})]^+$ wurde früher beschrieben [20].

Koridze et al. berichteten über die Bildung von $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ (**6**) aus $(\text{OC})_5\text{ReBr}$ und $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ [21].⁵ Durch Umsetzung von *p*-Tolyl-[2-(trimethylsilyl)-ethinyl]-sulfon mit Pentacarbonylrhenat fanden wir einen neuen (umgepolten) Weg zu **6** (Schema 4). Für die Reaktion von Ethinylsulfonen mit organischen Nucleophilen gibt es zahlreiche Beispiele [22].

Ethinylpentacarbonylrhenium (**7**) ist eine mögliche Zwischenstufe bei der Synthese von **1** aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{FBF}_3$ und $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$ [7,8]. Wir versuchten, **7** durch Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{OSO}_2\text{CF}_3$ [23] mit $\text{Li}(\text{en})\text{C}\equiv\text{CH}$ zu erhalten. Bei dieser Reaktion erfolgt jedoch ein nucleophiler Angriff von Ethylendiamin am CO-Liganden unter Bildung des Carbamoyl-Komplexes **8** (Schema 5).⁶

Die Addition von primären und sekundären Aminen an kationische Carbonylmetall-Komplexe unter Bildung von Carbamoyl-Komplexen wurde von Angelici, Behrens, Ford und Kukushkin eingehend untersucht [24]. Auch $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ [25], $\text{Re}(\text{CO})_5\text{FBF}_3$ [26] sowie $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{L}]^+$ ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{CNR}$) [27] setzen sich mit Aminen zu Amin-carbamoyl-Verbindungen um. Zur Synthese von **7** wählten wir daher wie für **6** den ungepolten Weg mit Ethinyl-*p*-tolylsulfon und $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ als Ausgangsverbindungen. Diese Umsetzung bei tiefen Temperaturen erfolgt unter spontaner Rotfärbung der Lösung. Als Produkte konnten **7** sowie der Vinylkomplex **9**, dessen Struktur durch Röntgenbeugung ermittelt wurde (siehe unten), isoliert werden. **9** kann durch Hydrolyse und 1,2 H-Wanderung (Meerwein-Umlagerung) aus dem als Zwischenstufe anzunehmenden Vinyliden-Komplex entstehen. Ethinylpentacarbonylrhenium **7** ist eine sehr flüchtige Verbindung und läßt sich durch die NMR-Spektren [$\sigma(^1\text{H}) = 1.8$ (CH); $\delta(^{13}\text{C}) = 75.2$ (ReC), 98.5 (CH)] eindeutig charakterisieren (vgl. z.B. die NMR-Daten von $\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CH}$ [4,15]). IR-spektroskopische Daten von **7** und anderer organometallsubstituierter Acetylide sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Eine Übersicht über Alkinylkomplexe $\text{L}_n\text{M}-\text{C}\equiv\text{CH}$ findet sich in Lit. [4,33].

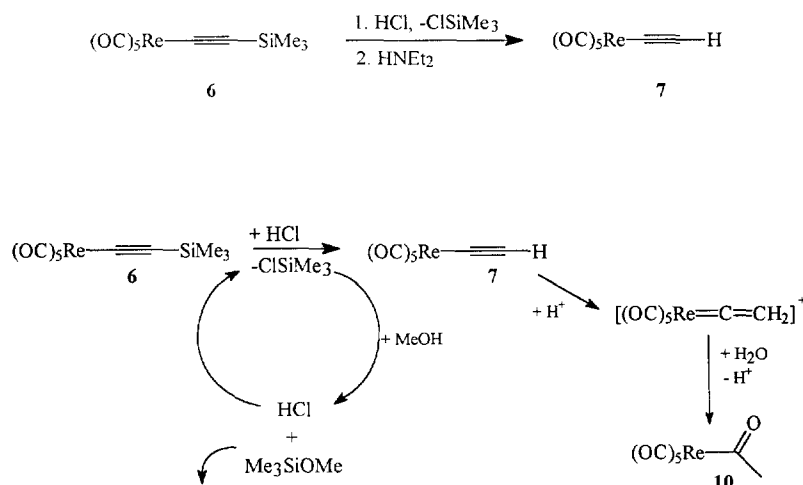
Ein weiterer, möglicher Weg zu **7** ist die Abspaltung der Me_3Si -Gruppe aus **6**, die jedoch mit dem üblichen Reagenz NBu_4F nicht gelang. Die Reaktion von **6** mit HCl in Methanol führt unter geeigneten Reaktionsbedingungen (siehe unten) zu **7** als Hauptprodukt. Als Nebenprodukt entsteht das bekannte [34] (sublimierbare) Acetylpentacarbonylrhenium **10**, das durch Protonierung von **7** über den kationische Vinyliden-Komplex $[(\text{OC})_5\text{Re}=\text{C}=\text{CH}_2]^+$ entstehen kann. Die Bildung von Acetylmetallkomplexen aus Alkinylkomplexen und Säuren wurde schon mehrfach beobachtet [30,33,35]. Mit $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CH}$ konnte die Vinyliden-Zwischenstufe isoliert werden [30].

Um Verbindung **7** in höherer Ausbeute zu erhalten und um die Bildung von **10** zurückzudrängen, wurden die

⁴ Wir danken Herrn Dr. W. Storch, Herrn Dipl. Chem. C. Müller für ihre freundlichen Hinweise bezüglich der ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie.

⁵ Die Verbindung wurde als orangefarbenes Pulver beschrieben; **6** ist jedoch farblos!

⁶ Wegen mangelnder Kristallqualität konnte die Kristallstrukturanalyse von **8** nicht hinreichend verfeinert werden; sie zeigt jedoch eindeutig die angegebene Struktur.



Schema 6.

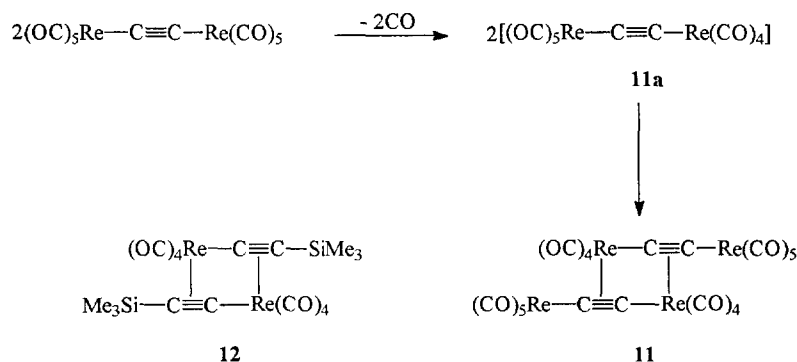
Reaktionsbedingungen (Konzentrationen, Reaktionszeit) in einer Reihe von Versuchen variiert. Dabei wurde folgendes festgestellt:

- Es reichen geringe Mengen HCl aus; 0.25 Äquivalente HCl erwiesen sich als optimal. HCl wirkt also katalytisch (Schema 6) und muß daher—wahrscheinlich durch Reaktion mit Methanol—aus dem primär gebildeten ClSiMe₃ wieder freigesetzt werden.
- IR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß **10** nicht in registrierbarer Konzentration in Lösung vorhanden war und sich erst bei Entfernen des Lösungsmittels bildete.
- Bei zu hoher HCl-Konzentration (Einengen der Reaktionslösung) sowie bei längerer Reaktionszeit ist die Bildung von **10** bevorzugt.
- Zur Beendigung der Umsetzung ist es erforderlich, die Säure durch Zugabe von Base (Diethylamin) abzufangen.
- Komplex **10** entsteht in praktisch quantitativer Ausbeute aus **7** bzw. **6** mit methanolischer HCl in Anwesenheit von Wasser.

Es erschien von Interesse, die Abspaltung von CO aus Dirhenioethin **1** zu untersuchen, wobei höhere Cluster entstehen sollten. Die Thermolyse, Photolyse sowie die Reaktion mit Me₃NO (vgl. z.B. Lit. [36]) von **1** vollzieht sich überwiegend (IR-spektroskopisch lassen sich weitere Produkte nachweisen) auf die einfachste Weise: Unter Eliminierung eines CO-Liganden pro Molekül **1** bildet sich der vierkernige Komplex **11** (Schema 7). Die Bildung von **11** kann in zwei Schritten formuliert werden: (a) Eliminierung von CO; (b) Absättigung der Koordinationslücke in **11a** durch die C≡C-Dreifachbindung eines zweiten Moleküls **11a**. Der σ, π -acetylidverbrückte Komplex **11** ist bemerkenswert stabil und entsteht z.B. auch bei der Reaktion von **1** mit [CpNiCO]₂ sowie bei der Photolyse von **7**.

Der Komplex **6** ergibt in analoger Weise wie **1** beim Erhitzen in Toluol den σ, π -verbrückten Komplex **12**. Die Thermolyse von (OC)₅Re–C≡C–Ph führte dagegen unter ähnlichen Bedingungen zur Oligomerisierung und Anellierung der Ph–C≡C-Gruppe [37]. Als Nebenprodukt bei der Thermolyse von **1** und von **7** konnte die bekannte [38–41] vierkernige Verbindung [Re(CO)₃OH]₄ mit Kubanstruktur gefaßt werden, die aus **1** als [Re(CO)₃OH]₄ · 4H₂O (**13**), aus **7** als [Re(CO)₃OH]₄ · 4CH₃CORe(CO)₅ (**14**) kristallisiert.

Die Verbindungen **13** und **14** wurden von uns durch Röntgenstrukturanalyse [39] identifiziert. Die



Schema 7.

Röntgenstrukturanalyse von **14** wurde an verschiedenen Kristallen bei -60°C und bei 20°C durchgeführt. Die Daten ließen sich nicht befriedigend anisotrop verfeinern. Sie zeigen jedoch, daß die μ_3 -OH-Gruppen jeweils von dem O-Atom des $\text{H}_3\text{C}(\text{CO})\text{Re}$ -Fragments (vermutlich über H-Brücken) umgeben sind.

3. Röntgenstrukturanalysen von **2**, **9**, **11** und **12** (Tabelle 3)

3.1. 2

Die Verbindung **2** kristallisiert aus d_6 -Aceton als farblose Prismen. Verbindung **2** ist ein σ, π -acetylidverbrückter dreikerniger Hydridorheniumkomplex. Die $\text{Re}_2(\text{CO})_8$ -Einheit besitzt eine ekliptische Konformation ähnlich wie bei $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-NC}_6\text{H}_4)]$ [42] und $[\text{Re}_2(\text{CO})_7(\text{NCCH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})]$ [43].

Im Gegensatz dazu stehen die äquatorialen Carbonylgruppen in Dirheniumdecacarbonyl [44] in gestaffelten Konformation zueinander. Die Re–Re-Bindung ist mit $3.099(1)\text{Å}$ etwas länger als bei $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (3.041Å) und $[\text{Re}_2(\text{CO})_7(\text{NCCH}_3)(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CPh})]$ ($3.0788(4)\text{Å}$), aber kürzer als bei $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-NC}_6\text{H}_4)]$ (3.2324Å). Die äquatorialen Carbonylliganden in $(\text{OC})_5\text{Re}$ -Fragment sitzen gegenüber der $\text{Re}_2(\text{CO})_8$ -Einheit auf Lücke. Der $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{C}_2$ -Baustein weist im Gegensatz zu **1** [7,8] und der analogen Verbindung $[\text{ReFe}(\text{CO})_7(\mu\text{-}$

Tabelle 3
Röntgenographische Daten von **2**, **9**, **11** und **12** ^c

	2	9	11	12
Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Re}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_7\text{ReS}$	$\text{C}_{22}\text{O}_{18}\text{Re}_4$	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Re}_2\text{Si}_2$
Molmasse	947.76	507.47	1297.06	790.90
Kristalldimensionen (mm^3)	$0.3 \times 0.2 \times 0.15$	$0.40 \times 0.30 \times 0.15$	—	$0.35 \times 0.25 \times 0.25$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	tetragonal	triklin
Raumgruppe	$P2(1)/c$	$P2(1)/c$	$P4(3)/P4(1)$ ^b	$P\bar{1}$
a (Å)	14.929(5)	17.421(5)	13.877(2)	9.079(6)
b (Å)	11.968(3)	6.0330(10)	13.877(2)	9.103(5)
c (Å)	13.093(3)	15.693(5)	29.707(6)	17.469(10)
α (deg)	90	90	90	98.06(4)
β (deg)	110.19(2)	99.01(2)	90	91.19(5)
γ (deg)	90	90	90	116.78(4)
Zellvolumen (Å ³)	2195.6(10)	1629.0(7)	5721(2)	1270.4(13)
Z	4	4	8	2
$d_{\text{ber.}}$ (g cm^{-3})	2.867	2.069	3.012	2.068
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	16.560	7.618	16.287	9.650
Meßgerät	Syntex R3	Syntex R3	Stoe IPDS	Syntex R3
Meßtemperatur (K)	293(2)	293(2)	203(2)	293(2)
Meßbereich 2θ (deg)	4.48 → 44.12	4.74 → 45.10	8.42 → 50.22	4.74 → 47.10
hkl -Bereich	–15 → 15, –12 → 0, –13 → 13	–18 → 18, –6 → 0, –16 → 0	–16 → 16, –16 → 16, –34 → 35	–10 → 10, –9 → 10, –19 → 19
Gemessene Reflexe	5415	2247	40631	4069
Unabhängige Reflexe	2712 ($R_{\text{int}} = 0.0475$)	2147 ($R_{\text{int}} = 0.0414$)	9906 ($R_{\text{int}} = 0.0691$)	3793 ($R_{\text{int}} = 0.0279$)
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	2189	1498		3285
Absorptionskorrektur	semiempirisch	semiempirisch		semiempirisch
Max. und min. Transmission	0.092 und 0.046	0.944 und 0.098		0.264 und 0.192
Verfeinerung	SHELXL 93	SHELXL 93 ^a	SHELXL 93	SHELXL 93
Min/max Restelektronendichte ($\text{e}^- \text{Å}^{-3}$)	–0.933/0.580	–2.294/3.081	–1.597/1.896	–1.410/1.811
R -Werte [$F > 4\sigma(F)$]	$R1 = 0.031,$ $wR2 = 0.056$	$R1 = 0.052,$ $wR2 = 0.143$	$R1 = 0.039,$ $wR2 = 0.106$	$R1 = 0.045,$ $wR2 = 0.114$
R -Werte (alle Daten)	$R1 = 0.045,$ $wR2 = 0.060$	$R1 = 0.074,$ $wR2 = 0.161$	$R1 = 0.040,$ $wR2 = 0.108$	$R1 = 0.052,$ $wR2 = 0.121$

^a Alle Positionen mit Ausnahme von C(2) und C(3) anisotrop verfeinert.

^b Kristallzwillinge P4(1) und P4(3) "Inversionszwillinge", 1:1.

^c Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 59399-59402 des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Tabelle 4

Röntgenstrukturdaten einiger zwei, drei und vierkerniger Komplexe mit Alkynyl-Brücke

Verbindungen	$d_{(C=C)}$ (Å)	$d_{(M-M)}$ (Å)	Ref.
$[\text{Ru}_2(\text{CO})_6(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})(\mu-\text{PPh}_2)]^+$	1.227(5)		[45]
$[\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4-\text{S})(\mu-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})]$	1.239(7)		[46]
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2(\mu-\text{SC}_2\text{H}_5)(\mu-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})]$	1.225(6)		[46]
$[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{CpRu}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})\text{WCp}(\text{CO})(\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})]^+$	1.25(2)		[47]
$[(\text{OC})_3\text{Fe}(\mu-\text{Ph}_2\text{P})(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})\text{Fe}(\text{CO})_3]$	1.225(6)		[48]
$[\text{Pt}_2(\sigma-\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})(\mu-\text{SiMe}_2)(\text{PCy}_3)_2]$	1.26(1)		[49]
$[(\text{OC})_4\text{Re}(\text{PPh}_3)(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{C})\text{Pt}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Re}(\text{CO})_4]$	1.235(18)	2.7318(1)	[14]
$[(\text{OC})_5\text{Re}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})(\text{CpFe}(\text{CO})_2)]^+$	1.237(35)	—	[50]
$[(\text{OC})_5\text{Re}(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{C})\text{Re}(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{CO})_3(\mu-\text{CO})]$	1.235(18)	2.847(2)	[14]
$[\text{Re}_2(\text{CO})_7(\text{NCCH}_3)(\mu-\text{H})(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})]$	1.216(9)	3.0788(4)	[43]
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{NCCH}_3)_2(\mu-\text{H})(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})]$	1.252(2)	3.058(2)	[18]
$[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu-\text{H})(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})]$	1.232(1)	3.089(1)	[18]
$[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu-\text{H})(\mu-\eta^1:\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_5)]$ (2)	1.25(2)	3.099(1)	

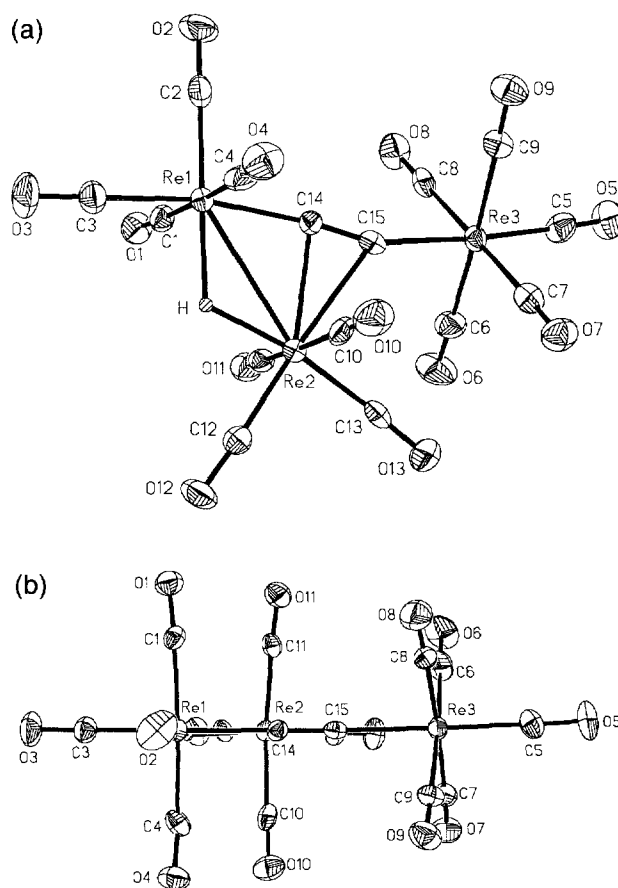
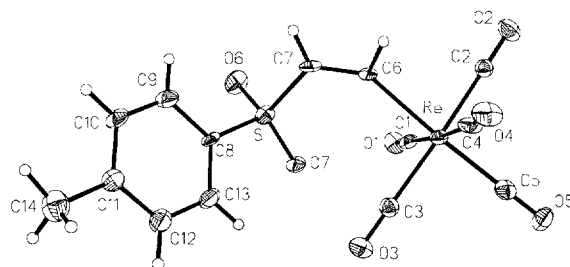
Abb. 1. (a) Struktur von **2** im Kristall. (b) Ansicht entlang der Re_3 -Ebene von **2**.

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg) von **2**

$\text{Re}(1)-\text{H}$	1.86(11)	$\text{Re}(1)-\text{C}(14)$	2.095(12)
$\text{Re}(1)-\text{Re}(2)$	3.0990(9)	$\text{Re}(2)-\text{H}$	1.85(12)
$\text{Re}(2)-\text{C}(14)$	2.340(11)	$\text{Re}(2)-\text{C}(15)$	2.563(11)
$\text{Re}(3)-\text{C}(15)$	2.178(13)	$\text{C}(14)-\text{C}(15)$	1.25(2)
$\text{C}(14)-\text{Re}(2)-\text{C}(15)$	29.0(4)	$\text{C}(14)-\text{Re}(2)-\text{Re}(1)$	42.5(3)
$\text{C}(15)-\text{Re}(2)-\text{Re}(1)$	71.5(3)	$\text{Re}(3)-\text{C}(15)-\text{Re}(2)$	133.4(5)
$\text{C}(15)-\text{C}(14)-\text{Re}(1)$	173.9(10)	$\text{C}(15)-\text{C}(14)-\text{Re}(2)$	85.5(8)
$\text{Re}(1)-\text{C}(14)-\text{Re}(2)$	88.5(4)	$\text{C}(14)-\text{C}(15)-\text{Re}(3)$	161.1(9)
$\text{C}(14)-\text{C}(15)-\text{Re}(2)$	65.5(7)		

Abb. 2. Struktur von **9** im Kristall.

CO)(μ - η^1 : η^2 -C \equiv C-Re(CO) $_5$)] [14] gestaffelte Konformation auf. Das Wasserstoffatom wurde mit konstantem isotropen Auslenkungskoeffizienten (konstanter Thermalparameter) verfeinert. Die Bindungslänge zwischen den beiden Alkinkohlenstoffatomen (1.25(2) Å) ist etwas länger als bei den meisten vergleichbaren, neutralen und kationischen σ , π -acetylidverbrückten Komplexen mit gleichem Strukturelement (vgl. Tabelle 4, Abb. 1).

Die π -Koordination des Alkins hat also eine Aufweitung der C \equiv C-Bindung gegenüber dem freien Alkin **1** [1.20(3) Å] zur Folge. Die Alkin-Brücke und alle Rhenium-Atome liegen in einer Ebene. Die asymmetrische Lage des π -gebundenen (CO) $_4$ Re-Fragments, die durch die Re-Re-Bindung bedingt wird, zeigt sich nicht nur in signifikant unterschiedlichen Bindungsabständen vom Rhenium-Atom zu den beiden Acetylidkohlenstoffen [Re2-C14: 2.340(11) Å; Re2-C15: 2.563(11) Å] sondern auch im Bindungswinkel der äquatorialen Carbonylliganden. Hierfür beobachtet man, daß der Winkel C13-Re2-Re1 mit 158.9(4)° um 11.4° größer ist als Re2-Re1-C2 mit 147.5(4)°. Diese Befunde sind im Einklang mit den Daten literaturbekannter Verbindungen (siehe Tabelle 4 und 5).

3.2. **9**

Aus einer konzentrierten Methylenchloridlösung von **9** wurden farblose Plättchen erhalten. Die (OC) $_5$ Re- und die Tosylgruppe am Ethen sind cis-konfiguriert (Abb. 2). Die Atome Re, C6, C7 und S liegen fast in einer Ebene (Torsionswinkel Re-C6-C7-S: 2.6°). Die Bindungslängen und Winkel in der Tosylgruppe liegen im erwarteten Bereich. Die C6-C7-S- und Re-C6-C7-Winkel [126.0(11)° bzw. 140.6(11)°] sind deutlich unterschiedlich und lassen sich durch die Raumerfüllung der benachbarten (OC) $_5$ Re- und der Tosylgruppen erklären (Tabelle 6). Der Re-C-Abstand zum Ethen [2.201(13) Å] ist im Einklang mit anderen bekannten Re-C(sp 2)-Bindungen wie (OC) $_5$ Re(C $_4$ O $_2$)Re(CO) $_5$ [51] [2.18(1) Å]. Verglichen mit typischen Re-C(sp 3)-Bindungen ist die Re-C-Bindung in **9** verkürzt (vgl. Re-C: 2.304(8) Å in (OC) $_5$ ReCH $_2$ CH $_2$ Re(CO) $_5$ [52] bzw. 2.308(17) Å in (OC) $_5$ ReCH $_3$ [53]) aber gegenüber typischen Re-C(sp)-Bindungen deutlich länger (vgl. 2.141(16) Å in (OC) $_5$ Re-C \equiv C-Re(CO) $_5$). Dies dürfte größtenteils durch die kovalenten Radien der sp-, sp 2 - und sp 3 -hybridisierten C-Atome bedingt sein. In diesem Zusammenhang erscheint der Vergleich der metallierten Alkane, Alkene und Alkine interessant. Die C-C-Bindungsabstände in (OC) $_5$ ReCH $_2$ CH $_2$ Re(CO) $_5$ [1.522(17) Å] [53], **9** [1.33(2) Å] und **1** [1.20(3) Å] stimmen praktisch mit denen in Ethan (1.54 Å), Ethen (1.33 Å) und Ethin (1.20 Å) überein. Das (OC) $_5$ Re-Fragment hat somit wenig Einfluß auf die Länge der zentralen C-C-Bindung und verhält sich wie ein H-Atom. So beteiligen sich die d-Orbitale der (OC) $_5$ Re-Substituenten nicht an der Re-C-Bindung. Ein partieller Re-C-Mehrfachbindungscharakter kann ausgeschlossen werden [8]. Bei diesen Komplexen tritt das Isolobalprinzip [54] besonders deutlich hervor.

3.3. **11**

Da die aus heißem Toluol erhaltenen Kristalle sehr klein waren, konnte keine lösbare Datensammlung am Vierkreisdiffraktometer gemessen werden. Wegen der großen Elementarzelle wurde die Struktur mit Hilfe eines Flächendetektors (Stoe IPDS) und mit 40 000 gemessenen Reflexen bestimmt.

Tabelle 6
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **9**

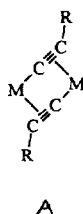
Re-C(6)	2.201(13)	S-O(7)	1.446(11)
S-O(6)	1.453(10)	S-C(8)	1.767(13)
S-C(7)	1.773(14)	C(6)-C(7)	1.33(2)
C(1)-Re-C(6)	90.8(5)	C(5)-Re-C(6)	176.6(5)
O(7)-S-C(8)	106.7(6)	O(6)-S-C(8)	107.3(6)
O(7)-S-C(7)	112.1(6)	C(8)-S-C(7)	104.2(6)
C(7)-C(6)-Re	140.6(11)	C(6)-C(7)-S	126.0(11)

Tabelle 7
Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg) von **11**

Re(1)–C(37)	2.177(13)	Re(1)–C(40)	2.408(14)
Re(1)–C(39)	2.49(2)	Re(2)–C(39) ^a	2.220(14)
Re(3)–C(40)	2.181(13)	Re(3)–C(37)	2.424(12)
Re(3)–C(38)	2.494(14)	Re(4)–C(39)	2.211(14)
C(37)–C(38)	1.16(2)	C(39)–C(40)	1.16(2)
C(37)–Re(1)–C(40)	71.6(4)	C(37)–Re(1)–C(39)	99.0(5)
C(40)–Re(1)–C(39)	27.4(5)	C(40)–Re(3)–C(37)	71.2(5)
C(40)–Re(3)–C(38)	98.4(5)	C(37)–Re(3)–C(38)	27.1(4)
C(38)–C(37)–Re(1)	171.5(11)	C(38)–C(37)–Re(3)	79.8(10)
C(37)–C(38)–Re(2) ^b	150.1(12)	C(37)–C(38)–Re(3)	73.1(9)
C(40)–C(39)–Re(4)	150.8(13)	C(40)–C(39)–Re(1)	72.6(10)
C(39)–C(40)–Re(1)	171.2(13)	C(39)–C(40)–Re(1)	80.0(10)
Re(2) ^b –C(38)–Re(3)	136.6(6)	Re(1)–C(37)–Re(3)	108.4(5)
Re(4)–C(39)–Re(1)	136.1(7)	Re(3)–C(40)–Re(1)	108.8(6)

Symmetrioperationen für die äquivalenten Atome: ^a $x, y - 1, z$; ^b $x, y + 1, z$.

Die Kristalle liegen in $P4_1$ und $P4_3$ als sogenannte Inversionszwillinge im Verhältnis eins zu eins vor. Die aus anderen Versuchen erhaltenen Kristalle zeigten stets die gleiche verzwilligte Zelle. Die Elementarzelle enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle (Molekül 1 und Molekül 2). Das Molekül weist annähernd eine C_2 -Drehachse auf. Die Re1–Re3- bzw. Re6–Re7-Abstände sind mit 3.732 bzw. 3.752 Å nichtbindend. Die Bindungsverhältnisse in zweikernigen σ, π -verbrückten Komplexen können sehr unterschiedlich sein [2,55].⁷ Verschiedene zweikernige, mit **11** vergleichbare Komplexe des Typs A sind bekannt [55–58].



Besonders hervorzuheben ist die unseres Wissens bislang einmalige Struktur, daß zwei verbrückende Acetylideinheiten von vier Übergangsmetall-Komplexfragmenten umgeben sind. Zudem liegen sowohl die Alkinyleinheiten als auch die vier Rhenium-Atome in einer Ebene (Abweichung aus der Ebene $\pm 2^\circ$). Eine weitere strukturelle Besonderheit weisen die Alkynylliganden selbst auf. Während die $C\equiv C$ -Bindungen in bisher bekannten Strukturen [55–58] in etwa der des freien Acetylens (1.20 Å) entsprechen oder geringfügig aufgeweitet sind, findet man bei **11** sogar eine Verkürzung der Dreifachbindungen (M_1 : 1.16(2), 1.16(2) Å; M_2 : 1.17(2), 1.19(2) Å). Dies ist von einer Aufweitung der σ -Re–Alkin-Bindungslängen von 2.141(16) Å in **1** auf 2.177(13) Å und 2.183(13) Å in **11** begleitet. Während die $(OC)_4Re-C\equiv C$ -Anordnungen (Molekül 1: 171(1)°, Molekül 2: 170(1)°) nahezu linear sind, sind die Bindungen zu den $(OC)_5Re$ -Fragmenten mit 151(1)° von diesen Achsen deutlich abgewinkelt. Vergleichbare Winkel wurden bei anderen, strukturell verwandten Komplexen beschrieben [55–58] (Tabelle 7, Abb. 3).

Die $(OC)_5Re$ -Fragmente sind gegenüber den $(OC)_4Re$ -Fragmenten gestaffelt angeordnet, die jeweils gleichen Reste stehen sich jedoch ekliptisch gegenüber. Dies ist durch die Raumbeanspruchung der Fragmente, die die kleinstmögliche sterische Wechselwirkung bevorzugen, leicht zu erklären.

3.4. **12**

Durch langsames Abdiffundieren des Lösungsmittels aus einer konzentrierten Methylenchloridlösung konnten farblose Quader von **12** erhalten werden. Die triklinische Elementarzelle enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle. Die Verbindung **12** weist eine ähnliche Struktur wie **11** auf. Der aus Rhenium-Atomen und den verbrückenden Alkinyleinheiten bestehende Ring ist ebenfalls planar (Abb. 4). Während die $Re-C\equiv C$ -Anordnungen mit 175.7(8)° und 174.5(8)° nahezu linear sind, zeigen die Bindungen zu den Silicium-Atomen mit 148.4(9)° und 153.0(9)° eine

⁷ Für Übersicht siehe Lit. [55].

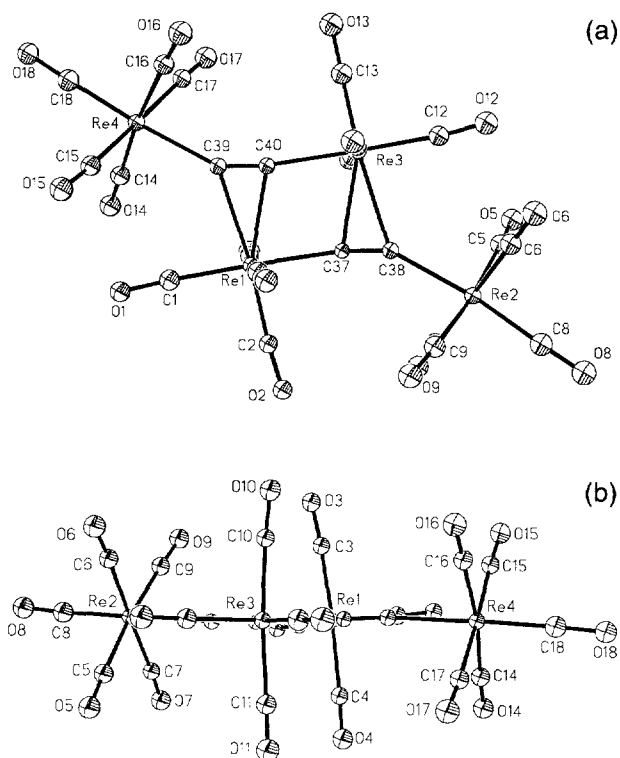


Abb. 3. (a) Struktur von **11** im Kristall. (b) Ansicht entlang der Re_4 -Ebene von **11**.

deutliche Abwinkelung aus der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Achse. Das Molekül weist C_2 -Drehachse auf und besitzt ein Inversionszentrum. Die Re–Re-Abstände sind mit 3.872 bzw. 3.850 Å nichtbindend. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslängen in Molekül 1 (1.240(14) Å) und Molekül 2 (1.242(14) Å) sind im Vergleich zum freien Acetylen (1.20 Å) etwas länger und stimmen mit den Werten der bekannten Komplexe dieses Typs überein [55–58]. Die beiden Rhenium-Atome bilden mit den Alkinkohlenstoffatomen C1, C2a, C1a und C2 eine Ebene. Die Re–|||l-Bindungen (mit Re1–C2a: 2.524(10) Å und Re1–C1: 2.409(10) Å) zu den α -(C2a) bzw. β -Kohlenstoffatomen (C1) entsprechen den Verhältnissen in $[\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3]_2$ [56] und $[\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3]_2$ [57] und sind verschieden von denen in **11**. Der C2–Re1–C2a-Winkel

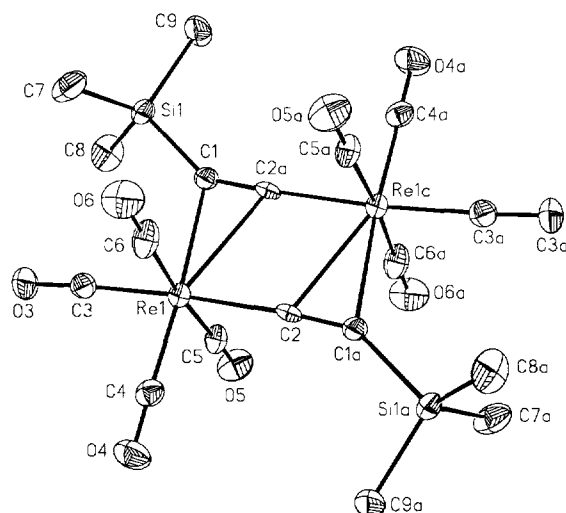


Abb. 4. Struktur von **12** im Kristall.

Tabelle 8

Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (deg) eines der unabhängigen Moleküle im Kristall von **12**

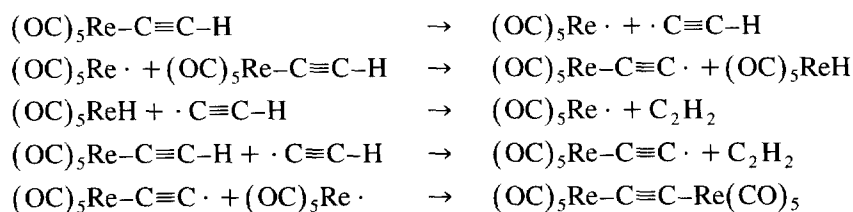
Re(1)–C(4)	1.925(13)	Re(1)–C(3)	1.931(12)
Re(1)–C(5)	1.998(12)	Re(1)–C(6)	2.008(14)
Re(1)–C(2)	2.123(11)	Re(1)–C(1)	2.409(10)
Re(1)–C(2) ^a	2.524(10)	Si(1)–C(1)	1.873(10)
C(1)–C(2) ^a	1.240(14)	C(2)–C(1) ^a	1.240(14)
C(2)–Re(1) ^a	2.524(10)		
C(4)–Re(1)–C(2)	87.3(4)	C(3)–Re(1)–C(2)	177.1(4)
C(4)–Re(1)–C(1)	176.2(4)	C(3)–Re(1)–C(1)	86.4(4)
C(5)–Re(1)–C(1)	89.2(4)	C(6)–Re(1)–C(1)	87.8(5)
C(2)–Re(1)–C(1)	96.4(4)	C(4)–Re(1)–C(2) ^a	154.6(4)
C(3)–Re(1)–C(2) ^a	115.3(4)	C(5)–Re(1)–C(2) ^a	87.3(4)
C(6)–Re(1)–C(2) ^a	88.8(4)	C(2)–Re(1)–C(2) ^a	67.4(4)
C(1)–Re(1)–C(2) ^a	29.0(3)	C(7)–Si(1)–C(8)	111.5(8)
C(2) ^a –C(1)–Si(1)	148.4(9)		
C(2) ^a –C(1)–Re(1)	80.6(7)	Si(1)–C(1)–Re(1)	129.5(5)
C(1) ^a –C(2)–Re(1)	175.7(8)	C(1) ^a –C(2)–Re(1) ^a	70.4(7)
Re(1)–C(2)–Re(1) ^a	112.6(4)		

^a Symmetrieoperationen für die äquivalenten Atome $-x, -y, -z + 1$.

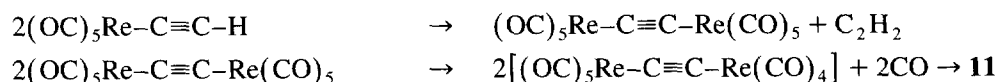
steht mit 67.4(4)° in **12** (Tabelle 8) dem C37–Re1–C40-Winkel in **8** mit 71.6(4)° gegenüber. Im Unterschied zu **11** sind die σ -Re–Alkin-Abstände mit 2.123(11) Å praktisch genauso lang wie in **1** (2.141(16) Å).

4. Photochemisches Verhalten der Verbindungen **1**, **6** und **7**

Im Verlauf unserer Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß die Verbindungen **1**, **6** und **7** photochemisch aktiv sind. So findet man bei nur dreiminütiger Belichtung von **1** in Benzol mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe über acht verschiedene Produkte. Farblose Lösungen von **6** und **7** werden an Tageslicht schon nach zwei Stunden gelb. Als Pulver ist **1** unbegrenzt bei Raumtemperatur lagerfähig, dagegen färben sich **6** und **7** bereits innerhalb weniger Tage gelb. Zudem ergaben die Kristallisationsansätze von **1** und **7** in Dichlormethan, Aceton und THF, welche dem Tageslicht ausgesetzt waren, stets nur die Verbindung **11** als kristallines Produkt. Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen, wurden in Nujol verriebene Kristalle von **7** mit einer leistungsschwachen UV-Lampe bestrahlt. Die Probe verfärbte sich dabei über Gelb nach Orange. In 15-minütigen Intervallen wurde ein IR-Spektrum angefertigt, wobei die Umwandlung von **7** in **1** eindeutig beobachtet werden konnte. Nach einer Stunde wurden die Verbindungen **1**, **7** und **11** nebeneinander identifiziert. Dazu dienten die ν -Bande von **1** bei 2135 cm^{-1} , die ν -Bande bei 2150 cm^{-1} und die $\nu(\text{C-H})$ -Valenzschwingung bei 3228 cm^{-1} von **7** bzw. die $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingung von **11** bei 2147 cm^{-1} als Sonde. Bei der Photolyse von $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) wird gleichzeitig CO-Dissoziation und homolytische Spaltung in zwei $(\text{OC})_5\text{M}$ -Radikale beobachtet [59]. Es ist weiterhin bekannt, daß die photochemische Anregung von Carbonylkomplexen mit gemischter Koordinationssphäre $\text{M}(\text{CO})_m\text{L}_n$ zum Austritt des auch im Grundzustand am schwächsten gebundenen Liganden führt [60,61]. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse, könnte man sich den folgenden photoinduzierten radikalischen Reaktionsverlauf vorstellen:



Zusammengefaßt:



Photochemisch angeregte Moleküle von **7** spalten sich heterolytisch in zwei Radikale, die dann weiter zu **1** reagieren. Acetylen konnte hierbei nicht nachgewiesen werden. Die Verbindung **1** setzt sich anschließend unter

lichtinduzierter Carbonyl-Eliminierung zu $[(OC)_5Re-C\equiv C-Re(CO)_4]$ um. Das reaktive 16-Elektronen-Intermediat $[(OC)_5Re-C\equiv C-Re(CO)_4]$ dimerisiert spontan zu **11**.

Über die Rolle von **1** als π -Donor-Ligand in Metallkomplexen, insbesondere von Cu(I), Ag(I) und Au(I), werden wir an anderer Stelle berichten.

5. Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in Schlenkrohren unter Argon ausgeführt. Zur Trennung fest/flüssiger Gemische diente eine Laborzentrifuge (Fa. Heraeus-Christ) mit Polyethylen-Einsätzen für die Schlenkrohre. Durch Vorkühlung der Kunststoffeinsätze kann auch bei tiefen Temperaturen zentrifugiert werden. Ethinyl-*p*-tolylsulfan und *p*-Tolyl-[2-(trimethylsilyl)-ethinyl]-sulfon sowie Li(en)C \equiv CH sind im Handel erhältlich.

5.1. Dirhenioethin (**1**) und $[Re_3(\mu_3-\eta^1:\eta^2-C\equiv C)H(CO)_{13}]$ (**2**)

1: 1.023 g (1.33 mmol) μ -(η^1, η^2 -Ethinyl)-bis(pentacarbonylrhenium)-tetrafluoroborat [7,8] werden in 8 ml THF suspendiert und bei $-78^\circ C$ mit der stöchiometrischen Menge einer 1 M K[HBET₃]-Lösung in THF versetzt. Der Komplex geht unter spontaner Gasentwicklung in Lösung. Die klare, gelbbraune Lösung wird auf $-35^\circ C$ aufgetaut und bei dieser Temperatur wird das Lösungsmittel im Hochvak. entfernt. Den orangebraunen Rückstand trocknet man zur Entfernung von BEt₃ mehrere Stunden bei Raumtemp. im Vak. Anschließend extrahiert man den Rückstand zweimal mit je 10 ml Dichlormethan, filtriert die trübe Lösung über Celit, zieht das Lösungsmittel ab und trocknet im Vak. Man erhält **1** als analysenreines, orangefarbenes Pulver. Ausb. 824 mg (90%).

2: 540 mg des bei **1** anfallenden Rückstandes werden fünfmal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die so erhaltene Lösung wird auf 10 ml eingengt, wobei eine farblose Substanz ausfällt. Die Suspension wird über Nacht auf $-25^\circ C$ abgekühlt, was zur vollständigen Fällung des Niederschlags führt. Dann wird abzentrifugiert, mit 2 ml kaltem Dichlormethan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Man erhält **2** als farbloses Pulver. Ausb. 43 mg. Farblose Prismen beim Eindunsten einer [*D*₆]-Aceton-Lösung. IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν (CO) = 2147m, 2112sh, 2089m, 2072m, 2042vs, 2014vs, 1994sh, 1975sh, 1935m, br. ¹H-NMR (400 MHz, [*D*₆]-Aceton); δ = -11.27(m-H). ¹³C-NMR (100.53 MHz, [*D*₆]-Aceton): δ = 198.10, 192.50, 189.30, 188.10 [Re(CO)₄], 180.48 [Re(CO)₄], 124.2, 100.0 (s, br(C₂)). C₁₅H₁₃O₁₃Re₃ (947.8): ber. C 19.01, H 0.11; gef. C 18.25, H 0.21.

5.2. μ -(η^1, η^2 -Ethinyl)-bis(pentacarbonylmangan)-tetrafluoroborat (**3**)

696 mg (2.47 mmol) (CO)₅MnBF₄ [53] werden in 4 ml Dichlormethan suspendiert, auf $-40^\circ C$ abgekühlt, und unter Rühren mit 0.8 ml (8.34 mmol) Ethinyltrimethylsilan versetzt. Nach 30 min wird auf Raumtemp. aufgetaut, wobei die Farbe der Suspension von gelb über hellbraun nach dunkelbraun umschlägt. Das während der Reaktion entweichende Gas reagiert mit Luft zu einem weißen Nebel mit charakteristischem Geruch (Me₃SiF, BF₃). Nach 18 h Rühren wird bei Raumtemp. abzentrifugiert, der dunkelbraune Niederschlag zweimal mit je 5 ml kaltem Diethylether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 199 mg (16%). IR (Nujol, cm⁻¹): ν = 2160m, 2146s, 2122s, 2092sh, 2066vs, 2040s, 2014vs, 1940m, sh (CO); 1854m (C \equiv C), 3147 (CH). ¹H-NMR (400 MHz, [*D*₆]-Aceton): δ = 3 (br, CH). C₁₂HBF₄Mn₂O₁₀ (501.8): ber. C 28.72, H 0.20; gef. C 26.98, H 0.50.

Aus der schwarzbraunen, überstehenden Lösung wird das Dichlormethan entfernt. Man erhält als Hauptprodukt ein braunes, luftstabiles paramagnetisches Pulver (IR-Spektrum in Nujol: 3207m, br, 2125m, 2014vs, 1931s, kein BF₄⁻-Anion) unbekannter Struktur.

5.3. (CO)₅Mn-C \equiv C-Mn-(CO)₅ (**4**)

167 mg (0.33 mmol) **3** werden in 7 ml THF gelöst und bei $-78^\circ C$ mit 333 ml einer 1 M K[Et₃BH]-Lösung versetzt. Die rotbraune Lösung schäumt für kurze Zeit durch H₂-Entwicklung auf. Das Lösungsmittel wird bei $-30^\circ C$ entfernt und der rotbraune Rückstand dreimal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethan-Phasen werden im Hochvak. auf 3 ml eingengt und über eine kurze Cellulosesäule (30 \times 50 mm²) mit CH₂Cl₂ gereinigt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand im Hochvak. getrocknet. Man erhält ein orangebraunes Pulver. Ausb. 68 mg (49%). IR (Nujol, cm⁻¹): ν (CO) = 2117m, 2094sh, 2067s, 2048sh, 2037sh, 2018vs, br, 1997sh, 1938s, br. C₁₂Mn₂O₁₀ (413.8). ber. C 34.80, gef. C 33.15.

5.4. $[(OC)_5Re(\mu-\eta^1:\eta^2-C\equiv C-CH_3)Re(CO)_5]BF_4$ (**5**)

Trimethyloxoniumtetrafluoroborat werden 2–3 h am Hochvak. getrocknet. 94 mg (0.14 mmol) (OC)₅Re-C \equiv C-Re(CO)₅ und 220 mg (1.5 mmol) [Me₃O]BF₄ werden trocken vorgelegt und mit 5 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 2–3 h

Rühren bei Raumtemp. trennt man den hellbraunen Niederschlag ($\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ -Überschuß) von der dunkelbraunen Lösung ab und entfernt das Lösungsmittel im Vak. Den braunen, öligen Rückstand aus der Lösungsmittelfase rührt man mehrere Stunden heftig mit 3×10 ml Ether und erhält so das Produkt analysenrein als cremefarbenes Pulver. Ausb. 87 mg (80%). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2153\text{w}, 2098\text{w}, 2061\text{vs}, 2025\text{s}$. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, [D_6]-Aceton): $\delta = 2.86$ (s, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (67.95 MHz, [D_6]-Aceton): $\delta = 11.18$ (s, CH_3), 48.07 (s, $\text{Re-C}\equiv$), 85.78 (s, C-CH_3), 178.86, 180.64, 181.54, 181.70 (CO). $\text{C}_{13}\text{H}_3\text{BF}_4\text{O}_{10}\text{Re}_2$ (778.4): ber. C 20.06, H 0.39; gef. C 20.02, H 0.56.

5.5. σ -(Trimethylsilylethynyl)-pentacarbonylrhenium (6)

Zu einer Lösung von 1.16 g (4.6 mmol) *p*-Tolyl-[2-(trimethylsilyl)-ethynyl]-sulfon in 5 ml THF werden unter Lichtausschluß bei -78°C 4.8 mmol $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ in 10 ml THF (hergestellt durch Reduktion von 1.56 g (2.4 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit NaHg) innerhalb 5 min zugetropft. Dabei geht das rotorangefarbene $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ in Lösung und es entsteht eine tiefrote, klare Lösung (Die Reaktionslösung bleibt tiefrot und klar solange man sie bei -78°C aufbewahrt). Nach 1 h Rühren läßt man die Lösung auftauen. Bei -20°C fällt schlagartig ein cremefarbener Niederschlag aus, der sofort abzentrifugiert wird (NaTosyl). Die orangerote THF-Lösung wird nun über eine kurze Säule (neutrales Al_2O_3 , $30 \times 50 \text{mm}^2$) mit THF eluiert, das Lösungsmittel bei -20°C abgezogen und kurz im Hochvak. getrocknet (Vorsicht: das Produkt ist flüchtig!). Man erhält das Produkt als farbloses Pulver, das unter Lichtausschluß bei -25°C für mindestens sechs Monate aufbewahrt werden kann (bei Raumtemp. färbt sich **6** schon nach einigen d gelborange). Ausb. 1.6 g (85%). Farblose, rechteckige, säulenförmige Kristalle aus CH_2Cl_2 -Lösung. IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu = 2149\text{m}, 2072\text{m}, 2034\text{vs}, 1997\text{s}, 1925\text{w}$ (CO); 2012s,sh ($\text{C}\equiv\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.09$ (s, Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (67.94 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.95$ (s, Me), 101.28, 120.29 (C_2), 178.91, 179.36 (CO). $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{ReSi}$ (423.5). ber. C 28.36, H 2.14; gef. C 27.97, H 2.52.

5.6. Ethynyl-pentacarbonylrhenium (7)

5.6.1. Umsetzung von Ethynyl-*p*-tolylsulfon mit $\text{NaRe}(\text{CO})_5$

Das durch Reduktion von 160 mg (0.46 mmol) mit Natriumamalgam in 10 ml THF dargestellte $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ wird bei -78°C unter Lichtausschluß mit 83 mg (0.46 mmol) Tosylacetylen in 6 ml THF versetzt. Die nun tiefrote Reaktionslösung wird 20 min bei dieser Temperatur gerührt (IR-Spektrum. 2142m, 2028vs, 1989s, 1922br cm^{-1}), innerhalb 1/2 h auf Raumtemp. aufgetaut und eine weitere 1/2 h gerührt. Die entstandene rotbraune Suspension wird abzentrifugiert und die orangefarbene Reaktionslösung (IR-Spektrum weist zwei $\text{a}_1\text{-CO}$ -Banden auf: 2149m, 2142w cm^{-1}) von THF befreit. Das rote Öl wird in wenig THF aufgenommen und auf eine mit Pentan gefüllte Säule aufgebracht ($20 \times 200 \text{mm}^2$, Kieselgel). Man eluiert mit Pentan eine erste, farblose Fraktion. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -20°C erhält man farbloses Pulver von **7** (Vorsicht: das Produkt ist flüchtig!). Anschließend eluiert man mit Methylenchlorid ein leicht verunreinigtes, hellgelbes Pulver von **9**. Bemerkenswerterweise wachsen beim Stehenlassen aus dem roten Öl bei Raumtemp. dünne, farblose, bis zu 2 cm lange Nadeln. Ein Sublimationsversuch des Rohproduktes sowohl bei 10°C als auch bei 40°C war wegen erheblicher Ausbeuteverluste nicht erfolgreich. Nach der Elementaranalyse und dem NMR-Spektrum enthielten diese Kristalle stets THF.

7: Ausb. 43.5 mg (27%). IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu = 2149\text{m}, 2078\text{sh}, 2036\text{vs}, 2016\text{vs}$ (CO); 1967s ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3228m (CH). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.80$ (s, CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (67.94 MHz, CDCl_3): $\delta = 75.16$ (s, $\equiv\text{C-Re}$), 98.17 (s, CH), 178.48, 178.76 (CO). $\text{C}_7\text{HO}_5\text{Re} \cdot \frac{1}{3}\text{THF}$ (365.7): ber. C 25.60, H 0.71; gef. 25.41, H 0.69. **9**: Ausb. 56 mg (24%).

5.6.2. Abspaltung der Trimethylsilylgruppe aus **6**

Folgendes Verfahren hat sich nach zahlreichen Versuchen am besten bewährt: 212 mg (0.5 mmol) **6** werden in 20 ml Dichlormethan gelöst und unter Lichtausschluß bei Raumtemp. werden in drei Portionen 1.4 ml einer 0.0875 M methanolischen HCl-Lösung (0.25 Äquivalente HCl) zugegeben. Die Reaktion wird via DC verfolgt; das Produkt ist dabei an der Gelbfärbung unter UV-Bestrahlung zu erkennen (**7** ist sehr lichtempfindlich und zersetzt sich viel rascher als **6**). Nach einer Reaktionszeit von maximal 3 h werden 0.2 ml HNet_2 zugesetzt (um die katalytisch wirkende Säure abzufangen) und die Lösung wird säulenchromatographisch gereinigt (CH_2Cl_2 , SiO_2 , $30 \times 50 \text{mm}^2$). Das Lösungsmittel wird bei -20°C abgezogen und der Rückstand im Hochvak. getrocknet. Man erhält ein farbloses Pulver. Ausb. 192 mg (ca. 90% des erhaltenen Produkts besteht aus **7**).

5.7. $(\text{CO})_4\text{ReC}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (**8**)

125 mg (0.49 mmol) Silbertriflat werden unter Feuchtigkeitsausschluß eingewogen. Man fügt 198 mg (0.49 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ und 10 ml THF zu und rührt 1 h bei Raumtemp. und kühlt die Suspension auf -78°C . Bei tiefer

Temperatur wird zentrifugiert, die klare Lösung wird zu 60 mg (0.65 mmol) Lithiumacetylid–Ethylendiaminkomplex in einem vorgekühlten Schlenkrohr überführt. Nach 2 h wird unter Kühlung abzentrifugiert. Aus der überstehenden, farblosen Lösung wird bei -30°C das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Das gelbe Öl wird durch zweimaliges Waschen mit je 10 ml CH_2Cl_2 in ein farbloses Pulver überführt, wobei sich auch ein Teil der Verbindung löst. Aus einer Lösung werden beim Abkühlen farblose, klare Nadeln erhalten. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 2094\text{m}, 2048\text{vw}, 1977\text{vs}, 1936\text{s}$ (CO); 1513 (C=O), $3334\text{vw}, 3200\text{w}, 3179\text{w}, 3112\text{w}$ (NH), $2966\text{vw}, 2926\text{vw}, 2882\text{vw}$ (CH). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.11$ (s, 1H, NH), 4.20 (s, 2H, NH_2), 2.83 (m, 4H, CH_2CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (67.94 MHz, CDCl_3): $\delta = 44.15, 45.12$ (CH_2CH_2), $190.48, 190.30$ (CO). $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$ (385.3): ber. C 21.82, H 1.83, N 7.27; gef. C 21.48, H 1.95, N 7.09.

5.8. Umsetzung von **6** mit HX ($X = \text{Cl}, \text{PF}_6$) zu $(\text{OC})_5\text{ReCOCH}_3$ (**10**)

5.8.1. Mit $\text{HPF}_6 \cdot \text{OEt}_2$

111 mg (0.26 mmol) **6** werden in 5 ml wasserhaltigem Dichlormethan gelöst und bei -78°C mit der stöchiometrischen Menge an $\text{HPF}_6 \cdot \text{OEt}_2$ umgesetzt. Es tritt sofort eine Trübung ein, und es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Die Mischung wird auf Raumtemp. aufgetaut. Die nun klare Reaktionslösung wird im Hochvak. vom Lösungsmittel befreit. Man erhält einen zitronengelben Rückstand. Dieser wird durch Sublimation bei 40°C gereinigt. Ausb. 82.4 mg (85%). IR (Pentan, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2134\text{w}, 2062\text{w,sh}, 2045\text{w,sh}, 2032\text{s}, 2018\text{vs}, 2001\text{s}$ (CO). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.53$ (s, Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.53 MHz, CDCl_3): $\delta = 57.75$ (q, $^1J(\text{CH}) = 126.0$ Hz, Me), 245.22 (s, COMe), $183.12, 181.30$ (s, CO). $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{Re}$ (369.3): ber. C 22.77, H 0.82; gef. C 22.38, H 0.86.

5.8.2. Mit HCl in Methanol

106 mg (0.25 mmol) **4** werden in 10 ml wasserhaltigem Methylenchlorid gelöst und mit 2.8 ml (0.25 mmol) einer 0.0875 M methanolischen HCl -Lösung versetzt. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält **10** analysenrein als zitronengelbes Pulver.

5.9. σ -(2-Tosylvinyl)-pentacarbonylrhenium (**9**)

Die tiefrote THF-Lösung von 0.73 mmol Natriumpentacarbonylrhenat (aus 238 mg (0.365 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ in 10 ml THF–NaHg) wird bei -78°C unter Lichtausschluß mit einer Lösung von 114 mg (0.63 mmol) Tosylacetylen in 3 ml THF vereinigt. Die dann rotbraune Lösung wird 2 h bei -78°C gerührt. Beim Auftauen auf Raumtemp. fällt ein rötlicher Niederschlag aus (NaTosyl). Es wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt und der Niederschlag von der überstehenden orangen Lösung abgetrennt. Die Lösung wird über eine kurze neutrale Al_2O_3 Chromatographiesäule gereinigt. Das Produkt wird mit Aceton eluiert (nicht mit Methylenchlorid oder THF). Man erhält eine schwach gelbe Lösung. Die Lösung wird auf 2 ml eingeeengt und es wird durch Zugabe von ca. 20 ml Pentan zunächst ein gelbes Öl ausgefällt, aus dem nach Ausfrieren und Rühren in der Kälte ein farbloses Pulver erhalten werden kann. Aus einer gesättigten CH_2Cl_2 Lösung bei 30°C erhält man innerhalb von zwei Wochen farblose, sechseckige Platten, die sich für Röntgenstrukturanalyse eignen. Ausb. 123 mg (38%). IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu = 2145\text{m}, 2071\text{s}, 2023\text{vs}, 1997\text{s}, 1969\text{vs}, 1937\text{sh}$ (CO), $1305\text{s}, 1142\text{s}$ (SO_2). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 2.42$ (s, 3H, CH_3), 7.32 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H, arom.), 7.35 (d, $^3J = 13.2$ Hz, 1H, Ethen), 7.73 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H, arom.), 8.11 (d, $^3J = 13.4$ Hz, 1H, Ethen). $^{13}\text{C-NMR}$ (67.94 MHz, CD_2Cl_2): 21.44 (s, CH_3), 127.33 (s, o-C), 129.88 (s, m-C), 139.43 (s, p-C), $141.46, 141.81$ (s, Ethen), 143.99 (s, ipso-C), $181.42, 181.72$ (s, CO). $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_7\text{ReS}$ (507.5): ber. C 33.13, H 1.79, S 6.32; gef. C 32.49, H 2.12, S 7.32.

5.10. $[(\text{OC})_5\text{Re}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_4]_2$ (**11**)

(a) Durch Belichten von **7**: 30 mg **7** werden in 3 ml Dichlormethan gelöst und 10 Tage dem Tageslicht ausgesetzt. Die Reaktionslösung wird gelborange (IR-Spektrum weist die a_1 -CO-Bande von **1** bei 2135 cm^{-1} auf) und es werden orangefarbene, tetragonale Kristalle von **11** erhalten.

(b) Belichten von **1**: 60 mg Dirhenioethin **1** werden im Hochvak. gut getrocknet und in 3 ml Aceton gelöst. Die Lösung wird zwei Wochen lang dem Tageslicht ausgesetzt. Aus der Lösung bilden sich orangefarbene Kristalle von **11**.

(c) Thermolyse von **1**: 95 mg **1** werden in 20 ml Toluol 26 h bei 80°C unter Lichtausschluß erhitzt. Dabei färbt sich die Lösung rotbraun. Das Lösungsmittel wird im Hochvak. entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen werden eingeeengt und zur Kristallisation stehen gelassen. Nach Abdiffundieren des

Lösungsmittels durch den Gummistopfen erhält man farblose Prismen, die als $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**13**) identifiziert werden. Der in Methylenchlorid unlösliche Rückstand wird mit heißem Toluol extrahiert. Beim Abkühlen der Lösung auf Raumtemp. entstehen tetragonale, orangefarbene Prismen von **11**.

11: IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}). $\nu(\text{CO}) = 2148\text{vw}$, 2099m, 2072vw, 2021vs,br, 1990s,br. IR (Kristalle in Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{CO}) = 2147\text{m}$, 2092m, 2079m, 2054sh, 2025vs, 2011s, 1988s, 1968vs, 1957sh, 1932vs, 1915sh, 1901s.

5.11. $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Re}(\text{CO})_4]_2$ (**12**)

209 mg (0.49 mmol) **6** werden in 15 ml Toluol gelöst und ca. 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. erhält man ein zähes, braunes Öl, das in 2 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und zur Kristallisation stehengelassen wird. Es bilden sich große, farblose Kristallplättchen von **12**. Ausb. 131 mg (67%). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu = 2099\text{m}$, 2071vw, 2021vs, 1989s, 1957s (CO), 1922m (C≡C). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton- CD_2Cl_2): $\delta = 0.27$ (Me). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.53 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton- CD_2Cl_2): $\delta = 0.74$ (Me), 83.3 (s, ≡CSi), 95.72 (s, ≡CRe), 184.14, 185.11 (s, CO). $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Re}_2\text{Si}_2$ (792,0): ber. C 27.33, H 2.29; gef. C 27.87, H 1.89.

5.12. Thermolyse von **7** zu $[(\text{OC})_4\text{ReOH}]_4 \cdot 4(\text{OC})_5\text{ReCOCH}_3$ (**14**)

102 mg (0.29 mmol) **7** (durch Trimethylsilyl-Abspaltung aus **6** erhalten) werden 2 h in 10 ml Dichlormethan unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird anschließend auf 3 ml eingengt und zur Kristallisation stehengelassen. Nach 8 Tagen wachsen beim Abdunsten des Lösungsmittels große Quader von **14**. IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu = 2141\text{w}$, 2081w, 2070m, 2027vs, 2008vs, 1999vs, 1917vs, 1903vs, 1880m (CO); 1566s (C=O). $\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{O}_{40}\text{Re}_8$ (2626.2): ber. C 18.29, H 0.61; gef. C 18.44, H 0.22.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie gilt unser Dank für großzügige Förderung.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Geisbauer, K. Polborn, W. Beck, J. Organomet. Chem. im Druck.
- [2] W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, Angew. Chem. 105 (1993) 969; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32 (1993) 923.
- [3] M.H. Chisholm, Angew. Chem. 103 (1991) 690; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 673.
- [4] M. Akita, Y. Moro-oka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 68 (1995) 420 und dort zit. Lit.
- [5] H. Lang, Angew. Chem. 106 (1994) 569; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994) 547.
- [6] M. St. Clair, W.P. Schaefer, J.E. Bercaw, Organometallics 10 (1991) 525. G. Kreisel, P. Scholz, W. Seidel, Z. Anorg. Chem. 460 (1980) 51. P. Binger, P. Müller, P. Philipps, B. Gabor, R. Mynott, A.T. Herrmann, F. Langhauser, C. Krüger, Chem. Ber. 125 (1992) 2209. W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, J. Organomet. Chem. 372 (1989) 79. J.A. Davies, M. El-Ghanam, A.A. Pinkerton, D.A. Smith, J. Organomet. Chem. 409 (1991) 367. M.-C. Chen, Y.-J. Tsai, C.T. Chen, Y.C. Lin, T.-W. Tseng, G.H. Lee, Y. Wang, Organometallics 10 (1991) 378. N.A. Ustynyuk, U.N. Vinogradova, D.N. Kravtsov, Y.F. Oprunenko, V.A. Piven, Organomet. Chem. USSR 1 (1988) 45. K. Sünkel, U. Birk, C. Robl, Organometallics 13 (1994) 1679. U. Birk, Dissertation, Universität München, 1994. H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, K. Sonogashira, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1985) 1220. H. Ogawa, K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, Organometallics 7 (1988) 2257. K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 65 (1992) 1179. K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, Angew. Chem. 104 (1992) 893. G. Koutsantonis, J.P. Selegue, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 2316. R. Nast, U. Kriner, Z. Anorg. Chem. 330 (1964) 311. R. Nast, P. Schneller, A. Hengefeld, J. Organomet. Chem. 214 (1981) 273. R.J. Cross, M.F. Davidson, A.J. McLennan, J. Organomet. Chem. 265 (1984) C37. R.J. Cross, M.F. Davidson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1986) 411. R.M. Bullock, F.R. Lemke, D.J. Szalda, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 3244. F.R. Lemke, D.J. Szalda, R.M. Bullock, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 8466. J.A. Ramsden, W. Weng, A.M. Arif, J.A. Gladysz, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 5890. M.L. Listemann, R.R. Schrock, Organometallics 4 (1985) 74. K.G. Caulton, R.H. Cayton, M.H. Chisholm, J.C. Huffman, E.B. Loklovsky, Z. Xue, Organometallics 11 (1992) 321. V. Albano, D. Braga, G. Ciani, S. Martinengo, J. Organomet. Chem. 213 (1981) 293. A. Arrigoni, A. Ceriotti, R.D. Pergola, G. Longoni, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, Angew. Chem. 96 (1984) 290. A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, N. Masciocchi, L. Resconi, M. Sansoni, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1985) 181. A. Arrigoni, A. Ceriotti, R.D. Pergola, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, J. Organomet. Chem. 296 (1985) 243. A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, N. Masciocchi, G. Piro, L. Resconi, M. Sansoni, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1985) 1402. R.E. LaPointe, P.T. Wolczanski, J.F. Mitchell, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 6382. D.R. Neithamer, R.E. LaPointe, R.A. Wheeler, D.S. Richeson, G.D. Van Duyne, P.T. Wolczanski, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 9056.
- [7] M. Appel, J. Heidrich, W. Beck, Chem. Ber. 120 (1987) 1087.
- [8] J. Heidrich, M. Steimann, M. Appel, W. Beck, J.R. Phillips, W.C. Trogler, Organometallics 9 (1990) 1296. M. Appel, Dissertation, Universität München, 1987.

- [9] K.G. Frank, J.P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 6414.
- [10] M. Akita, M. Terada, S. Oyama, Y. Moro-oka, *Organometallics* 9 (1990) 816. M. Akita, M. Terada, S. Oyama, S. Sugimoto, Y. Moro-oka, *Organometallics* 10 (1991) 1561.
- [11] U.H.F. Bunz, *Angew. Chem.* 108 (1996) 1047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 968.
- [12] T. Bartik, B. Bartik, M. Brady, R. Dembinski, J.A. Gladysz, *Angew. Chem.* 108 (1996) 467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 414.
- [13] F. Coat, C. Lapinte, *Organometallics* 15 (1996) 477.
- [14] T. Weidmann, V. Weinrich, B. Wagner, C. Robl, W. Beck, *Chem. Ber.* 124 (1991) 1363.
- [15] M. Akita, M. Terada, Y. Moro-oka, *Organometallics* 10 (1991) 2961.
- [16] G.A. Koutsantonis, J.P. Selegue, J.-G. Wang, *Organometallics* 11 (1992) 2704. K.H. Franzeb, C.G. Kreiter, *Z. Naturforsch. Teil B:* 39 (1984) 81.
- [17] P.O. Nubel, T.L. Brown, *Organometallics* 3 (1984) 29. A.D. Shaposhnikova, R.A. Stadnichenko, V.K. Bel'skii, A.A. Pasynskii, *Organomet. Chem. USSR* 1 (1988) 522. F.J.G. Alonso, V. Riera, M.A. Ruiz, A. Tiripicchio, M.T. Camellini, *Organometallics* 11 (1992) 370. S. Top, M. Gunn, G. Jaouen, J. Vaissermann, J.-C. Daran, M.J. McGlinchey, *Organometallics* 11 (1992) 1201. P.O. Nubel, S.R. Wilson, T.L. Brown, *Organometallics* 2 (1983) 515. K.-W. Lee, W.T. Pennington, A.W. Cordes, T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 631. P.O. Nubel, T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 644. M.I. Bruce, P.J. Low, B.W. Skelton, A.H. White, *J. Organomet. Chem.* 515 (1996) 65.
- [18] A.D. Shaposhnikova, R.A. Stadnichenko, V.K. Bel'skii, A.A. Pasynskii, *Organomet. Chem. USSR* 1 (1988) 552.
- [19] J.A. Davies, M. El-Ghanam, A.A. Pinkerton, D.A. Smith, *J. Organomet. Chem.* 409 (1991) 367.
- [20] V.I. Zdanovich, A.S. Batsanov, I.E. Zanin, Y.T. Struchkov, M.G. Ezerniskaya, B.V. Lokshin, *Organomet. Chem. USSR* 4 (1991) 266.
- [21] A.A. Koridze, V.I. Zdanovich, O.A. Kizas, A.I. Yanovsky, Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 464 (1994) 197.
- [22] N.S. Simpkins, *Sulfones in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1993. J. Clayden, M. Julia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 1905. J.-L. Fabre, M. Julia, J.-N. Verpeaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1982) 2469. J.-L. Fabre, M. Julia, J.-N. Verpeaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1985) 762.
- [23] St.P. Schmidt, J. Nitschke, W.C. Trogler, *Inorg. Synth.* 26 (1989) 113.
- [24] R.J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 335. H. Behrens, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 1. P.C. Ford, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1981) 31. J.N. Kukushkin, *Sov. J. Coord. Chem.* 12 (1986) 85.
- [25] R.J. Angelici, A.E. Kruse, *J. Organomet. Chem.* 22 (1970) 461. H. Behrens, E. Lindner, P. Pässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 365 (1969) 137.
- [26] W. Sacher, *Dissertation, Universität München*, 1986.
- [27] P. Steil, U. Nagel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 339 (1988) 111.
- [28] D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold, London, 1967, pp. 212, 186.
- [29] P.J. Kim, H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 6 (1970) 181.
- [30] A. Davison, J.P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7763. A. Davison, J.P. Solar, *J. Organomet. Chem.* 155 (1978) C8.
- [31] D. Miguel, V. Riera, *J. Organomet. Chem.* 293 (1985) 379.
- [32] M.I. Bruce, D.A. Harbourne, F. Waugh, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A:* (1968) 356.
- [33] R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* 47 (1982) 89.
- [34] W. Hieber, G. Braun, W. Beck, *Chem. Ber.* 93 (1960) 901.
- [35] (a) M.I. Bruce, *Chem. Rev.* 91 (1991) 197. (b) C. Tejel, M.A. Ciriano, L.A. Oro, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *Organometallics* 13 (1994) 4153. R.A. Bell, M.H. Chisholm, P.A. Couch, L.A. Rankel, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 677. Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 3729. A. Avshu, R.D. O'Sullivan, A.W. Parkins, N.W. Alcock, R.M. Countryman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1983) 1619. Y. Kataoka, O. Matsumoto, K. Tani, *Organometallics* 15 (1996) 5246.
- [36] Y.-L. Shi, Y.-C. Gao, Q.-Z. Shi, D.L. Kershner, F. Basolo, *Organometallics* 6 (1987) 1528.
- [37] A.A. Koridze, V.I. Zdanovich, A.S. Batsanov, Yu.T. Struchkov, *Mendeleev Commun.* (1991) 126.
- [38] M. Herberhold, G. Süß, *Angew. Chem.* 87 (1975) 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 700. M. Herberhold, G. Süß, J. Ellermann, H. Gäbelein, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2931. B. Nuber, F. Obersdorfer, M.L. Ziegler, *Acta Crystallogr. Sect. B:* 37 (1981) 2062. D.R. Gard, T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6340. K. Raab, *Dissertation, Universität München*, 1984.
- [39] S. Mihan, *Dissertation, Universität München*, 1996.
- [40] J. Breimair, Ch. Robl, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 411 (1991) 395.
- [41] S.B. Copp, S. Subramanian, M.J. Zaworotko, *Angew. Chem.* 105 (1993) 755. S.B. Copp, S. Subramanian, M.J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 8719. S.B. Copp, S. Subramanian, M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 13 (1993) 1078.
- [42] (a) P.O. Nubel, S.R. Wilson, T.L. Brown, *Organometallics* 2 (1983) 515. (b) P.O. Nubel, T.L. Brown, *Organometallics* 3 (1984) 29. (c) K.-W. Lee, W.T. Pennington, A.W. Cordes, T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 631.
- [43] S. Top, M. Gunn, G. Jaouen, J. Vaissermann, J.C. Daran, M.J. McGlinchey, *Organometallics* 11 (1992) 1201.
- [44] L.F. Dahl, E. Ishishi, R.E. Rundle, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 1750.
- [45] P. Blenkinsop, D. Pilette, J.F. Corrigan, N.J. Taylor, A.J. Carty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 2165.
- [46] C. Rosenberger, N. Steunou, S. Jeannin, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* 494 (1995) 17.
- [47] (a) R.J. Blau, M.H. Chisholm, K. Folting, R.J. Wang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 1582. (b) R.J. Blau, M.H. Chisholm, K. Folting, R.J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4552.
- [48] W.F. Smith, J. Yule, N.J. Taylor, H.N. Paik, A.J. Carty, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1593.
- [49] M. Ciriano, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, H. Wadepohl, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1979) 1749.
- [50] P.M. Fritz, K. Polborn, M. Steimann, W. Beck, *Chem. Ber.* 122 (1989) 889.
- [51] W. Beck, M.J. Schweiger, G. Müller, *Chem. Ber.* 120 (1987) 889. M.J. Schweiger, Th. Ederer, K. Sünkel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* im Druck.
- [52] K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch. Teil B:* 38 (1983) 1466.
- [53] D.W.H. Rankin, A. Robertson, *J. Organomet. Chem.* 105 (1976) 331.
- [54] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [55] H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *Coord. Chem. Rev.* 143 (1995) 113. A. Ohff, S. Pulst, C. Lefeber, N. Peulecke, P. Arndt, V.V. Burkalov, K. Rosenthal, *Synlett* (1996) 111.

- [56] G.L. Wood, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 382. U. Rosenthal, H. Görls, V.V. Burlakov, V.B. Shur, M.E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* 426 (1992) C53. U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* 439 (1992) C36.
- [57] G. Erker, W. Frömberg, R. Benn, R. Mynott, K. Anermund, C. Krüger, *Organometallics* 8 (1989) 911. N. Metzler, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* 454 (1993) C5. D.P. Hsu, W.M. Davis, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 10394. D.P. Hsu, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1991.
- [58] J. Forniès, M.A. Gómez-Saso, E. Lalinde, F. Martínez, M.T. Moreno, *Organometallics* 11 (1992) 2873. G. Erker, W. Frömberg, R. Mynott, B. Gabor, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 456. J. Müller, M. Tschampel, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* 355 (1988) 513.
- [59] M.S. Wrighton, D.S. Ginley, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2065. A.F. Hepp, M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5934. T. Kobayashi, K. Yasufuku, J. Iwai, H. Yesaka, H. Noda, H. Ohtani, *Coord. Chem. Rev.* 64 (1985) 1.
- [60] T. Kobayashi, H. Ohtani, H. Noda, S. Teratani, H. Yamazaki, K. Yasufuku, *Organometallics* 5 (1986) 110.
- [61] R.B. Jordan, *Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen*, Teubner, Stuttgart, 1994.