

## DIE PHOTOCHEMISCHE REAKTION VON DECACARBONYL-DIRHENIUM MIT CYCLISCHEN UND ACYCLISCHEN OLEFINEN

KARL-HEINZ FRANZREB und CORNELIUS G. KREITER \*

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. Oktober 1982)

### Summary

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  reacts on photochemical induction with acyclic or cyclic olefins with one to four C=C bonds. The main products are octacarbonyl- $\mu$ -hydrido- $\mu$ -olefinyl-dirhenium complexes. Isomerism of the olefinyl ligands is observed. In some cases the simple substitution products enneacarbonyl- $\eta$ -olefin-dirhenium can be isolated. With cyclopentadiene and cycloheptatriene tricarbonyl- $\eta^5$ -cyclodienylrhenium compounds are the favoured side products. Ethylene yields  $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{H}$  complexes with vinyl and 1-buten-1-yl bridges. Additionally trinuclear complexes with one and two vinyl bridges are obtained. The complexes are characterized spectroscopically.

### Zusammenfassung

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  reagiert photochemisch induziert mit acyclischen oder cyclischen Olefinen mit einer bis vier CC-Doppelbindungen. Die Hauptprodukte sind Octacarbonyl- $\mu$ -hydrido- $\mu$ -olefinyl-dirhenium-Komplexe. An den Olefinyl-Liganden können teilweise Isomerisierungen beobachtet werden. In einigen Fällen lassen sich die einfachen Substitutionsprodukte Enneacarbonyl- $\eta$ -olefin-dirhenium isolieren. Mit Cyclopentadien und Cycloheptatrien sind Tricarbonyl- $\eta^5$ -cyclodienyl-rhenium-Komplexe bevorzugte Nebenprodukte. Ethylen ergibt  $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{H}$ -Komplexe mit Vinyl- und 1-Buten-1-yl-Brücken. Zusätzlich werden Dreikernkomplexe mit einer und zwei Vinylbrücken erhalten. Die Komplexe werden durch spektroskopische Methoden charakterisiert.

---

Als Primärschritt der Photolyse von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  wird die Bildung der reaktiven Spezies  $\text{M}(\text{CO})_5$  und  $\text{M}_2(\text{CO})_9$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) diskutiert [1]. Trotz der vergleichbaren Zwischenprodukte reagieren  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  in Gegenwart von 1,3-Butadien bei UV-Bestrahlung zu völlig unterschiedlichen Produkten. Während von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  als Hauptprodukt ein  $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ -Komplex mit 2-Buten-

1,4-diyl-Brücke erhalten wird [2], ergibt sich mit  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  ein neuartiger  $\text{Re}_2(\text{CO})_8$ -Komplex mit Re-Re-Bindung und einer Hydrido- sowie einer 1,3-Butadien-1-yl-Brücke [3].

Setzt man anstelle von 1,3-Butadien andere Olefine ein, so resultieren mit  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  als Hauptprodukte in guter Ausbeute farblose bis schwach gelbgefärbte  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-H})(\mu\text{-olefinyl})$ -Komplexe. Als Nebenprodukte fallen in Abhängigkeit von der Konstitution des eingesetzten Olefins weitere Rhenium-Komplexe unterschiedlichen Typs an. Die Trennung der Reaktionsprodukte gelingt zufriedenstellend durch HPL-Chromatographie. Bei unseren Untersuchungen haben wir vor allem cyclische Olefine eingesetzt, doch auch acyclische Olefine, Acetylene, Aromaten oder ungesättigte Heterocyklen zeigen vergleichbare Reaktivität gegenüber  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  bei UV-Bestrahlung. Schema 1 zeigt einen Teil der von uns eingesetzten Olefine und die hieraus erhaltenen Rhenium-Komplexe.

Zusammensetzung und Konstitution dieser Komplexe wurden durch C-H-Elementaranalysen, IR-,  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ - und Massenspektren abgesichert. Von XIIA wurde zusätzlich die Molekülstruktur bestimmt [4]. Aufgrund ihrer Konstitution lassen sich die Reaktionsprodukte in vier Gruppen einteilen:

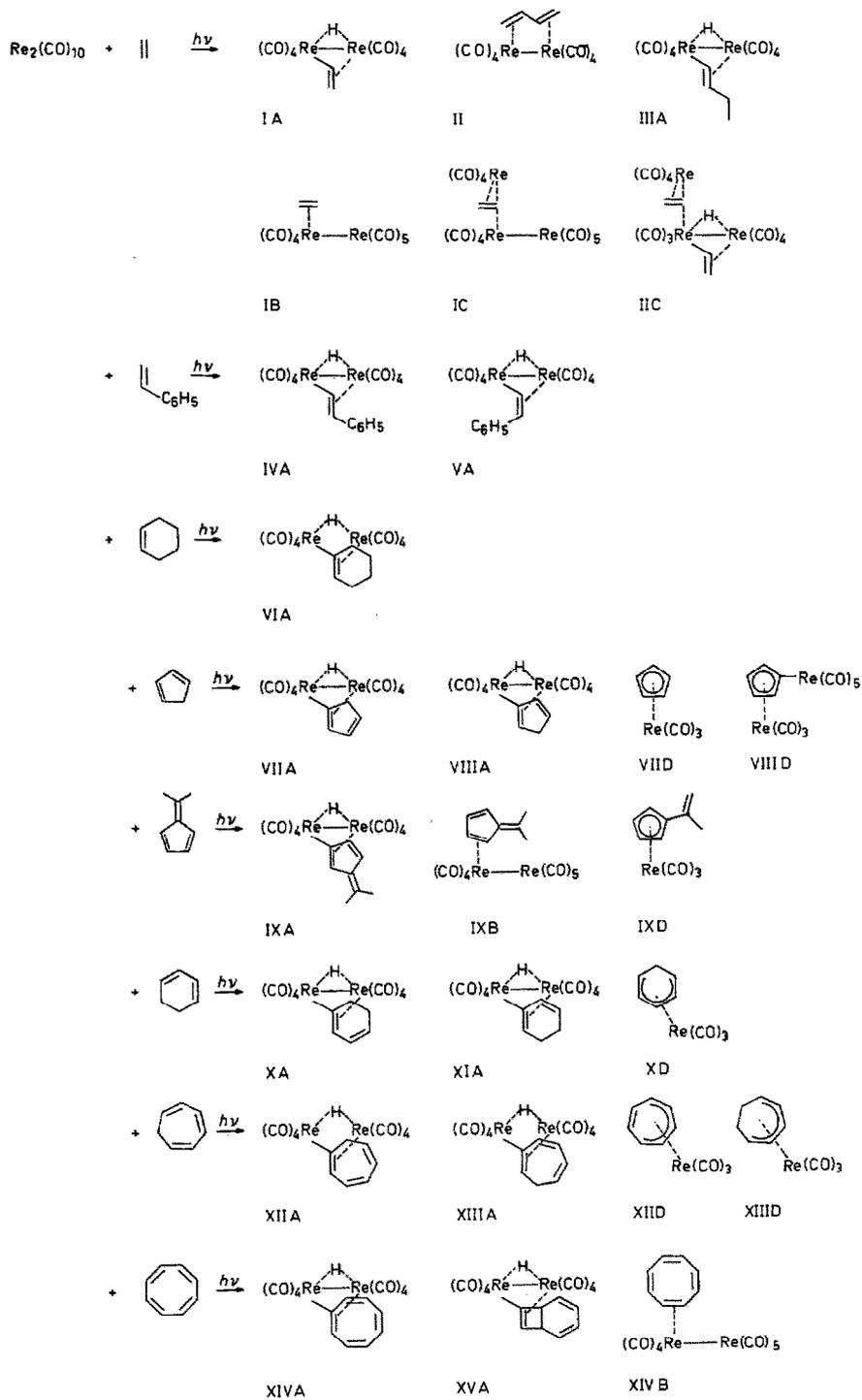
- (a) Octacarbonyl- $\mu$ -hydrido- $\mu$ -olefinyl-dirhenium-Komplexe (IA-XVA),
- (b) Enneacarbonyl- $\eta^2$ -olefin-dirhenium-Komplexe (IB, IXB, XIVB),
- (c) Tridecacarbonyl- $\mu$ -vinyl-trirhenium- und Undecacarbonyl-bis( $\mu$ -vinyl)- $\mu$ -hydrido-dirhenium-Komplexe (IC, IIC),
- (d) Tricarbonyl- $\eta^5$ -cyclooctatrienyl-rhenium (VIID-XD, XIID, XIID)

Die Bindungsverhältnisse des 1,3-Butadien-1-yl-Komplexes wurden bereits eingehend diskutiert [3] und sind für IA-XVA analog anzunehmen. Ein  $sp^2$ -C-Atom ist an eines der Rhenium-Atome  $\sigma$ -gebunden. Zum zweiten Rhenium-Atom wird eine  $\pi$ -Bindung ausgebildet. Von der Mehrzahl der Olefine werden konstitutionsisomere Olefinyl-Komplexe erhalten. So bilden 1,3-Cyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien und 1,3,5-Cycloheptatrien sowohl in 1- als auch in 2-Stellung die  $\sigma$ -Beziehung zu einem der beiden Rhenium-Atome aus. Besonders interessant ist das Verhalten des Cyclooctatetraens. Neben dem erwarteten Cyclooctatetraenyl-Komplex XIVA entsteht auch der valenzisomere Bicyclo[4.2.0]octatrienyl-Komplex XVA. XVA und XIVA stehen miteinander im thermischen Gleichgewicht (1/1). Die kürzlich beschriebenen Reaktionsprodukte von  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  und Cyclooctatetraen  $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$ ,  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$  und  $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)$  [5] konnten bei unseren Reaktionsbedingungen und Aufarbeitungsverfahren sämtlich nicht erhalten werden.

Für die Komplexe IA-XVA sind die um  $-14$  ppm erscheinenden Hydrido-Singulets im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besonders charakteristisch. Die Signale der Olefinyl-Brücken sind meist relativ einfach strukturiert (s. Experimentelles) und erlauben sichere Rückschlüsse auf die Konstitution. Die  $\pi$ -Bindung hat nicht die sonst typische Hochfeldverschiebung der Olefinsignale zur Folge.

Einfache Olefinkomplexe (IB, IXB, XIVB) konnten bislang nur mit den Olefinliganden Ethylen, 6,6-Dimethylfulven und Cyclooctatetraen erhalten werden. In diesen Fällen nimmt der Olefinligand eine der äquatorialen Positionen ein. Die Vermutung, dass auch die anderen Olefine vergleichbare Komplexe ergeben liegt nahe, doch scheint deren Stabilität für eine Isolierung nicht ausreichend zu sein.

In IC und IIC finden wir erstmals Vinyl-Brücken zwischen zwei Rhenium-Atomen, ohne dass diese von einer Hydrido-Brücke und einer Re-Re-Bindung begleitet



SCHEMA I

wären. IC lässt sich als Derivat von  $\text{Re}_3(\text{CO})_{14}\text{H}$  [6] auffassen. In IC ersetzt die Vinyl-Brücke als Dreielektronen-Ligand formal den Hydrido-Einelektronen-Ligand und ein Carbonyl. Im  $\text{Re}_2(\text{CO})_9$ -Rest von IC können analog wie in IA zwei CO-Liganden durch eine Hydrido- und eine Vinylbrücke ersetzt werden und es entsteht IIC. Dieses fällt als Gemisch von vier Diastereomeren an.

Mit Cyclopentadien resultieren zwei Nebenprodukte. Zum einen das schon länger bekannte Tricarbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-rhenium (VIID) [7] und ein Derivat dieser Verbindung mit einem  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -substituiertem  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Liganden (VIIID). Mit 6,6-Dimethylfulven entsteht das i-Propyliden-Derivat (IXD). Die Bildung von XIID und XIIID ist formal als Disproportionierung des eingesetzten Cycloheptatriens anzusehen, wobei die  $\eta^5$ -Cycloheptatrienyl- [8] und  $\eta^5$ -Cycloheptadienyl-tricarbonyl-rhenium-Komplexe resultieren. Mit 1,3-Cyclohexadien wäre nach dem gleichen Prinzip ein  $\eta^5$ -Cyclohexadienyl- und ein  $\eta^3$ -Cyclohexenyl-Komplex zu erwarten. In diesem Falle wird allerdings nur der erstgenannte (XD) isoliert.

Unsere Befunde lassen erwarten, dass im Prinzip jede ungesättigte Verbindung mit  $sp^2$ -Methylen- oder Methin-Gruppen mit  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  unter photochemischen Bedingungen zu Komplexen wie IA–XVA abreagieren sollte, deren Bildungstendenz offenbar besonders gross ist. Eine Vorhersage der Nebenprodukte ist mit dem augenblicklichen Stand unserer Erkenntnisse nicht möglich.

### Experimentelles \*

Alle Arbeiten werden in Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Bestrahlung erfolgte mit einer Hg-Tauchlampe in einer Apparatur aus Duranglas. Eine Lösung von 1.0 g (1.53 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  und ca. 150 mmol des Olefins werden bei 253 K in 700 ml n-Hexan so lange bestrahlt, bis das eingesetzte  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  fast vollständig verbraucht ist (Kontrolle des Reaktionsverlaufs anhand von IR-Spektren). Man entfernt das Solvens, nimmt den Rückstand in n-Hexan auf und trennt durch HPLC mit n-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemischen. Nach Entfernung des Lösungsmittels werden die Rückstände aus n-Hexan bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert.

Im folgenden sind die erhaltenen Produkte der verschiedenen Umsetzungen angegeben. Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ . Die  $^1\text{H-NMR}$ -chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zu TMS angegeben.

#### $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ + Ethylen

Octacarbonyl- $\mu$ -hydrido- $\mu$ -(1-2- $\eta$ -1- $\sigma$ -vinyl)-dirhenium (IA), blassgelbe Kristalle. Ausbeute 40.5%. (Gef.: C, 18.4; H, 0.72.  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8\text{Re}_2$  ber.: C, 18.29; H, 0.61%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -14.60(s, 1); 4.49(dd, 1); 6.28(dd, 1); 7.18(dd, 1) ppm.

$\mu$ -1-2:3-4- $\eta$ -(1,3-Butadien)-octacarbonyl-dirhenium (II), farblose Kristalle [3]. Ausbeute 10.1%.

$\mu$ -[1-2- $\eta$ -1- $\sigma$ -(1-Buten-1-yl)]-octacarbonyl- $\mu$ -hydrido-dirhenium (IIIa), gelbes Öl. Ausbeute 5.3%. (Gef.: C, 22.43; H, 1.36,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8\text{Re}_2$  ber.: C, 22.09; H, 1.24%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -14.39(s, 1); 1.14(t, 3); 2.31(dq, 2); 5.42(dt, 1); 6.60(d, 1) ppm.

\* Quecksilberdampfampe: TQ 718, Original Hanau Heraeus GmbH; IR: Perkin-Elmer 297; HPLC: Spectra Physics SP 8000 mit UV-Detektor SF 770 und Säule Knauer Si 100; 7  $\mu\text{m}$ ; 16 mm ID; NMR: Bruker WP 200.

Enneacarbonyl- $\eta$ -ethylen-dirhenium (IB), farblose Nadeln. Ausbeute 6.5%. (Gef.: C, 20.4; H, 0.73,  $C_{11}H_4O_9Re_2$  ber.: C, 20.25; H, 0.62%).  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  3.05(s) ppm.

Tridecacarbonyl- $\mu$ -[1-2- $\eta$ -1,1- $\sigma$ -vinyl]-trirhenium (IC), gelbe Kristalle. Ausbeute 8%. (Gef.: Mol. Gew. 949 (massenspektr.); C, 18.97; H, 0.32.  $C_{15}H_3O_{13}Re_3$  ber.: Mol. Gew. 949.78; C, 18.9; H, 0.3%).  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  4.03(dd, 1); 5.64(dd, 1); 8.55(dd, 1) ppm.

Undecacarbonyl- $\mu$ -hydrido- $\mu$ -[1-2- $\eta$ -1,1- $\sigma$ -vinyl]- $\mu$ -[1-2- $\eta$ -1- $\sigma$ -vinyl]-trirhenium (IIC), goldgelbe Kristalle. Ausbeute 2.7%. Isomergemisch.

#### $Re_2(CO)_{10}$ + Styrol

Octacarbonyl- $\mu$ -hydrido- $\mu$ -[1-2- $\eta$ -2- $\sigma$ -(*E*-styryl)]-dirhenium (IVA), blassgelbe Nadeln. Ausbeute 38.7%.  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  -14.04(s, 1); 6.30(d, 1); 7.47(m, 5); 7.59(d, 1) ppm.

Octacarbonyl- $\mu$ -hydrido- $\mu$ -[1-2- $\eta$ -2- $\sigma$ -(*Z*-styryl)]-dirhenium (VA), Blassgelbe Nadeln. Ausbeute 12.2%.  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  -13.83(s, 1); 7.02(d, 1); 7.45(m, 5), 8.78(d, 1) ppm.

#### $Re_2(CO)_{10}$ + Cyclohexen

Octacarbonyl- $\mu$ -[1-2- $\eta$ -1- $\sigma$ -(1-cyclohexen-1-yl)]- $\mu$ -hydrido-dirhenium(I) (VIA), blassgelbe Nadeln. Ausbeute 41.2%. (Gef.: C, 24.7; H, 1.48.  $C_{14}H_{10}O_8Re_2$  ber.: C, 24.78; H, 1.49%).  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  -13.72(s, 1); 1.67(m, 4); 2.52(m, 2); 3.45(m, 2); 5.63(m, 1) ppm.

#### $Re_2(CO)_{10}$ + 1,3-Cyclopentadien

Octacarbonyl- $\mu$ -[1-2- $\eta$ -1- $\sigma$ -(1,3-cyclopentadien-1-yl)]- $\mu$ -hydrido-dirhenium (VIIA), farblose Nadeln. Ausbeute 5%. (Gef.: C, 23.7; H, 1.1.  $C_{13}H_6O_8Re_2$  ber.: C, 23.6; H, 0.91%).  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  -13.79(s, 1); 3.97(m, 2); 6.15(m, 1); 6.71(m, 1); 6.79(m, 1) ppm.

Octacarbonyl- $\mu$ -[1-2- $\eta$ -2- $\sigma$ -(1,3-cyclopentadien-2-yl)]- $\mu$ -hydrido-dirhenium (VIIIA), farblose Nadeln. Ausbeute 42%. (Gef.: C, 23.6; H, 0.99.  $C_{13}H_6O_8Re_2$  ber.: C, 23.6; H, 0.91%).  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  -13.87(s, 1); 3.47(m, 2); 5.47(m, 1); 6.28(m, 1); 6.99(m, 1) ppm.

Tricarbonyl- $\eta$ -cyclopentadienyl-rhenium (VIID), farblose Kristalle. Ausbeute 9%. (Gef.: C, 28.8; H, 1.59.  $C_8H_5O_3Re$  ber.: C, 28.7; H, 1.50%).  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  5.41(s) ppm.

Octacarbonyl- $\mu$ -[1-5- $\eta$ -1- $\sigma$ -(cyclopentadienyliden)]-dirhenium (VIID), farblose, feinkristalline Substanz. Ausbeute 1.3%. (Gef.: Mol. Gew. 660 (massenspektr.).  $C_{13}H_4O_8Re_2$  ber.: Mol. Gew. 660.57).  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ )  $\delta$  5.32(m, 2); 5.40(m, 2) ppm.

#### $Re_2(CO)_{10}$ + 6,6-Dimethylfulven

Octacarbonyl- $\mu$ -[1-2- $\eta$ -2- $\sigma$ -(6,6-dimethylfulven-2-yl)]- $\mu$ -hydrido-dirhenium (IXA), gelbe, kugelige Kristalle. Ausbeute 7.4%. (Gef.: C, 27.4; H, 1.46.  $C_{16}H_{10}O_8Re_2$  ber.: C, 27.35; H, 1.43%).  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  -13.73(s, 1); 2.23(s, 3); 2.34(s, 3); 5.63(d, 1); 6.43(dd, 1); 6.96 (dd, 1) ppm.

Enneacarbonyl-1-2- $\eta$ -(6,6-dimethylfulven)-dirhenium (IXB), gelbe, kugelige Kristalle. Ausbeute 2%. (Gef.: C, 28.0; H, 1.41.  $C_{17}H_{10}O_9Re_2$  ber.: C, 27.95; H,

1.38%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  2.03(s, 3); 2.27(s, 3); 5.3(s, 1); 5.56(d, 1); 6.07(d, 1); 6.72(d, 1).

Tricarbonyl-*i*-propyliden-cyclopentadienyl-rhenium (IXD), feinkristallin, farblos [9]. Ausbeute 2.5%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.93(dd, 3); 4.96(m, 1); 5.29(m, 1); 5.35(t, 2); 5.58(t, 2) ppm.

*Re*<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> + 1,3-Cyclohexadien

Octacarbonyl- $\mu$ -[1-2- $\eta$ -1- $\sigma$ -(1,3-cyclohexadien-1-yl)]- $\mu$ -hydrido-dirhenium(I) (XA), blassgelbe Nadeln. Ausbeute 28.2%. (Gef.: C, 25.2; H, 1.35. C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Re<sub>2</sub> ber.: C, 24.85; H, 1.19%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -14.02(s, 1); 1.96(m, 2); 3.44(t, 2); 5.75(dd, 1); 5.85(dtt, 1); 6.19(dtt, 1) ppm.

Octacarbonyl- $\mu$ -[1-2- $\eta$ -2- $\sigma$ -(1,3-cyclohexadien-2-yl)]- $\mu$ -hydrido-dirhenium(I) (XIA), blassgelbe Nadeln. Ausbeute 30.3%. (Gef.: C, 25.1; H, 1.31. C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Re<sub>2</sub> ber.: C, 24.85; H, 1.19%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  = -13.90(s, 1); 2.05(dt, 2); 2.42(dt, 2); 5.26(s, 1); 5.62(dt, 1); 6.71(d, 1) ppm.

Tricarbonyl-1-5- $\eta$ -(2,4-cyclohexadien-1-yl)-rhenium(I) (XD), farblose Kristalle. Ausbeute 8.4%. (Gef.: C, 31.4; H, 2.11. C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Re ber.: C, 30.94; H, 2.02%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$  3.03(dt, 1); 3.47(ddt, 2); 3.98(d, 1); 5.27(m, 2); 6.14(tt, 1) ppm.

*Re*<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> + 1,3,5-Cycloheptatrien [9]

Octacarbonyl- $\mu$ -[1-2- $\eta$ -1- $\sigma$ -(1,3,5-cycloheptatrien-1-yl)]- $\mu$ -hydridodirhenium(I) (XIIA), gelbe Rauten. Ausbeute: 12.5%. (Gef.: C, 26.4; H, 1.26. C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Re<sub>2</sub> ber.: C, 26.16; H, 1.17%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  -13.85(s, 1); 3.23(d, 2); 5.53(d, 1); 5.94(dt, 1); 6.36(dd, 1); 6.69(s, 2) ppm.

Octacarbonyl- $\mu$ -[1-2- $\eta$ -2- $\sigma$ -(1,3,5-cycloheptatrien-2-yl)]- $\mu$ -hydrido-dirhenium(I) (XIIIA), blassgelbe Kristalle. Ausbeute: 31.3%. (Gef.: C, 26.3; H, 1.28. C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Re<sub>2</sub> ber.: C, 26.16; H, 1.17%).  $^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  -13.99(s, 1); 3.78(t, 2); 5.43(dt, 1); 5.89(dd, 1); 6.23(dd, 1); 7.32(d, 2) ppm.

Tricarbonyl-1-5- $\eta$ -(2, 4, 6-cycloheptatrien-1-yl)-rhenium(I) (XIID), farblose Kristalle. Ausbeute 12.7%. (Gef.: C, 32.9; H, 2.15. C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Re ber.: C, 33.24; H, 1.95%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta$  3.86(m, 2); 4.94(m, 2); 5.83(dd, 2); 7.09(tt, 1) ppm (233 K).

Tricarbonyl-1-5- $\eta$ -(2,4-cycloheptadien-1-yl)-rhenium(I) (XIIID), farblose Kristalle. Ausbeute 15.2%. (Gef.: C, 33.3; H, 2.49. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Re ber.: C, 33.05; H, 2.50%).  $^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  1.70(m, 4); 3.91(m, 2); 4.86(dd, 2); 5.04(tt, 1) ppm.

*Re*<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> + 1,3,5,7-Cyclooctatetraen

Octacarbonyl- $\mu$ -[1-2- $\eta$ -1- $\sigma$ -(1,3,5,7-cyclooctatetraen-1-yl)]- $\mu$ -hydrido-dirhenium (XIVA), blassgelbe Kristalle. Ausbeute 10.3%. (Gef.: C, 27.43; H, 1.15. C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Re<sub>2</sub> ber.: C, 27.82; H, 1.31%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  -13.9(s, 1); 5.30(d, 1); 5.39(s, 1); 6.03(d, 1); 6.07(s, 2); 6.36(dd, 1); 7.12(d, 1) ppm.

$\mu$ -[7-8- $\eta$ -7- $\sigma$ -(Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien-7-yl)]-octacarbonyl- $\mu$ -hydrido-dirhenium (XVA), blassgelbe Kristalle. Ausbeute 5.8%. (Gef.: C, 27.43; H, 1.15. C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Re<sub>2</sub> ber.: C, 27.78; H, 1.35%).  $^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  -14.09(s, 1); 3.04(t, 1); 3.26(t, 1); 5.29(m, 1); 5.31(d, 1); 5.63(m, 1); 5.73(m, 1); 5.78(m, 1) ppm.

Enneacarbonyl- $\eta^2$ -1,3,5,7-cyclooctatetraen-dirhenium (XIVB), farblose Nadeln. Ausbeute 4.6%. (Gef.: Mol. Gew. 728 (massenspektr.); C, 28.5; H, 1.29. C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>O<sub>9</sub>Re<sub>2</sub>

ber.: Mol. Gew. 728.65; C, 28.02; H, 1.11%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  4.49(s, 2); 5.88(d, 2); 6.01(s, 2); 6.72(d, 2) ppm.

### Dank

Für die Unterstützung unserer Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie zu sehr grossem Dank verpflichtet.

### Literatur

- 1 R.W. Wegman, R.J. Olsen, D.R. Gard, L.R. Faulkner und T.L. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 103 (1981) 6089;  
A. Poë, Transition Metal. Chem., 7 (1982) 65.
- 2 C.G. Kreiter und W. Lipps, Chem. Ber., 115 (1982) 973.
- 3 K.-H. Franzreb und C.G. Kreiter, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1058.
- 4 U. Schubert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5 E. Guggolz, F. Oberdorfer und M. Ziegler, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 1060.
- 6 W. Fellmann und H.D. Kaesz, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 2 (1966) 63.
- 7 M.L.H. Green und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., (1958) 4314.
- 8 T.H. Whitesides und R.A. Budnik, Inorg. Chem., 14 (1975) 664.
- 9 Nach R. Davis und I.A.O. Ojo, J. Organometal. Chem., 110 (1976) C39, liefert die photochemische Reaktion von  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  mit  $\text{C}_7\text{H}_8$   $\text{Re}_2(\text{CO})_7\text{C}_7\text{H}_8$  und ein untrennbares Gemisch aus  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-}1\text{-}2\text{:}5\text{-}6\text{-}\eta\text{-C}_7\text{H}_8)$  und  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_9$ .