

**DIE KONFORMATION DES μ -BIS[TETRACARBONYLRHENIUM(I)]-BIS-
 [TETRACARBONYL(TRITHIOCARBONATO)RHENIUM(I)], EINES ÜBER-
 RASCHENDEN REAKTIONSPRODUKTES BEI DER UMSETZUNG VON
 $\text{CF}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ MIT CS_2**

GERHARD THIELE, GÜNTER LIEHR und EKKEHARD LINDNER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland) und
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen (Deutschland)*

(Eingegangen den 4. Oktober 1973)

Summary

The product of the reaction of $\text{CF}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ with CS_2 has been identified by an X-ray structure analysis as a trithiocarbonato complex of the composition $(\text{OC})_4\text{ReS}_2\text{CS}[\text{Re}(\text{CO})_4]_2\text{SCS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$, with bi- and tri-valent sulphur. Crystals are triclinic, in the $P\bar{1}-C_i$ spacegroup with $Z = 1$.

The structure has been refined to an R value of 0.083. Spectroscopic data and the mechanism of formation are discussed.

Zusammenfassung

Das trikline, in der Raumgruppe $P\bar{1}-C_i$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle kristallisierende Reaktionsprodukt der Umsetzung von $\text{CF}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ mit CS_2 konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse als Trithiocarbonatokomplex der Zusammensetzung $(\text{OC})_4\text{ReS}_2\text{CS}[\text{Re}(\text{CO})_4]_2\text{SCS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ mit zwei- und dreibindigem Schwefel identifiziert werden. Die Verfeinerung des Strukturmodells führte zu einem R_1 -Wert = 0.083. Die spektroskopischen Daten und der Bildungsmechanismus werden diskutiert.

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Pseudoallylssysteme als Dreizentrenliganden haben wir uns in den letzten Jahren mit der Frage der CS_2 -Einschiebung in die Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen von Organomangan- und -rheniumpentacarbonylverbindungen befasst [1–3]. Hierbei konnte nachgewiesen werden, dass sich CS_2 besonders leicht in aromatische Organomangan- bzw. -rheniumkomplexe einschieben lässt, während die Ausbeuten bei den entsprechenden aliphatischen Verbindungen z.T. sehr gering sind.

Versucht man nun die Metall-Kohlenstoff-Bindung in $\text{CF}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ mit CS_2 zu spalten, so beobachtet man einen ungewöhnlichen Reaktionsverlauf. Während sich $\text{CF}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ gegenüber SO_2 völlig indifferent verhält [4], er-

hält man bei der Umsetzung der gleichen Rheniumverbindung mit CS_2 bei 130°C im Einschlussrohr einen orangefarbenen, in allen üblichen Solventien schwer löslichen Komplex, welcher keinen Organorest mehr enthält. Er bildet sich in guten Ausbeuten und ist thermisch sowie gegenüber Sauerstoff im Vergleich zu anderen Rheniumcarbonylderivaten extrem stabil.

Aus der Elementaranalyse ergibt sich lediglich ein Elementverhältnis Rhenium/Schwefel wie 1/3. Im Massenspektrum ist nur ein einziges Fragment zu beobachten, welches sich als CS_2 identifizieren lässt. Die IR-Spektren weisen darauf hin, dass Rhenium wahrscheinlich *cis*-ständig von vier CO-Gruppen umgeben ist.

Nachdem die üblichen spektroskopischen und analytischen Bestimmungen infolge der ungewöhnlichen Eigenschaften der Verbindung versagten, war es notwendig, zunächst eine röntgenographische Konstitutionsaufklärung durchzuführen, um über den strukturellen Aufbau und den Bildungsmechanismus Aufschluss zu gewinnen.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Substanz fällt bei der Darstellung nur in Form mikrokristalliner Blättchen an, die für eine Röntgenuntersuchung nicht geeignet sind. Durch mehrmonatiges Stehenlassen in Aceton bei Raumtemperatur hatten sich einige orangefarbene Blättchen gebildet, die wohlausgebildete Pinakoide zeigten. Von einem säulenförmigen Bruchstück mit den Abmessungen $0.078 \times 0.075 \times 0.02$ (in mm), das mit einer Ecke auf einen Quarzfaden geklebt war, konnten die für die Strukturbestimmung notwendigen Kristall- und Intensitätsdaten gewonnen werden. Hierfür stand ein Vierkreis - Diffraktometer (Typ Y 290 der Fa. Hilger & Watts) zur Verfügung. Die Intensitäten wurden im Bereich $\theta 0^\circ$ - 26° (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) nach dem $\omega/2\theta$ -scan-Verfahren bestimmt. Der scan-Bereich betrug 0.5° ; er wurde in Schritten von 0.01° durchfahren und die Gesamtintensität durch Summierung aller Punktmessungen ermittelt. Nachdem die triklinische Symmetrie feststand, wurde die volle Reflexionskugel vermessen und die symmetrieäquivalenten Reflexe gemittelt. Damit ergaben sich 1477 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma$ für die weitere Strukturbestimmung. Die für die Bestimmung der leichten Atome besonders wichtigen Reflexe bei kleinen Glanzwinkeln ($\theta < 12^\circ$) waren leider mit relativ grossen Messfehlern behaftet, da infolge einer ungünstigen geometrischen Anordnung der Graphitmonochromator in diesem Bereich einen hohen Anteil an diffuser Untergrundstrahlung lieferte. Das Modell der Struktur konnte aus der dreidimensionalen Patterson-Synthese abgeleitet werden. In der asymmetrischen Einheit sind vier sehr starke (Re—Re) und zwölf mittelstarke (Re—S) Vektoren zu beobachten, die einer zentrosymmetrischen Anordnung von vier Rhenium- und sechs Schwefelatomen zugeordnet werden konnten. Die so erhaltenen Näherungsparameter wurden mit Hilfe von Least-Squares-Zyklen [6] verfeinert, anschliessend konnten die Lagen der fehlenden leichten Atome in Differenzenfouriersynthesen [6] ermittelt werden. Die abschliessende Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, die sich über die Koordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren der 22 Atome der asymmetrischen Einheit erstreckte, wurde durch die mangelnde Speicherkapazität der zur Verfügung stehenden Datenverarbeitungsanlage

TABELLE 1

ORTSKOORDINATEN UND THERMISCHE PARAMETER (alle Werte $\times 10^{-5}$)Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck: $T = \exp(-k^2 B_{11} + k^2 B_{22} + k^2 B_{33} + 2k_1 k_2 B_{12} + 2k_1 k_3 B_{13} + 2k_2 k_3 B_{23})$. Die in () angegebenen Zahlen bedeuten die Standardabweichung in Einheiten der letzten jeweils geschriebenen Dezimalstelle.

| | x | y | z | B_{11} | B_{12} | B_{13} | B_{22} | B_{23} | B_{33} |
|-----------------|-------------|-------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Re ₁ | 23434(22) | 18631(24) | 5181(10) | 184 | 144 | 101 | 338 | 35 | 151 |
| Re ₂ | 26676(26) | 68381(31) | 36854(12) | 1590 | 1481 | 228 | 1122 | 157 | 128 |
| S ₁ | 14065(125) | 88200(136) | 4764(61) | 366 | 377 | 17 | 53 | 20 | 96 |
| S ₂ | 4216(149) | 62993(168) | 18316(68) | 879 | 814 | 99 | 1047 | 227 | 197 |
| S ₃ | 36326(148) | 91468(150) | 26368(68) | 997 | 923 | 60 | 233 | 62 | 221 |
| C ₁ | 15093(968) | 20846(727) | 17080(323) | 85 | 64 | 207 | 355 | 57 | 280 |
| C ₂ | 69566(736) | 85028(884) | 7126(321) | 576 | 538 | 77 | 1026 | 146 | 266 |
| C ₃ | 70962(523) | 59283(498) | 96785(347) | 485 | 474 | 1251 | 853 | 2166 | 1523 |
| C ₄ | 51132(569) | 23062(405) | 13197(286) | 1649 | 1634 | 686 | 576 | 207 | 268 |
| C ₅ | 46820(1088) | 56775(506) | 33781(417) | 6185 | 6271 | 19999 | 3534 | 4 | 1537 |
| C ₆ | 4905(700) | 78871(291) | 37293(263) | 9118 | 9131 | 1440 | 3649 | 1026 | 1473 |
| C ₇ | 13487(1066) | 46479(1201) | 40401(493) | 8166 | 8186 | 1799 | 9187 | 1133 | 1067 |
| C ₈ | 43739(1037) | 75523(1044) | 47538(505) | 2292 | 2189 | 108 | 6697 | 1319 | 537 |
| C ₉ | 18111(626) | 80114(552) | 1642(243) | 551 | 581 | 390 | 1938 | 124 | 302 |
| O ₁ | 30880(479) | 74466(498) | 82229(216) | 87 | 94 | 6 | 1247 | 69 | 690 |
| O ₂ | 67238(542) | 86308(591) | 14292(270) | 786 | 791 | 1020 | 4410 | 241 | 468 |
| O ₃ | 32666(546) | 54470(619) | 3753(259) | 866 | 858 | 721 | 5830 | 355 | 285 |
| O ₄ | 11336(469) | 22341(506) | 23801(236) | 1142 | 1284 | 307 | 2912 | 73 | 196 |
| O ₅ | 44306(628) | 46781(705) | 68467(313) | 5508 | 5616 | 837 | 2372 | 23 | 1012 |
| O ₆ | 3469(601) | 11956(686) | 60375(281) | 4682 | 4711 | 981 | 761 | 562 | 1343 |
| O ₇ | 4933(679) | 36897(767) | 43295(313) | 5635 | 5631 | 1581 | 2544 | 98 | 998 |
| O ₈ | 56706(861) | 81562(881) | 56169(422) | 9189 | 9222 | 246 | 990 | 452 | 565 |

TABELLE 2

ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) INNERHALB DES MOLEKÜLS

Die in () angegebenen Zahlen bedeuten die Standardabweichung in Einheiten der letzten jeweils geschriebenen Dezimalstelle.

1. Zentrale $S_2Re(CO)_4$ -Gruppierung

| | | | |
|-------------|-----------|-------------------|--------------|
| Re(1)—S(1) | 2.512(02) | S(1)—Re(1)—S(1̄) | 78.64(0.21) |
| Re(1)—S(1̄) | 2.514(01) | C(1)—Re(1)—S(1) | 99.52(0.91) |
| Re(1)—C(1) | 2.020(02) | C(1)—Re(1)—S(1̄) | 87.60(0.90) |
| Re(1)—C(2) | 2.049(02) | Re(1̄)—Re(1)—C(1) | 90.43(0.82) |
| Re(1)—C(3) | 1.841(02) | Re(1̄)—Re(1)—C(2) | 90.29(0.52) |
| Re(1)—C(4) | 1.885(01) | C(2)—Re(1)—S(1) | 83.74(1.14) |
| C(1)—O(1) | 1.111(76) | C(2)—Re(1)—S(1̄) | 89.87(1.00) |
| C(2)—O(2) | 1.115(68) | C(3)—Re(1)—C(4) | 84.33(2.10) |
| C(3)—O(3) | 1.143(81) | S(1̄)—Re(1)—C(4) | 176.76(0.81) |
| C(4)—O(4) | 1.197(24) | S(1)—Re(1)—C(3) | 174.52(0.73) |

2. Periphere $SCS_2Re(CO)_4$ -Gruppierung

| | | | |
|------------|------------|-------------------|--------------|
| Re(2)—S(2) | 2.493(009) | S(2)—Re(2)—S(3) | 69.82(0.38) |
| Re(2)—S(3) | 2.487(012) | S(2)—Re(2)—C(5) | 91.59(1.54) |
| Re(2)—C(5) | 2.032(077) | S(3)—Re(2)—C(5) | 87.67(1.01) |
| Re(2)—C(6) | 1.976(049) | S(2)—Re(2)—C(6) | 85.74(1.03) |
| Re(2)—C(7) | 2.050(091) | S(3)—Re(2)—C(6) | 87.68(1.01) |
| Re(2)—C(8) | 1.771(061) | C(7)—Re(2)—C(8) | 93.89(3.15) |
| C(5)—O(5) | 0.975(099) | S(2)—Re(2)—C(8) | 169.04(4.11) |
| C(6)—O(6) | 1.207(074) | S(3)—Re(2)—C(7) | 166.17(4.32) |
| C(7)—O(7) | 1.058(101) | S(1)—C(9)—S(2) | 123.41(0.51) |
| C(8)—O(8) | 1.211(079) | S(1)—C(9)—S(3) | 118.93(0.42) |
| C(9)—S(1) | 1.779(013) | S(2)—C(9)—S(3) | 117.46(0.61) |
| C(9)—S(2) | 1.627(012) | S(1)—C(9)—Re(2) | 177.41(1.06) |
| C(9)—S(3) | 1.707(009) | Re(1)—S(1)—C(9) | 114.73(1.13) |
| | | Re(1)—S(1)—Re(1̄) | 101.36(0.13) |
| | | Re(2)—S(2)—C(9) | 87.06(0.14) |
| | | Re(2)—S(3)—C(9) | 85.53(0.17) |

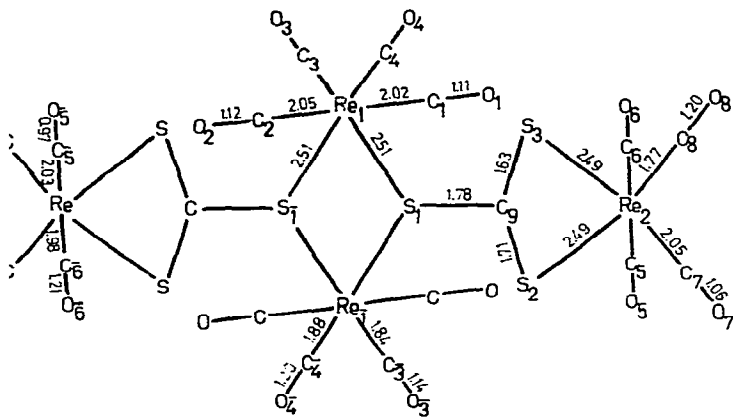
CDC.3300 der Universität Erlangen-Nürnberg erschwert, da keine gleichzeitige Variation aller Parameter möglich war. Sie konnte jedoch bei einem Zuverlässigkeitswert $R = 0.083$ abgebrochen werden, da die ermittelten Strukturdaten (s. Tab. 1 und 2) den Erfordernissen der beabsichtigten Konstitutionsaufklärung genühten. Für die Diskussion von Bindungsproblemen ist jedoch eine weitergehende Verfeinerung vorgesehen.

Kristalldaten

$(OC)_4ReS_2CS[Re(CO)_4]_2SCS_2Re(CO)_4$, Mol. Gew. 1409.5, kristallisiert in orangefarbenen Blättchen mit wohlausgebildeten Pinakoiden. Die Elementarzelle hat folgende Abmessungen $a = 7.121(1)$ Å, $b = 8.540(2)$ Å, $c = 14.502(3)$ Å, $\alpha = 89.07(1)^\circ$, $\beta = 108.75(1)^\circ$, $\gamma = 104.53(1)^\circ$, $V = 806$ Å³, Raumgruppe $P\bar{1}-C_i^1$ (No. 2), $D_{\text{ber}} = 2.819$ g · cm⁻³, $Z = 1$.

Strukturbeschreibung

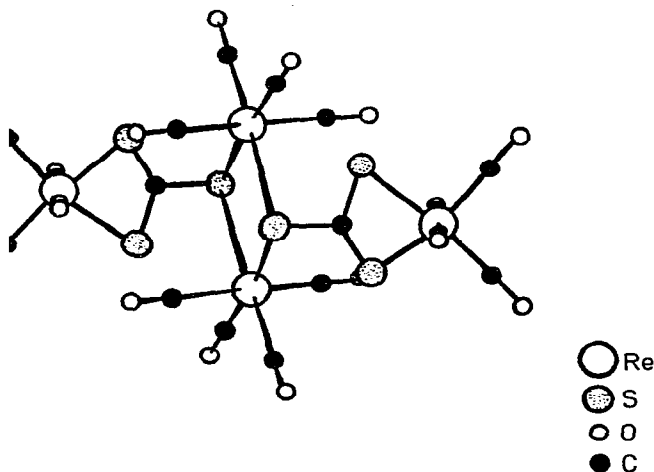
Die Bezeichnung der einzelnen Atome und die wichtigsten Bindungsabstände sind aus Fig. 1 zu entnehmen, eine räumliche Darstellung des Moleküls zeigt Fig. 2. In der Tabelle 2 sind die wichtigsten Bindungsabstände und Winkel zusammengestellt.



1. Bezeichnung der Atome und wichtige Atomabstände im μ -Bis[tetracarbonylrhenium(I)]-bis[tetracarbonyl(trithiocarbonato)rhenium(I)].

Die Kristallstruktur entsteht durch Packung von pseudovierkernigen $(C)_4ReSCS_2Re(CO)_4$ -Molekülen. Das Molekül enthält einen zentralen $-S_2-Re$ -Vierring, dessen Schwerpunkt mit dem Symmetriezentrum der Zelle ammenfällt. Die beiden verknüpfenden S-Atome gehören zu zwei verschiedenen Trithiocarbonatogruppierungen, deren Ebenen, *trans*-ständig zueinander, an stumpfen Winkel mit dem $Re-S_2-Re$ -Vierring bilden. Je vier Carbonylgruppen vervollständigen die oktaedrische Koordination des Rheniums.

Die beiden noch freien S-Atome der CS_3 -Gruppen binden noch jeweils eine weitere $Re(CO)_4$ -Gruppierung derart, dass die entstehenden $Re-S_2-C$ -Vierringe senkrecht zu dem zentralen $Re-S_2-Re$ -Vierring stehen. Das Molekül hat eine relativ gedrungene Form und ist nach allen Seiten von CO-Gruppen umgeben.



2. Die Geometrie von μ -Bis[tetracarbonylrhenium(I)]-bis[tetracarbonyl(trithiocarbonato)rhenium(I)].

Es besitzt annähernd C_{2h} -Symmetrie, die pseudozweizählige Achse geht hierbei durch die beiden Re(1)-Atome. Alle Re—S-Abstände werden nahezu gleichlang berechnet, wobei die zum Re—S₂—Re-Vierring gehörenden mit 2.51 Å geringfügig länger sind als die aus dem Re—S₂—C-Ringsystem mit 2.49 Å. Sie entsprechen der Summe der kovalenten Radien für Einfachbindungen des Re und S und passen in das Bild der bisher bekannten Re^I—S-Bindungsabstände. Die bislang beschriebenen Abstände betragen 2.50-2.53 Å im Re(HCS₂)(CO)₄[P(C₆H₅)₃]₂ [7], 2.48-2.52 Å im [Re(CO)₃(SCH₃)₄] [8], 2.54-2.57 Å im [(C₂H₅)₂PS₂Re(CO)₃]₂ [9] und 2.49 Å im C₆H₅CS₂Re(CO)₄ [10]. Die entsprechenden Abstände für Re^{VI}—S mit 2.30-2.33 Å im Re[S₂C₂(C₆H₅)₂]₃ [11] und 2.38-2.47 Å für Re^V—S in Re₂O₃(S₂CN(C₃H₅)₂)₄ [12] und ReN[S₂CN(C₂H₅)₂]₂ [13] sind erheblich kürzer.

Die S—Re—S-Bindungswinkel drücken am besten die Verzerrung der oktaedrischen Koordination des Re aus, da sie erheblich unter 90° liegen. Hierbei ist der Wert von 69.8° im Re—S₂—C-Vierring nochmals um fast 10° gegenüber dem im Re—S₂—Re-Vierring mit 78.6° erniedrigt. Wenn auch der relativ grossen Koordinatenfehler wegen die Re—C- und C—O-Abstände nur bedingt für die Diskussion von Bindungsproblemen herangezogen werden können, so lassen sich doch zumindest am zentralen Re(1)-Atom deutliche Unterschiede zwischen den axialen und äquatorialen CO-Gruppen erkennen. Die für die axialen, zu Schwefel cis-ständigen CO-Gruppen mit 2.02-2.05 Å für Re—C und 1.11-1.14 Å für C—O bestimmten Werte sind praktisch mit den Abständen im Re₂(CO)₁₀ [14, 15] identisch. Dagegen sind in den zu Schwefel trans-ständigen äquatorialen CO-Gruppen mit 1.84-1.88 Å stark verkürzte Re—C- und mit 1.14-1.20 Å vergrösserte C—O-Abstände berechnet worden. Ähnliche Verhältnisse werden von uns auch im [(C₂H₅)₂PS₂Re(CO)₃]₂ beobachtet und auch im Re(HCS₂)(CO)₂[P(C₆H₅)₃]₂ [7] werden mit 1.91 Å und beim [Re(CO)₃(SCH₃)₄] [8] mit 1.83 Å ähnlich kurze Re—C-Bindungen beschrieben. Am Re₂-Atom findet offensichtlich eine teilweise Umordnung der zunächst erwarteten Re—C- und C—O-Abstände statt, da z.B. die äquatoriale Re(2)—C(7)-Bindung mit 2.05 Å länger als die axiale Re(2)—C(6)-Bindung mit 1.98 Å berechnet wird. Dieser Effekt muss auf eine weitgehende Lokalisierung der negativen Ladung der CS₃⁻-Gruppe auf die S-Atome S(1) und S(2) und der Doppelbindung auf die Bindung C(9)—S(3) zurückgeführt werden.

Die CS₃-Gruppen, die die vier Re(CO)₄-Gruppen verknüpfen, sind planar. Die Winkelsumme am praktisch sp²-hybridisierten C-Atom wird mit 360° berechnet und auch die einzelnen Bindungswinkel weichen nicht erheblich von 120° ab. Die C—S-Abstände variieren jedoch von 1.63 bis 1.78 Å. Ähnliche Unterschiede wurden auch bei der Röntgenstrukturanalyse der Trithiokohlensäure ermittelt [16].

Nachdem die Summe der kovalenten Radien nach Pauling 1.81 Å beträgt und für die C—S-Einfachbindung aus zahlreichen Messungen Werte von 1.80-1.82 Å bekannt sind, kommt den C—S-Bindungen in beiden Strukturen ein erheblicher Doppelbindungsanteil zu. Dennoch muss im vorliegenden Falle die π-Bindung weitgehend auf die Bindung C(9)—S(3) lokalisiert sein, da der C—S-Abstand bereits in der Grössenordnung des für C—S-Doppelbindungen erwarteten Wertes liegt. Während die negative Ladung am dreibindigen Schwefel S(1) ohne Schwierigkeiten auf die Rheniumatome überführt werden kann, wird diese beim zweibindigen S(2) teilweise bis auf die trans-ständige CO-Gruppe übertragen, so dass der entsprechende Re—C-Abstand besonders verkürzt wird.

IR-Spektren

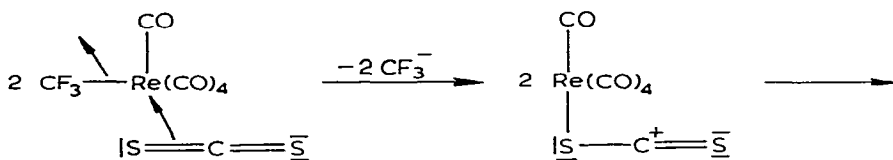
Im IR-Spektrum (fest/KBr) beobachtet man unter anderem drei Absorptionsbanden bei 523 ss, 927 m-st und 994 m cm^{-1} , welche auf CS_3 -Valenzschwingungen zurückzuführen sind. Im freien CS_3^{2-} -Anion beobachtet man die entartete $\nu_3(\text{CS}_3)$ bei 905 cm^{-1} und die totalsymmetrische $\nu_1(\text{CS}_3)$ bei 520 cm^{-1} . Die Tatsache, dass die Entartung von $\nu_3(\text{CS}_3)$ im Trithiocarbonato-Komplex aufgehoben ist, entspricht dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (Lokalsymmetrie C_s der CS_3 -Gruppe infolge unterschiedlicher C—S-Bindungslängen). Die Deutung der Verbindung als Trithiocarbonato-Komplex legt nahe, die schwache Bande bei 523 cm^{-1} $\nu_1(\text{CS}_3)$ und die nach kürzeren Wellen verschobenen Banden bei 927 und 994 cm^{-1} $\nu_3(\text{CS}_3)$ des freien Anions zuzuordnen. Die gegenüber $\nu_3(\text{CS}_3)$ kurzweilige Verschiebung erscheint zunächst überraschend, da man eigentlich den umgekehrten Effekt erwarten sollte. Es kann jedoch angenommen werden, dass bereits mehr ein Dithiocarboxylato-Komplex $(\text{OC})_4\text{ReS}_2\text{CR}$ ($\text{R} = \text{S}[\text{Re}(\text{CO})_4]_2\text{SCS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$) vorliegt, in dem die Gruppe R durch den Rest des Moleküls ersetzt ist. Für einen reinen Dithiocarboxylato-Komplex wären Schwingungen bei 620 cm^{-1} für $\nu_s(\text{CS}_2)$ und ca. 1200 cm^{-1} für $\nu_{as}(\text{CS}_2)$ zu beobachten. Von den gemäss der Molekülsymmetrie C_i zu erwartenden 8 IR-aktiven $\nu(\text{C—O})$ -Valenzschwingungen der Rassen 8 A_u erscheinen tatsächlich nur sechs (2113 st, 2053 st, 2017(sch), 2002 sst, 1968 st, 1956 st cm^{-1} (fest/KBr)). Leider konnte die Verbindung nicht in Lösung vermessen werden. Die röntgenographisch festgestellte Tatsache, dass die Re—CO-Bindungen der *trans*-gebundenen CO-Gruppen immer länger sind als die der *cis*-ständigen, wurde schon früher an anderen ähnlichen Verbindungen nachgewiesen. So ist die Kraftkonstante $f_{\text{CO}}^{\text{trans}}$ immer um ca. 1 mdyn/Å grösser als $f_{\text{CO}}^{\text{cis}}$. Dies steht auch in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, wonach durch $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ immer eine axiale CO-Gruppe substituiert wird.

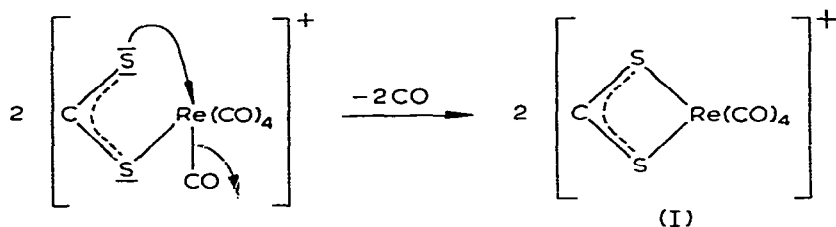
Vorstellungen über den Ablauf der Reaktion

Die Bildung von μ -Bis[tetracarbonylrhenium(I)]-bis[tetracarbonyl(trithiocarbonato)rhenium(I)] aus $\text{CF}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ und CS_2 ist in einigen Schritten dem Mechanismus der CS_2 -Einschiebung in Organorheniumpentacarbonylverbindungen ähnlich. Die elektrophile Spaltung der $\text{F}_3\text{C—Re}$ -Bindung durch CS_2 kann mit Hilfe eines Synchronmechanismus erklärt werden. Allerdings erfolgt jetzt keine

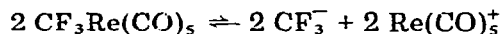
$\text{F}_3\text{C—C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \diagup \\ \text{S} \end{array}$ -Knüpfung, sondern eine Abspaltung des negativ polarisierten CF_3 -

Restes unter CO-Eliminierung.

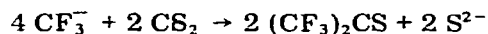




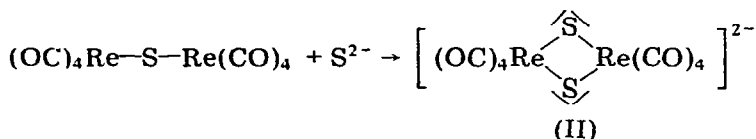
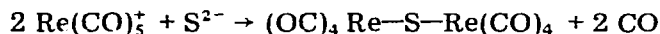
Ausserdem dürfte unter den gegebenen, recht extremen Reaktionsbedingungen auch eine teilweise Dissoziation von $\text{CF}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ in CF_3^- und $\text{Re}(\text{CO})_5^+$ anzunehmen sein:



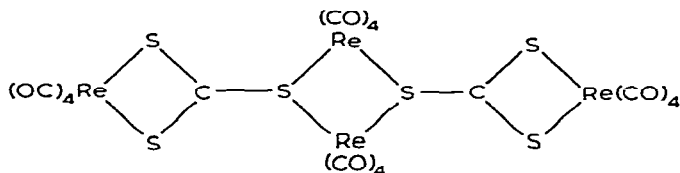
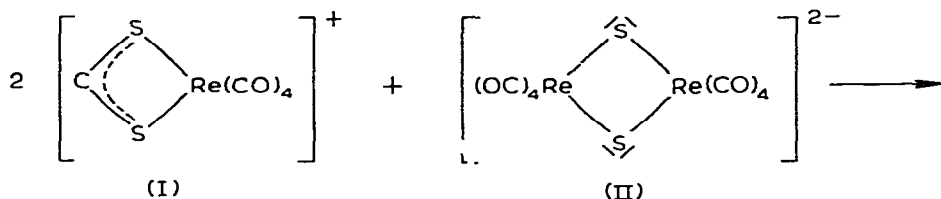
Aus der Tatsache, dass aus dem Reaktionsgemisch $(\text{CF}_3)_2\text{CS}$ isoliert werden konnte, nehmen wir die Bildung von Sulfidschwefel an:



Dieser reagiert dann entsprechend



mit 2 $\text{Re}(\text{CO})_2$ -Resten zu dem für sich nicht beständigen Vierring (II), welcher sich schliesslich mit dem für sich ebenfalls instabilen Kation (I) zum μ -Bis-[tetracarbonylrhenium(I)]-bis[(tetracarbonyl(trithiocarbonato)rhenium(I))] stabilisiert.



Experimenteller Teil

Darstellung von μ -Bis[tetracarbonylrhenium(I)]-bis[(tetracarbonyl(trithiocarbonyl)rhenium(I))]

0.5 g (1.26 mMol) $\text{CF}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ werden zusammen mit 20 ml CS_2 in einem dickwandigen Einschlußrohr drei Tage bei 130°C umgesetzt. Die grüne Reaktionslösung wird abfiltriert, dann wäscht man die gebildeten orangefarbenen Kristalle (Zersp. 190°C) mit Äther aus. Ausbeute 340 mg (Gef.: C 15.30; Re, 52.19; S, 14.30. $\text{Re}_4\text{S}_6\text{C}_{18}\text{O}_{16}$ ber.: C, 15.34; Re, 52.84; S, 13.65%; Mol.-Gew. 1409.48)

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr.H. Burzloff und Frau Dr. R. Böhme für die Überlassung von Rechenprogrammen und den Herren des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg für die Unterstützung bei den kristallographischen Berechnungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben uns wertvolle Sachmittel zur Verfügung gestellt.

Literatur

- 1 E. Lindner, R. Grimmer und H. Weber, *J. Organometal. Chem.*, **23** (1970) 209.
- 2 E. Lindner, R. Grimmer und H. Weber, *Angew. Chem.*, **82** (1970) 639.
- 3 E. Lindner und R. Grimmer, *J. Organometal. Chem.*, **25** (1970) 493.
- 4 F.A. Hartmann und A. Woicicki, *Inorg. Chim. Acta*, **2** (1968) 289.
- 5 W. Kitching, B. Hegarty, S. Winstein und G.W. Young, *J. Organometal. Chem.*, **20** (1969) 253.
- 6 R. Böhme, Dissertation Erlangen-Nürnberg, 1971.
- 7 V.G. Albano, P.L. Bellon und G. Ciano, *J. Organometal. Chem.*, **31** (1971) 75.
- 8 W. Harrison, W.C. Marsh und J. Trotter, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1009.
- 9 G. Thiele, G. Liehr und E. Lindner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 10 G. Thiele und G. Liehr, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 1877.
- 11 R. Eisenberg und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **3** (1966) 111.
- 12 S.R. Fletcher und A.C. Skapski, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1073.
- 13 S.R. Fletcher und A.C. Skapski, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1079.
- 14 L.F. Dahl, E. Ishishi und R.E. Rundle, *J. Chem. Phys.*, **26** (1957) 1750.
- 15 N.J. Gapotchenko, N.V. Aleskev, N.E. Kolobova, K.N. Anisimov, J.A. Ronova und A.A. Johansson, *J. Organometal. Chem.*, **35** (1972) 3191.
- 16 B. Krebs und G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **340** (1965) 294.