

*Journal of Organometallic Chemistry*, 99 (1975) 439–446  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$ UND $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$ -CLUSTER AUS DEM REAKTIONSSYSTEM $\text{In}/\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ IN XYLOL

HANS-JURGEN HAUPT\*, FRED NEUMANN und HANS PREUT

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund (B R D)*

(Eingegangen den 27. Mai 1975)

### Summary

The thermally stable solids  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  and  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  could be obtained by treatment of In with  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  in a bomb tube. A mechanism of the formation of the latter cluster from the first one is proposed. Compared with  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$ ,  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  shows in polar solvents an unusual high stability, which can be explained by the higher coordination number of In with rhenium carbonyl ligands.  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  dissolves monomerically in acetone, whereas  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  dissociates yielding  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$  anions. Single-crystal X-ray analyses of  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  establish the metal skeleton. The central molecular fragment  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$  contains a tetrahedral arrangement of four bonded Re atoms [Re—Re 302.8 (5) pm]. The triangles of this fragment are capped with a  $\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5$  group each [In—Re(terminal) 273.5 (7) pm; In—Re (polyhedral) 281.8 (7) pm]. The bridging type of In atoms with the  $\text{Re}_4$  tetrahedron and the metal skeleton was realized for the first time. By treating  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  with  $\text{Br}_2$  the existence of  $\text{Re}(\text{CO})_5$  ligands could be proved by isolating  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ .

### Zusammenfassung

Die thermisch sehr stabilen Festkörper  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  und  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  konnten durch Umsetzung von In mit  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  im Bombenrohr dargestellt werden. Ein Mechanismus der Entstehung des letztgenannten aus dem ersteren Cluster wird vorgeschlagen.  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  besitzt im Vergleich zu  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  in polaren Solventien eine ungewöhnlich hohe Stabilität, die auf die höhere Koordinationszahl des Indiums mit Rheniumcarbonyl-Liganden zurückgeführt wurde.  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  löst sich in Aceton monomer, während  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  unter Freisetzung von  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ -Anionen dissoziiert. Röntgenstrukturuntersuchungen an Einkristallen von  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  führten zur Aufklärung des Metall-

gerüstes. Das zentrale Molekülfragment  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$  enthält eine tetraedrische Anordnung von 4 gebundenen Re-Atomen [Re—Re 302.8 (5) pm]. Die vorhandenen Dreiecksflächen des Molekülfragments  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$  sind im Zentrum über den Flächen mit jeweils einer  $\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5$ -Gruppe besetzt [In—Re (terminal) 273.5 (7) pm; In—Re (polyedrisch) 281.8 (7) pm]. Der Brückenbindungstyp von In mit dem  $\text{Re}_4$ -Tetraeder und das Metallgerüst waren bisher unbekannt. Durch die Reaktion von  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  mit  $\text{Br}_2$  wurde das Vorhandensein von  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Liganden durch Isolierung von  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  bewiesen.

## Einleitung

Kürzlich wurde gezeigt, dass bei Umsetzungen von In mit  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in Gegenwart von Xylol im Bombenrohr bei einer Reaktionstemperatur von  $125^\circ\text{C}$   $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$  [1,2] und bei  $150\text{-}180^\circ\text{C}$   $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$  [2] gebildet wird. Für  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$  wurden neben der Substitutionsreaktion mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}$  zu  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InCl}_2]_2$  [3] Komplexbildungsreaktionen mit D = Pyridin und Aceton zu  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2 \cdot 2\text{D}$  [2], ferner schwingungsspektroskopische Untersuchungsergebnisse [3] und das Resultat einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse beschrieben [4]. Wir berichten hier über die Weiterführung der Umsetzung von In-Metall mit dem gegenüber  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  thermisch stabileren  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ . Hierbei wurde neben einem analogen Cluster ein neuer Typ eines Metallclusters mit bisher einzigartiger Anordnung seiner Metallatome im Molekül gewonnen.

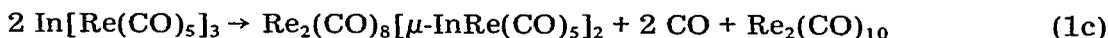
## Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  mit In in Gegenwart von Xylol im Bombenrohr entstanden bei einmonatiger Reaktionsdauer im Reaktionstemperaturbereich von  $160\text{-}185^\circ\text{C}$  rote nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  und bei  $220\text{-}230^\circ\text{C}$  nahezu ausschliesslich tiefviolette Kristalle der Formel  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  neben einigen Kristallen des vorher erwähnten Clusters. Die Ausbeute der praktisch luftstabilen Festkörper betrug für  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  41% und für  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  11%. Versuche zur Anhebung der Ausbeute an  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  durch eine Reaktionszeitverlängerung auf 2 Monate sowie durch Zusätze von Hg, die bei der Herstellung des analogen  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$  eine Ausbeuteverbesserung erbracht hatte, blieben ohne Erfolg. Die Unwirksamkeit des Hg im Reaktionssystem In/ $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ /Hg/Xylol wird auf das Ausbleiben einer Umsetzung zwischen Hg und  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  zu  $\text{Hg}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$  im Temperaturbereich von  $160\text{-}185^\circ\text{C}$  zurückgeführt.

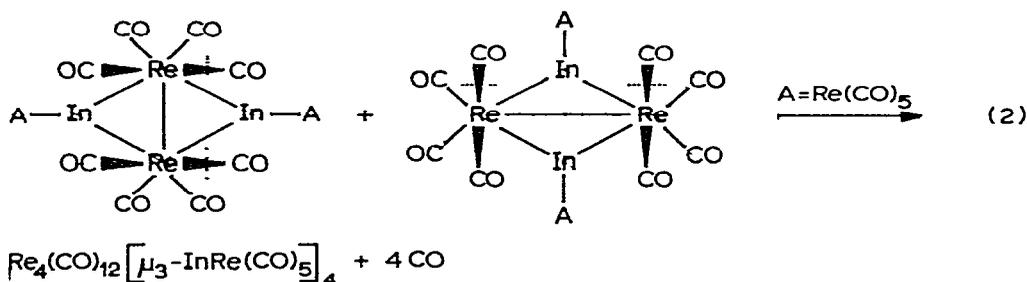
Die Gegenüberstellung der Produktergebnisse  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  (Rktemp.  $185\text{-}190^\circ\text{C}$ ) sowie  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  (Rktemp.  $220\text{-}230^\circ\text{C}$ ) beziehungsweise  $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$  (Rktemp.  $125\text{-}150^\circ\text{C}$ ) und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$  (Rktemp.  $150\text{-}180^\circ\text{C}$ ) in den beiden Reaktionssystemen In/ $\text{M}'_2(\text{CO})_{10}$ /Xylol ( $\text{M}' = \text{Re}, \text{Mn}$ ) lässt erkennen, dass die für einen ersten Umsatz im Bombenrohr notwendigen Reaktionstemperaturen für  $\text{M}' = \text{Re}$  höher liegen als für  $\text{M}' = \text{Mn}$ .

Die höheren Reaktionstemperaturen in dieser Reihenfolge finden eine Parallele in der Ordnung der massenspektroskopisch bestimmten Dissoziationsenergien für  $M'_2(\text{CO})_{10}$   $D(\text{Mn—Mn}) < D(\text{Re—Re})$  [5,6] bzw. in der Ordnung ermittelter Kraftkonstanten für  $M'_2(\text{CO})_{10}$   $f(\text{Mn—Mn}) < f(\text{Re—Re})$  [7]. Die bedeutend höheren Reaktionstemperaturen für einen ersten Umsatz von In mit  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  ( $160^\circ\text{C}$ ) statt  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  ( $125^\circ\text{C}$ ) scheinen die Konsequenz zu haben, dass als Primärprodukt das  $\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$  entsprechende  $\text{In}[\text{Re}(\text{CO})_5]_3$  [8] nicht isoliert wurde. Die Gegenüberstellung verdeutlicht ausserdem, dass bei höheren Reaktionstemperaturen für die Umsetzung von In mit  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  ein weiterer Cluster  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$ , der sein Analogon im  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  hat, entsteht. Eine weitere Steigerung der Reaktionstemperatur für die im Vergleich befindlichen Systeme  $\text{In}/M'_2(\text{CO})_{10}$  ( $M' = \text{Mn}, \text{Re}$ ) /Xylol führt dann nur im System  $M' = \text{Re}$  zu einem Cluster  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$ . Das Fehlen eines entsprechenden  $\text{Mn}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InMn}(\text{CO})_5]_4$ -Clusters lässt sich mit der bekannten Tendenz vereinbaren, dass aus einer Reihe homologer Übergangsmetalle die schwereren mehr als die leichteren dazu neigen, unter Verlust von CO-Liganden Metall—Metall-Bindungen aufzubauen.

Für die Entstehung des  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  werden, ausgehend von einem unter den Reaktionsbedingungen angenommenerweise instabilen  $\text{In}[\text{Re}(\text{CO})_5]_3$  Primärprodukt der Umsetzung von In mit  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ , grundsätzlich die entsprechenden Reaktionsschritte (Gl. 1a-1c), die für die Bildung von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$  aus In und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  beschrieben wurden [2], vorgeschlagen.



Zur Erklärung der Bildung von  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  wird aufgrund des gleichzeitigen Vorhandenseins von  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  und der röntgenographisch gesicherten Strukturgegebenheiten beider genannten Cluster davon ausgegangen, dass  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  aus 2 Molekülen  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  gemäss Gl. 2 hervorgeht.



Der skizzierte Reaktionsvorgang nach Gl. 2 veranschaulicht die Annahme, dass jeweils einer der beiden in *trans*-Stellung zueinander stehenden CO-Liganden wegen der Ordnung der Re—C-Abstände  $\text{Re—C}_{\text{trans}} > \text{Re—C}_{\text{cis}}$  [9] aus den  $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Fragmenten des  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  abdissoziiert wird. Im Ver-

lauf der CO-Dissoziation könnte für die im  $\text{In}_2\text{Re}_2$ -Rhombus gegenüberliegenden  $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmente die Alternative zwischen einer Re—Re-Dreifachbindung und dem Aufbau eines Polyeders bestehen. Unabhängig von der Gültigkeit der Alternative reagieren die beiden  $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmente jedes Moleküls unter Dimerisierung mit einem zweiten Molekül dieser Art, wobei eine tetraedrische Anordnung der  $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Fragmente eintritt, die zur Sicherung der elektronischen Äquivalenz der Fragmente  $\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5$ -Reste im Zentrum über den Tetraederflächen einbaut.

Zu den Eigenschaften der Festkörper  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  und  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$ , die in Gegenwart von Luft und Licht erst nach 3 bis 4 Wochen Eintrübungen auf den Kristalloberflächen zeigen, wurde anhand von TG-Untersuchungsergebnissen eine hohe thermische Stabilität,  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$ : Zers.  $> 248^\circ\text{C}$ ;  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$ : Zers.  $> 296^\circ\text{C}$  ermittelt. Beide Cluster offenbaren in Pyridinlösungen ein bemerkenswert unterschiedliches Stabilitätsverhalten, denn Lösungsteilchen von  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  zerfallen so schnell, dass schon die Aufnahme eines IR-Lösungsspektrums Schwierigkeiten bereitet, während im Gegensatz hierzu  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  nicht nur in Pyridin sondern auch in Aceton, Dichlormethan und Chloroform unzersetzt bleibt. Die Lösungsstabilität des letztgenannten Clusters ist sogar bei Luft- und Lichteinwirkung über die Dauer einer Woche gegeben. Da aufgrund osmometrischer Mol.-Gew. Bestimmungen  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  in Aceton

TABELLE 1

IR-BANDEN <sup>a</sup> VON  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  (A) UND  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  (B)

Substanz	Technik	Bandlagen ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung
A	Nujol-Festkörper	2112 st, 2050.5 m, 2032 sh, 2013 st, 2002 sh, 1984 st, 1941 sh, 1935 m, 1927 sh, 1918 st, 1909.5 st	$\nu(\text{CO})$
		2120 w, 2113 w, 2072 w, 2008 st, 1895 st, 1882 sh	$\nu(\text{CO})$
	Lösung/ Aceton Polyäthylen- Pressling	213 st	$\nu_{\text{term}}(\text{In—Re})$
		143 m	$\nu(\text{In—Re—In})$
B	Nujol-Festkörper	2121 st, 2040 m, 2028 sh, 2023 st, 2020 sh, 2011 sh, 1995 st, 1979 m, 1970 sh, 1964 st, 1960 sh, 1923 m, 1906 w, 1903 sh	$\nu(\text{CO})$
		597 sh, 589 sh, 583 st, 513 w, 502 m, 457 w, 420 w, 388 m	$\nu(\text{Re—CO})$ und $\delta(\text{Re—CO})$
		219 st	$\nu(\text{In—Re})?$
		141 m <sup>b</sup>	$\nu(\text{Re—Re})?$
		2120.5 m, 2024 st, 1963.5 m	$\nu(\text{CO})$
	Lösung/ Aceton $\text{CCl}_3\text{H}$  Pyridin	1920.5 w	
		2118 m, 2028 st, 2012 sh, 1968.5 m, 1926 w	
		2118 m, 2022 st, 2010 sh, 1963 m, 1920 w	

<sup>a</sup> Messung mit Modell 180 (Fa. Perkin—Elmer). <sup>b</sup> Messung mit FIS 3 (Fa. Perkin—Elmer).

monomer vorliegt, besitzt dieses solvatisierte Molekül die erwähnte sehr hohe Lösungsstabilität.

Die Messergebnisse infrarotspektroskopischer Untersuchungen für  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  wie auch für  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  sind in Tab. 1 aufgeführt. Im Nujol-Festkörperspektrum des  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  lässt sich für den Bereich der  $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen wegen vorhandener Unterschiede im Erscheinungsbild mit solchen der analogen  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-MMn}(\text{CO})_5]_2$  Cluster ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ ) [2,3] nicht der tatsächlich bestehende entsprechende Molekülaufbau aufzeigen [4, 9]. Hierfür sollten die verschiedenen Kristallpackungen mit unterschiedlicher Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle  $\{\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2: P2_1/n, Z = 2$  sowie  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-MMn}(\text{CO})_5]_2: I4_1/a, Z = 8\}$  eine Ursache sein. Die analoge Molekülstruktur wird durch die Ähnlichkeit der Lösungsspektren von  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5]_2$  [2,3] gestützt. Von den in Tab. 1 genannten  $\nu(\text{CO})$ -Banden des ersteren Clusters sind diejenigen bei  $1882 \text{ cm}^{-1}$   $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Anionen zuzuordnen.  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  dissoziiert somit wie  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5]_2$  [2,3] ohne Zerfall des Metallringes.

Im Bereich der  $\nu(\text{Metall-Metall})$ -IR-Banden (Tab. 1) wurden die Bande bei  $213 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{term}}(\text{In-Re})$  und die Bande bei  $143 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{In-Re-In})$  zugeordnet {vgl.  $\nu_{\text{term}}(\text{In-Mn})$   $225 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_s(\text{In-Mn-In})$   $179 \text{ cm}^{-1}$  im  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$  [3]}. Im Gegensatz zu der hohen Zahl der  $\nu(\text{CO})$ -Banden im Festkörperspektrum  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  wurde im Lösungsspektrum (Aceton, Chloroform, Pyridin) eine bedeutend niedrigere Bandenzahl gemessen (Tab. 1). In Übereinstimmung mit dem gemessenen monomeren Mol-Gew. für  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  in Aceton wurden in den Lösungsspektren weder in Aceton noch in Chloroform sowie Pyridin  $\nu(\text{CO})$ -Banden für  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Anionen festgestellt. Im Gegensatz zu  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  unterliegt  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  somit keiner Dissoziation unter Freisetzung von  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Anionen. Eine solche Dissoziation konnte für  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  auch nicht durch das Anbieten der Lewis-Base Chlorid in Form des  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$  erreicht werden, obwohl eine analoge Verfahrensweise für  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$  zur Entstehung von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{Mn}(\text{CO})_5]$  und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InCl}_2]_2$  führt [3]. Diese Verhaltensweise des  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  wird mit der höheren koordinativen Absättigung des In-Atoms (KZ 4) gegenüber dem In-Atom (KZ 3) in  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  in Zusammenhang stehen. Zum Nachweis der  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Liganden im  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  wurde der Cluster mit  $\text{Br}_2$  in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Hierbei änderte sich die Lösungsfarbe von violett nach tiefrot. Es gelang uns aus der Reaktionslösung  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  zu isolieren. Eine weitere Umsetzung beider Reaktanden unter Rückflusserhitzung erbrachte statt  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  das Folgeprodukt (Gl. 5)  $[\text{BrRe}(\text{CO})_4]_2$  [10]. Beide Brom-Rheniumcarbonyle wurden durch die C-Analyse und das IR-Spektrum identifiziert.

Da nur geringe Mengen des Clusters für diese Umsetzung zur Verfügung standen und deshalb eine kleine Produktausbeute zu erwarten war, wurde von einer Isolierung sämtlicher Reaktionsprodukte abgesehen und eine infrarotspektroskopische Untersuchung des Reaktionsablaufes im  $\nu(\text{CO})$ -Bandenbereich vorgenommen. Die Untersuchungsergebnisse erlaubten die Formulierung des Reaktionsablaufes gemäss Gl. 3-5.  $\text{Br}_2\text{InRe}(\text{CO})_5$  (Gl. 3) [10,11] wurde anhand der breiten und intensitätsstarken IR-Bande bei  $2500 \text{ cm}^{-1}$  erkannt, die später bei

fortschreitender Reaktionsdauer wieder verschwand (Gl. 4, Ref. 11). Das in Gl. 3 neben  $\text{Br}_2\text{InRe}(\text{CO})_5$  beschriebene Reaktionsprodukt konnte bisher in Substanz nicht erhalten werden.



Der Molekülaufbau von  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  und  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalysen aufgeklärt. Das Untersuchungsergebnis des zuerst genannten Clusters wurde schon an anderer Stelle eingereicht [9], während für den anderen Cluster derzeit nur die Lagen der Metallatome (Fig. 1) bei einem  $R$ -Wert von 0.08 bekannt sind. Aufgrund dieser Untersuchungsergebnisse besitzt  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  einen  $\text{Re}_2\text{In}_2$ -Rhombus als zentrales Molekülfragment mit einer  $\text{Re}\text{--Re}$ -Bindung quer durch den Ring. Die beiden  $\text{In}$ -Atome des Rings sind jeweils mit einer  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe verknüpft, die in *trans*-Stellung zur Ringebene stehen. Hiermit entspricht dieser Cluster dem analogen  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$  im Molekülaufbau [4]. Für  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  ergab die Röntgenstrukturanalyse eine tetraedrische Anordnung von  $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Gruppen mit vier untereinander gebundenen  $\text{Re}$ -Atomen [ $\text{Re}\text{--Re} = 302.8$  (5) pm (Mittel)]. Alle Dreiecksflächen des zentralen  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$ -Molekülfragments sind im Zentrum über den Dreiecksflächen mit einer  $\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5$ -Gruppe besetzt. [ $\text{In}\text{--Re}(2) = 273.5$  (7) pm,  $\text{In}(1)\text{--Re}(1), (1''), (1''') = 281.8$  (7) pm (Mittel);  $\text{Re}(1)\text{--In}(1)\text{--Re}(1'') = 65.2$  (2)°;  $\text{Re}(1)\text{--In}(1)\text{--Re}(2) = 144.3$  (3)°]. Sämtliche Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse dieser sowohl im Hinblick auf die Anordnung der Metallatome im Polyeder als auch für den Typ der  $\text{In}$ -Bindung mit dem Polyeder der neuen Clusters werden an anderer Stelle [12] veröffentlicht.

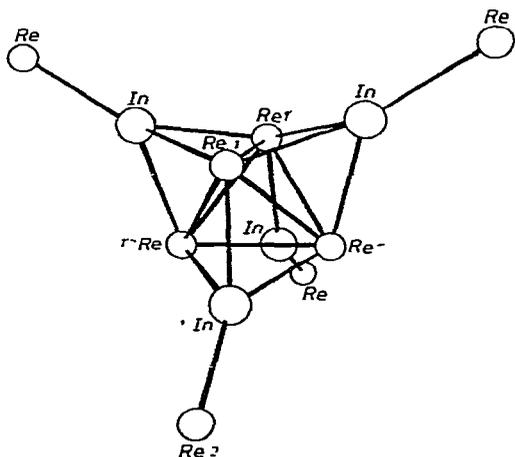


Fig. 1. Das Metallgerüst des  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$ .

## Experimentelles

### *Darstellung von $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$*

In einem Bombenrohr aus Glas der Länge 120 mm und von Durchmesser 15 mm wurde 1.0 g (8.71 mMol) In-Späne mit 4.0 g (6.13 mMol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  in Gegenwart von 1.5 ml Xylol bei 175-185°C unter Ar-Schutzgas umgesetzt. Nach einmonatiger Reaktionsdauer wurde kein Anwachsen der entstanden roten Kristallmenge mehr beobachtet. Daraufhin wurde das Bombenrohr geöffnet und aus dem Reaktionsgemisch noch vorhandenes  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  durch Extraktion mit Petroläther entfernt. Der Extraktionsrückstand bestand aus In-Metall und roten Kristallnadeln, die durch Auslese abgetrennt wurden. Ausbeute an  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  0.5 g (11% bez. auf  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ), (Gef.: C, 14.68; In, 15.41; Re, 50.51.  $\text{C}_{18}\text{O}_{14}\text{Re}_4\text{In}_2$  ber.: C, 14.62; In, 15.53; Re, 50.37%).

### *Darstellung von $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$*

Im gleichen Bombenrohr wurde 1.0 g (8.71 mMol) In-Späne mit 4.0 g (6.13 mMol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  in Gegenwart von 1.5 ml Xylol bei 220-230°C zur Reaktion gebracht. Nach einer Woche Reaktionsdauer wurde der entstandene tiefviolette Festkörper, der neben wenig  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  vorlag, abgetrennt. Hierzu wurde zunächst  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  durch Auswaschen mit Petroläther entfernt und dann aus dem verbleibenden Rückstand der tiefviolette Festkörper von In-Metall und  $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$  isoliert. Das letztere liess sich auf drei verschiedenen Wegen bewerkstelligen: (1) durch Kristallauslese, (2) durch Behandlung des Rückstandes mit 100 ml Aceton, Einengen der Acetonlösung auf 10 ml und Kristallisation bei -12°C und (3) durch Behandlung des Rückstandes mit 100 ml Aceton und Ausfällen des Produktes mit 200 ml n-Hexan. Ausbeute an  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  1.8 g (41% bez. auf  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ), (Gef.: C, 13.58; O, 17.71; In, 15.88; Re, 52.90.  $\text{C}_{32}\text{O}_{32}\text{Re}_8\text{In}_4$  ber.: C, 13.51; O, 17.99; In, 16.14; Re, 52.36%).

### *TG-DTA-Untersuchung unter $\text{N}_2$*

$\text{Re}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InRe}(\text{CO})_5]_2$ . Im Temperaturbereich von 248 bis 300°C betrug der TG-Verlust 33.88% (ber. für den Verlust von 18 CO 34.10%). Kohlenstoffgehalt des Zersetzungsrückstandes <1%.

$\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$ . Im Temperaturbereich von 296 bis 343°C wurde der TG-Verlust zu 30.93% bestimmt (ber. für den Verlust von 32 CO 31.50%). Kohlenstoffgehalt des Zersetzungsrückstandes <1%. Endothermes Maxima der DTA Kurve lag bei 332°C.

### *Osmometrische Mol.-Gew. Bestimmung für $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$*

Gemessene Mol.-Gew. in Aceton: 2604, 3021, 2990; Mittelwert: 2872 (ber. 2846 für  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$ ).

### *Umsetzung von $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$ mit $\text{Br}_2$*

0.29 g (0.1 mMol)  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}[\mu_3\text{-InRe}(\text{CO})_5]_4$  wurden in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 0.2 ml (3.9 mMol)  $\text{Br}_2$  in 30 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Nach 30 Min. Reaktionsdauer wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpenvakuum bis zur Produktabscheidung abdestilliert. Aus der eingengten Lösung

kristallisierten innerhalb von 24 h bei  $-25^{\circ}\text{C}$  0.05 g  $\text{BrRe}(\text{CO})_5$  (Gef.: C, 14.92.  $\text{C}_5\text{O}_5\text{ReBr}$  ber.: C, 14.79%) aus. Der gleiche Ansatz lieferte nach fünfständigem Erhitzen am Rückfluss bei gleicher Aufarbeitung 0.1 g  $[\text{BrRe}(\text{CO})_4]_2$  (Gef.: C, 12.64.  $\text{C}_8\text{O}_8\text{Re}_2\text{Br}_2$  ber.: C, 12.71%).

## Dank

Herrn Prof. Dr. Friedo Huber danken wir für die grosszügige Förderung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 H.-J. Haupt und F. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 394 (1972) 67.
- 2 H.-J. Haupt und F. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 184.
- 3 F. Neumann und H.-J. Haupt, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 329.
- 4 H. Preut und H.-J. Haupt, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2860.
- 5 O.R. Bidinosti und N.S. McIntyre, *Chem. Commun.*, (1966) 555.
- 6 H.J. Svec und G.A. Junk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2836.
- 7 E. Maslowsky, *Chem. Rev.*, 71 (1971) 507.
- 8 A.T.T. Hsieh und M.J. Mays, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 9.
- 9 H. Preut und H.-J. Haupt, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 10 E.W. Abel, G.B. Hargreaves und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 3149.
- 11 A.T.T. Hsieh und M.J. Mays, *J. Chem. Soc. A*, (1972) 516.
- 12 H. Preut und H.-J. Haupt, unveröffentlicht.