

## ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEXE

### CXXVIII \*. NEUARTIGE CARBOETHOXY(SILYL)ALKYLIDEN- UND SILYLKETENYL-VERBRÜCKTE DIRHENIUM-KOMPLEXE ALS NEBENPRODUKTE EINER SILYLCARBEN-KOMPLEX-SYNTHESE

ERNST OTTO FISCHER \*, PAUL RUSTEMEYER, OLLI ORAMA, DIETMAR NEUGEBAUER und ULRICH SCHUBERT

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 24. November 1982)

#### Summary

The reaction of  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  with an excess of  $\text{LiSiPh}_3$  and subsequent alkylation by  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  yields not only a mono- and a di-carbene complex but also a dinuclear carbene complex, in which both rhenium atoms are bridged by a  $\mu$ -carboethoxy(silyl)alkylidene-ligand,  $(\text{CO})_4\text{Re}\{\mu\text{-C}(\text{SiPh}_3)\text{CO}(\text{OEt})\}\text{Re}(\text{CO})_3\text{-}[\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3]$  (**2**), and octacarbonyl[ $\mu$ -(triphenylsilyl)ketenyl]( $\mu$ -hydrido)dirhenium,  $(\text{CO})_8\{\mu\text{-C}[\text{SiPh}_3]\text{CO}\}(\mu\text{-H})\text{Re}_2$  (**4**). Reaction conditions, spectroscopic data as well as X-ray structures of **2** and **4** are reported.

#### Zusammenfassung

Bei der Reaktion von  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  mit überschüssigem  $\text{LiSiPh}_3$  und anschließender Alkylierung mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  entstehen nicht nur ein Mono- und ein Dicarben-Komplex, sondern auch ein zweikerniger Carben-Komplex, in dem die beiden Rheniumatome durch einen  $\mu$ -Carboethoxy(silyl)alkyliden-Liganden verbrückt sind,  $(\text{CO})_4\text{Re}\{\mu\text{-C}(\text{SiPh}_3)\text{CO}(\text{OEt})\}\text{Re}(\text{CO})_3[\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3]$  (**2**) und Octacarbonyl( $\mu$ -(triphenylsilyl)ketenyl)( $\mu$ -hydrido)dirhenium  $(\text{CO})_8\{\mu\text{-C}[\text{SiPh}_3]\text{CO}\}(\mu\text{-H})\text{Re}_2$  (**4**). Darstellungsbedingungen, spektroskopische Eigenschaften und Röntgenstrukturanalysen der Komplexe **2** und **4** werden beschrieben.

---

#### Einleitung

Wird Dirheniumdecarbonyl mit Triphenylsilyllithium im Mol-Verhältnis 1/1 umgesetzt und anschliessend alkyliert, so entstehen equatoriale Nonacarbonyl[tri-

\* CXXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.



wiederholtes Umkristallisieren voneinander getrennt werden.

2. Eine mittlere orange Zone mit  $eq\text{-}(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  (**3**) [2].

3. Eine blassgelbe, schnell wandernde Zone mit  $(\text{CO})_8[\mu\text{-C}(\text{CO})\text{SiPh}_3](\mu\text{-H})\text{Re}_2$  (**4**). In diesem Komplex **4** werden zwei  $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Einheiten über eine Silylketenyl- und eine Hydridobrücke verbunden. Ähnliche Brückenketenyl-Komplexe wie  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_6[\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{CO}]\text{Mn}_2$  [6] oder  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2\text{Mn}[\mu\text{-C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}](\text{CO})_4\text{Re}$  [7] waren bislang nur aus kationischen Carbin-Komplexen zugänglich.

Die diamagnetische Verbindung **2** bildet dunkelrote, luftempfindliche und thermolabile Kristalle, in deren Gitter pro Molekül **2** ein Molekül Aceton mit eingebaut ist. In Pentan oder Hexan ist **2** nur mässig, in Ether, THF oder Dichlormethan gut löslich; in Lösung sollte **2** zur Vermeidung thermischer Zersetzung unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  gehandhabt werden. Der diamagnetische Keten-Komplex **4** kristallisiert aus Ether in farblosen, raumtemperaturstabilen Kristallen, die pro zwei Komplexmoleküle ein Molekül Ether im Gitter enthalten. In Pentan ist **4** schlecht, in Ether und Dichlormethan jedoch gut löslich.

### Spektroskopische Untersuchungen

Aus den spektroskopischen Daten der Verbindungen **2** und **4** (Tabelle 1 und 2) liessen sich zunächst nur Strukturfragmente folgern; die vollständigen Molekülstrukturen ergaben sich durch die Röntgenstrukturanalysen.

*IR-Spektren.* Die Komplexe **2** und **4** zeigen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich ihrer IR-Spektren den für Hepta- bzw. Oktacarbonylstrukturen zu erwartenden Bandenreichtum. Obwohl **4** sehr symmetrisch gebaut ist, zeigen sich im Vergleich zum sehr unsymmetrischen Komplex **2** kaum Unterschiede in der  $\nu(\text{CO})$ -Bandenzahl. Dieses Beispiel demonstriert deutlich, wie schwierig aus dem IR-Spektrum eines mehrkernigen Carbonylkomplexes ein Schluss auf den Gerüstaufbau ist.

*$^1\text{H-NMR}$ -Spektren.* Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** zeigt für die Phenylprotonen ein Multiplett; zusätzlich finden sich für die beiden Ethoxygruppen je ein Quartett und ein Triplett. Die Resonanzen der Ethoxygruppe am endständigen Carben-Liganden, der in **2** nahezu axial an das  $\text{Re}_2$ -Gerüst gebunden ist, erscheinen bei deutlich höherem Feld. Diese Zuordnung ergibt sich aus dem Vergleich der Verschiebungen der Signale dieser Ethoxy-Gruppe mit denen von **1** oder mit

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON  $(\text{CO})_4\text{Re}[\mu\text{-C}(\text{SiPh}_3)\overline{\text{C}(\text{OEt})}\text{Re}(\text{CO})_3[\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3]]$  (**2**)

IR	$\nu(\text{CO})$ in Hexan (1-mm-Küvette): 2091m, 2030w, 2000vs, 1975s, 1957vs, 1927w $\text{cm}^{-1}$
$^1\text{H-NMR}$	chem. Versch. rel. Aceton- $d_6$ 2.10 ppm 7.8–7.4(M,30), 5.16(Q,2), 3.70(Q,2), 1.71(T,3), 1.13(T,3)
$^{13}\text{C-NMR}$	chem. Versch. rel. $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 54.16 ppm, $T - 20^\circ\text{C}$ 367.10 ( $\text{C}_{\text{carben}}$ ) 211.17, 199.63, 196.71, 193.79, 192.32, 190.54, 189.40, 182.47 ( $\text{C}_{\text{CO}}/\text{C}_{\text{methyliden}}$ ) 137.74, 136.77, 132.71, 130.58, 128.65 ( $\text{C}_{\text{SiPh}_3}$ ) 85.32, 62.05 ( $\text{C}_{\text{OCH}_2}$ ) 14.29, 15.01 ( $\text{C}_{\text{CH}_3}$ )

TABELLE 2

SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON  $(\text{CO})_8(\mu\text{-C}[\text{SiPh}_3])\text{CO}(\mu\text{-H})\text{Re}_2\cdot\text{OEt}_2$  (4)

IR	$\nu(\text{CO})$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 2112w, 2090m, 2036s, 1995vs, 1960vs $\text{cm}^{-1}$ in Pentan: 2112w, 2088m, 2039vs, 2000vs, 1970vs $\text{cm}^{-1}$
$^1\text{H-NMR}$	chem. Versch. rel. $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 5.3 ppm: 7.76–7.43(M,15) 3.41(Q2) 1.09(T,3) – 13.5(S,1)
$^{13}\text{C-NMR}$	chem. Versch. rel. $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 54.16 ppm, $T + 10^\circ\text{C}$ 184.85, 181.76 ( $\text{C}_{\text{CO}}$ ) 155.13, 137.09, 135.15, 131.25, 128.97 ( $\text{C}_{\text{SiPh}_3}$ ) 66.43 ( $\text{C}_{\text{OCH}_3}$ ) 15.75 ( $\text{C}_{\text{CH}_3}$ )

$ax\text{-}(\text{CO})_9\text{Re}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  [2]. So sollte am Brückenmethyliden-Kohlenstoffatom eine höhere Elektronendichte als am Carben-Kohlenstoffatom zu erwarten sein.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4 enthält neben dem Multiplett für die Phenylprotonen ein Triplett und ein Quartett für den mit ins Gitter eingebauten Ether sowie bei – 13.5 ppm ein Singulett, das einem Hydrid-Brückenatom zugeordnet wird.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren. Das Signalmuster des  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums von 2 steht mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse in Einklang. Die Resonanz des  $\text{C}_{\text{Carben}}$  bei 367.10 ppm stimmt gut mit dem Wert für das axiale  $\text{C}_{\text{Carben}}$  in 1 (370.35 ppm) überein. Entsprechend der Aussage des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums, wonach beim  $\mu$ -Methyliden-Kohlenstoff eine geringere Elektronendichte zu erwarten ist, fällt dieses Signal in den Bereich der CO-Resonanzen (acht Signale, davon sieben für CO).

*Röntgenstrukturanalysen.* Um Aufschluss über den Molekülbau zu erhalten wurde ein Kristall von 2 (ungefähre Grösse:  $0.3 \times 0.3 \times 0.25$  mm) und von 4 ( $0.35 \times 0.3 \times 0.3$  mm) röntgenographisch untersucht. Die Bestimmung der Zellkonstanten und die Intensitätsmessung erfolgten auf einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.069$  pm, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -scan,  $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ ). Die Lösung beider Strukturen erfolgte mit dem Strukturlösungssystem Syntex-XTL. Für die Verbindung 2 wurden direkte Methoden (MULTAN), für 4 die Schweratommethode angewandt, um die Metallatome zu lokalisieren. Anschliessende Differenz-Fouriersynthesen ergaben dann die vollständigen Atomlagen der Strukturen, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert wurden. Bei 2 wurden die Lagen der Wasserstoffatome idealisiert berechnet und blieben unverfeinert, bei 4 wurden keine Wasserstoffatomlagen berechnet.

Beide Verbindungen haben in ihrem Kristallgitter fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle (bei 2 Aceton, bei 4 Äther), die sich jedoch nicht exakt lokalisieren und verfeinern liessen. Tabelle 3 enthält weitere Angaben zur Strukturlösung; Tabellen 4a und 4b sind die Lage- und Temperaturparameter, Tabellen 5 und 6 die wichtigsten Abstände und Winkel der untersuchten Verbindungen zu entnehmen. Die Figuren 1 und 2 zeigen jeweils eine Ansicht der Moleküle.

Die Röntgenstrukturanalyse von 2 zeigt, dass aus dem equatorialen Carben-

(Fortsetzung s.S. 13)

TABELLE 3

## DIE WICHTIGSTEN KRISTALL- UND STRUKTURDATEN VON 2 UND 4

	2	4
Summenformel	$C_{30}H_{40}O_{10}Re_2Si_2 \cdot x(C_2H_6O)$	$C_{28}H_{16}O_9Re_2Si \cdot x(C_2H_5)_2O$
Mol. Masse	1287.6	934.0
Raumgruppe	$P2_1/c, Z = 4$	$P2_1/c, Z = 4$
Zellkonstanten		
$a, b, c$ (pm)	1617.3(6), 2112.8(5), 1743.5(6)	1014.2(4), 2024.0(10), 1511.1(5)
$\beta$ (Grad)	116.19(2)	102.65(3)
$V$ (pm <sup>3</sup> )	$5346.0 \times 10^6$	$3026.6 \times 10^6$
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1.60	2.05
Lin.Abs.Koeff.(cm <sup>-1</sup> )	48.9	85.5
Abs.Korr.	empirisch	empirisch
Temperatur (°C)	250 K	293 K
unabhängige Reflexe	7238	4749
Strukturfaktoren	5180 mit $F_0 \geq 3.92 \sigma(F_0)$	2749 mit $F_0 \geq 4.5 \sigma(F_0)$
R-Faktoren	$R_1 = 0.081^a, R_2 = 0.078; c = 0.0^b$	$R_1 = 0.091^a, R_2 = 0.084; c = 0.01^b$

$$^a R_1 = (\sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|). \quad ^b R_2 = [(\sum w(|F_0| - |F_c|)^2) / \sum w|F_0|^2]^{1/2} \text{ mit } w = (\sigma^2_F + (c^*F)^2)^{-1}.$$

TABELLE 4a

DIE LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON 2<sup>a</sup>

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$
Re(1)	0.92685(6)	0.24192(3)	0.15900(5)	
Re(2)	1.03197(6)	0.20946(4)	0.06360(5)	
Si(1)	1.1431(4)	0.3365(2)	0.1988(4)	
Si(2)	0.7019(4)	0.3006(2)	0.1030(4)	
C(11)	0.756(1)	0.370(1)	0.172(1)	3.1(4)
C(12)	0.762(1)	0.367(1)	0.256(1)	2.8(4)
C(13)	0.800(1)	0.416(1)	0.313(1)	3.4(4)
C(14)	0.829(1)	0.470(1)	0.287(1)	5.4(6)
C(15)	0.820(1)	0.475(1)	0.206(1)	5.6(6)
C(16)	0.778(2)	0.424(1)	0.148(2)	6.0(7)
C(21)	0.671(1)	0.312(1)	-0.014(1)	3.8(5)
C(22)	0.634(1)	0.366(1)	-0.056(1)	5.6(6)
C(23)	0.612(2)	0.370(1)	-0.149(2)	6.8(8)
C(24)	0.618(2)	0.318(1)	-0.184(2)	6.4(7)
C(25)	0.645(2)	0.264(1)	-0.150(2)	6.6(7)
C(26)	0.673(2)	0.261(1)	-0.060(2)	7.0(7)
C(31)	0.593(1)	0.276(1)	0.111(1)	3.3(4)
C(32)	0.545(1)	0.318(1)	0.140(1)	4.0(5)
C(33)	0.460(1)	0.299(1)	0.134(1)	5.2(6)
C(34)	0.427(1)	0.246(1)	0.106(1)	5.4(6)
C(35)	0.468(1)	0.202(1)	0.078(1)	4.8(5)
C(36)	0.555(1)	0.222(1)	0.078(1)	4.2(5)
C(41)	1.232(1)	0.278(1)	0.270(1)	2.6(4)
C(42)	1.310(1)	0.267(1)	0.258(1)	3.0(4)
C(43)	1.379(1)	0.227(1)	0.316(1)	5.1(6)
C(44)	1.370(1)	0.200(1)	0.382(1)	4.5(5)
C(45)	1.294(1)	0.210(1)	0.393(1)	3.1(4)

TABELLE 4a (fortgesetzt)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$
C(46)	1.224(1)	0.250(1)	0.337(1)	3.2(4)
C(51)	1.191(1)	0.379(1)	0.131(1)	2.2(4)
C(52)	1.268(1)	0.416(1)	0.175(1)	3.2(4)
C(53)	1.313(1)	0.449(1)	0.132(1)	3.8(5)
C(54)	1.274(1)	0.444(1)	0.042(1)	3.5(4)
C(55)	1.198(1)	0.410(1)	0.000(1)	3.4(4)
C(56)	1.152(1)	0.375(1)	0.041(1)	2.9(4)
C(61)	1.133(1)	0.399(1)	0.272(1)	3.4(4)
C(62)	1.066(1)	0.445(1)	0.241(1)	4.5(5)
C(63)	1.061(1)	0.491(1)	0.305(1)	5.0(6)
C(64)	1.119(2)	0.486(1)	0.384(1)	5.1(6)
C(65)	1.186(2)	0.442(1)	0.417(2)	7.1(7)
C(66)	1.194(1)	0.398(1)	0.362(1)	4.1(5)
C(1)	0.990(1)	0.184(1)	0.245(1)	4.0(5)
C(2)	0.882(1)	0.174(1)	0.073(1)	2.1(4)
C(3)	0.960(1)	0.303(1)	0.256(1)	4.1(5)
O(11)	1.025(1)	0.143(1)	0.295(1)	3.6(3)
O(12)	0.832(1)	0.134(1)	0.025(1)	3.8(3)
O(13)	0.983(1)	0.330(1)	0.318(1)	4.0(3)
C(4)	1.123(1)	0.165(1)	0.166(1)	3.3(5)
C(5)	1.126(1)	0.222(1)	0.034(1)	4.0(5)
C(6)	1.014(1)	0.124(1)	0.018(1)	4.1(5)
C(7)	0.940(1)	0.243(1)	-0.040(1)	3.4(4)
O(14)	1.173(1)	0.132(1)	0.218(1)	5.3(4)
O(15)	1.183(1)	0.227(1)	0.008(1)	4.3(3)
O(16)	0.995(1)	0.076(1)	-0.014(1)	4.4(3)
O(17)	0.888(1)	0.266(1)	-0.110(1)	3.9(3)
C(71)	0.802(1)	0.235(1)	0.147(1)	1.7(3)
C(72)	0.800(1)	0.125(1)	0.200(1)	3.8(5)
C(73)	0.723(1)	0.080(1)	0.188(1)	4.6(5)
O(71)	0.750(1)	0.187(1)	0.161(1)	2.9(3)
C(111)	1.028(1)	0.299(1)	0.132(1)	1.5(3)
O(112)	0.873(1)	0.321(1)	0.065(1)	2.6(2)
C(112)	0.954(1)	0.336(1)	0.078(1)	1.8(3)
O(111)	0.965(1)	0.389(1)	0.039(1)	2.9(2)
C(113)	0.879(1)	0.421(1)	-0.022(1)	3.7(5)
C(114)	0.905(1)	0.453(1)	-0.086(1)	4.3(5)
CaC(1)	0.537(9)	0.483(7)	0.385(9)	17.4(51)
CaC(2)	0.475(4)	0.426(3)	0.414(4)	7.3(16)
CaC(3)	0.617(6)	0.427(4)	0.440(6)	8.5(25)
CaC(4)	0.532(8)	0.405(6)	0.378(8)	12.4(40)
CaC(5)	0.600(7)	0.532(5)	0.252(7)	11.1(29)
CaC(6)	0.640(4)	0.569(3)	0.308(4)	7.4(17)
CaC(7)	0.544(4)	0.478(2)	0.232(3)	5.5(13)
CaC(8)	0.585(5)	0.526(3)	0.175(5)	7.7(19)
H(113)	0.819	0.389	-0.049	5.0
H(114)	0.853	0.457	0.012	5.0
H(121)	0.844	0.477	-0.134	5.0
H(122)	0.921	0.417	-0.118	5.0
H(123)	0.955	0.485	-0.057	5.0
H(12)	0.738	0.327	0.274	5.0
H(13)	0.808	0.411	0.378	5.0

TABELLE 4a (fortgesetzt)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$
H(14)	0.859	0.507	0.332	5.0
H(15)	0.840	0.519	0.186	5.0
H(16)	0.768	0.432	0.087	5.0
H(22)	0.636	0.407	-0.024	5.0
H(23)	0.580	0.416	-0.181	5.0
H(24)	0.593	0.321	-0.255	5.0
H(25)	0.660	0.224	-0.185	5.0
H(26)	0.686	0.217	-0.029	5.0
H(32)	0.578	0.365	0.163	5.0
H(33)	0.419	0.331	0.154	5.0
H(34)	0.366	0.230	0.107	5.0
H(35)	0.440	0.155	0.052	5.0
H(36)	0.590	0.190	0.054	5.0
H(42)	1.310	0.285	0.203	5.0
H(43)	1.443	0.223	0.313	5.0
H(44)	1.425	0.167	0.424	5.0
H(45)	1.281	0.188	0.442	5.0
H(46)	1.169	0.261	0.349	5.0
H(52)	1.295	0.421	0.244	5.0
H(53)	1.371	0.479	0.170	5.0
H(54)	1.310	0.466	0.007	5.0
H(55)	1.159	0.413	-0.069	5.0
H(56)	1.104	0.343	0.004	5.0
H(62)	1.016	0.443	0.176	5.0
H(63)	1.008	0.527	0.288	5.0
H(64)	1.128	0.522	0.432	5.0
H(65)	1.231	0.443	0.484	5.0
H(66)	1.247	0.362	0.392	5.0
H(721)	0.840	0.108	0.171	5.0
H(722)	0.843	0.129	0.267	5.0
H(731)	0.746	0.035	0.209	5.0
H(732)	0.679	0.076	0.118	5.0
H(733)	0.682	0.098	0.214	5.0

Atom	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Re(1)	2.65(4)	2.11(4)	2.51(4)	0.06(3)	1.56(3)	0.26(3)
Re(2)	2.88(4)	2.22(4)	2.50(4)	0.09(3)	1.52(3)	-0.12(3)
Si(1)	3.4(3)	2.2(2)	2.8(3)	0.0(2)	2.0(2)	0.3(2)
Si(2)	2.8(3)	2.6(2)	3.0(3)	0.0(2)	1.4(2)	0.3(2)

Kohlenstoffatom in **1** ein  $sp^3$ -hybridisiertes, symmetrisches Brückenatom zwischen den beiden Rheniumatomen in **2** geworden ist. Ausserdem hat sich formal eine CO-Gruppe zwischen das Brücken-Kohlenstoffatom und die Alkoxy-Gruppe eingeschoben, so dass beide Komplexe dieselbe Bruttozusammensetzung haben. Diese insertierte Carbonyl-Gruppe ist über das Sauerstoffatom O(112) an das Rheniumatom Re(1) gebunden; das zugehörige Kohlenstoffatom C(112) ist planar koordiniert. Als Folge der Einführung des Brückenliganden sind die jeweils vier equatorialen Liganden an den Rheniumatomen nahezu parallel zueinander

(Fortsetzung s.S. 16)

TABELLE 4b  
DIE LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON 4<sup>a</sup>

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i>
Re(1)	0.4000(14)	0.20160(7)	-0.22757(8)	
Re(2)	0.35209(15)	0.07980(8)	-0.34760(10)	
Si	0.0621(8)	0.2024(5)	-0.3874(5)	
C(11)	0.537(4)	0.238(2)	-0.284(2)	4.8(9)
O(11)	0.617(2)	0.264(1)	-0.320(1)	6.2(7)
C(12)	0.350(3)	0.275(1)	-0.207(2)	4.7(9)
O(12)	0.322(2)	0.337(1)	-0.178(1)	5.1(6)
C(13)	0.277(3)	0.161(1)	-0.155(2)	3.8(8)
O(13)	0.219(2)	0.140(1)	-0.104(1)	5.6(6)
C(14)	0.529(3)	0.201(2)	-0.115(2)	4.5(8)
O(14)	0.613(2)	0.194(1)	-0.050(1)	5.9(6)
C(21)	0.225(3)	0.048(1)	-0.277(2)	4.2(8)
O(21)	0.168(3)	0.022(1)	-0.230(1)	7.3(8)
C(22)	0.232(7)	0.031(3)	-0.443(4)	12.5(22)
O(22)	0.189(4)	0.005(2)	-0.512(2)	11.2(12)
C(23)	0.459(3)	0.008(1)	-0.316(2)	2.9(7)
O(23)	0.515(3)	-0.040(1)	-0.287(1)	6.9(7)
C(24)	0.489(4)	0.103(2)	-0.413(3)	6.7(12)
O(24)	0.555(3)	0.110(1)	-0.464(2)	8.3(9)
C(31)	0.252(2)	0.179(1)	-0.365(1)	2.0(6)
C(32)	0.300(3)	0.211(1)	-0.423(2)	3.0(7)
O(32)	0.353(2)	0.236(1)	-0.476(1)	3.9(5)
C(41)	0.038(2)	0.295(1)	-0.393(1)	1.7(5)
C(42)	0.142(3)	0.339(1)	-0.388(2)	3.3(7)
C(43)	0.115(3)	0.408(1)	-0.396(2)	4.1(8)
C(44)	-0.018(3)	0.431(1)	-0.405(2)	3.1(7)
C(45)	-0.125(3)	0.387(1)	-0.410(2)	3.4(7)
C(46)	-0.087(3)	0.321(1)	-0.403(2)	2.5(6)
C(51)	-0.025(3)	0.170(1)	-0.501(2)	2.8(7)
C(52)	0.042(3)	0.148(1)	-0.572(2)	3.1(7)
C(53)	-0.031(3)	0.125(1)	-0.657(2)	3.4(7)
C(54)	-0.166(3)	0.128(1)	-0.676(2)	3.9(8)
C(55)	-0.239(3)	0.150(1)	-0.615(2)	3.1(7)
C(56)	-0.166(3)	0.169(1)	-0.522(2)	2.7(7)
C(61)	-0.025(3)	0.164(1)	-0.300(2)	2.8(7)
C(62)	-0.016(3)	0.199(1)	-0.223(2)	3.4(7)
C(63)	-0.112(4)	0.169(2)	-0.165(2)	6.0(11)
C(64)	-0.164(4)	0.113(2)	-0.176(2)	5.2(10)
C(65)	-0.151(3)	0.080(2)	-0.250(2)	4.3(8)
C(66)	-0.073(3)	0.105(1)	-0.320(2)	2.6(7)
C(71)	0.466(5)	-0.004(2)	0.059(3)	8.3(13)
C(72)	0.492(4)	0.060(2)	0.065(2)	6.3(11)

Atom	<i>B</i> <sub>11</sub>	<i>B</i> <sub>22</sub>	<i>B</i> <sub>33</sub>	<i>B</i> <sub>12</sub>	<i>B</i> <sub>13</sub>	<i>B</i> <sub>23</sub>
Re(1)	2.25(6)	4.21(8)	1.53(5)	-0.45(7)	0.32(4)	-0.26(6)
Re(2)	2.81(7)	3.76(8)	3.00(7)	0.42(7)	0.46(5)	-0.70(6)
Si	1.5(3)	3.9(5)	1.8(3)	-0.6(4)	0.6(3)	-0.0(4)

<sup>a</sup> Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch

$$T = \exp\left(-\frac{1}{4}(h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 b^{*2} B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})\right); B_{ij} \text{ in } 10^4 \text{ pm}^2.$$



TABELLE 5

## DIE WICHTIGSTEN ABSTÄNDE (IN PM) UND WINKEL (IN GRAD) VON 2

Re(1)–C(71)	194.9(21)		
Re(1)–Re(2)	293.7(1)	Re(1)–C(112)	257.6(20)
Re(1)–C(1)	186.3(26)	C(1)–O(11)	116.7(30)
Re(1)–C(2)	197.4(20)	C(2)–O(12)	120.8(26)
Re(1)–C(3)	200.3(26)	C(3)–O(13)	112.7(31)
Re(2)–C(4)	197.6(26)	C(4)–O(14)	115.8(31)
Re(2)–C(5)	182.6(28)	C(5)–O(15)	119.7(34)
Re(2)–C(6)	194.0(25)	C(6)–O(16)	112.8(30)
Re(2)–C(7)	189.9(24)	C(7)–O(17)	123.0(29)
Re(1)–C(111)	224.0(20)	Re(2)–C(111)	224.9(18)
Re(1)–O(112)	221.7(13)	Re(1)–C(71)	194.9(21)
O(112)–C(112)	126.4(28)	C(111)–C(112)	139.7(27)
C(112)–O(111)	137.2(24)	C(111)–Si(1)	187.9(20)
C(71)–Si(2)	200.6(20)	C(71)–O(71)	139.4(24)
Si(1)–C(61)	188.6(24)	Si(2)–C(11)	186.2(23)
Si(1)–C(51)	189.0(23)	Si(2)–C(21)	189.6(26)
Si(1)–C(41)	188.9(22)	Si(2)–C(31)	189.1(28)
C(3)–Re(1)–C(71)	90.6(10)	C(5)–Re(2)–C(7)	94.1(11)
O(112)–Re(1)–C(71)	85.9(7)	C(5)–Re(2)–C(111)	104.8(9)
C(1)–Re(1)–C(71)	102.3(10)	C(5)–Re(2)–C(4)	87.0(11)
C(2)–Re(1)–C(71)	81.3(8)	C(5)–Re(2)–C(6)	90.5(11)
C(3)–Re(1)–O(112)	90.6(9)	C(111)–Re(2)–C(7)	89.9(9)
C(3)–Re(1)–C(2)	169.4(10)	C(111)–Re(2)–C(6)	164.2(9)
C(3)–Re(1)–C(1)	84.1(11)	C(111)–Re(2)–C(4)	95.4(9)
O(112)–Re(1)–C(2)	95.6(7)	C(7)–Re(2)–C(6)	92.7(11)
O(112)–Re(1)–C(1)	170.3(9)	C(7)–Re(2)–C(4)	174.2(11)
C(2)–Re(1)–C(1)	90.9(11)	C(6)–Re(2)–C(4)	81.6(11)
Re(2)–Re(1)–O(112)	84.1(4)	Re(1)–Re(2)–C(111)	49.0(5)
Re(2)–Re(1)–C(2)	60.7(6)	Re(1)–Re(2)–C(4)	88.8(8)
Re(2)–Re(1)–C(1)	92.9(8)	Re(1)–Re(2)–C(6)	115.3(8)
Re(2)–Re(1)–C(3)	128.8(8)	Re(1)–Re(2)–C(5)	152.9(8)
Re(1)–C(111)–Re(2)	81.7(6)	Re(1)–Re(2)–C(7)	92.7(7)
Re(1)–C(111)–C(112)	87.0(12)	O(112)–C(112)–C(111)	119.4(18)
Re(1)–C(111)–Si(1)	135.7(10)	C(111)–C(112)–O(111)	122.1(18)
C(112)–C(111)–Si(1)	119.8(14)	O(112)–C(112)–O(111)	118.5(18)
C(112)–C(111)–Re(2)	109.5(13)	Re(1)–C(71)–Si(2)	127.6(10)
Si(1)–C(111)–Re(2)	115.7(9)	Re(1)–C(71)–O(71)	134.9(14)
		Si(2)–C(71)–O(71)	97.4(12)

## Normalenwinkel:

Ebene Si(2)–O(71)–Re(1)/Ebene C(2)–C(3)–Re(1)–C(71)–Re(2) 69.1°

Ebene C(71)–Re(2)–O(112)–Re(1)/Ebene C(7)–Re(2)–Re(1)–C(4)–C(5) 39.9°

Ebene Re(1)–C(111)–Re(2)/Ebene Re(1)–C(111)–C(112) 69.7°

Ebene Re(1)–C(111)–C(112)/Ebene Re(1)–C(112)–O(112) 4.7°

Abweichung von C(71) aus Ebene Re(1)–Si(2)–O(71) 2.7 pm

Abweichung von C(112) aus Ebene O(112)–C(111)–O(111) 0.0 pm

Ebene O(112)–C(111)–O(111)/Ebene Re(1)–C(111)–Re(2) 69.6°

Ebene O(112)–C(111)–O(111)/Ebene Si(2)–Re(1)–O(71) 17.6°

Ebene O(112)–C(112)–C(111)/Ebene Re(1)–C(71)–C(1) 14.4°

TABELLE 6

DIE WICHTIGSTEN ABSTÄNDE (IN PM) UND WINKEL (IN GRAD) VON 4

Re(1)–Re(2)	303.6(2)	C(31)–C(32)	127.8(5)
Re(1)–C(31)	233.0(3)	C(32)–O(32)	117.5(4)
Re(2)–C(31)	223.1(3)	C(31)–Si	194.0(3)
C(11)–Re(1)–C(14)	88.9(17)	C(21)–Re(2)–C(22)	81.6(24)
C(11)–Re(1)–C(12)	91.3(18)	C(21)–Re(2)–C(23)	91.2(16)
C(11)–Re(1)–C(13)	172.5(16)	C(21)–Re(2)–C(24)	173.7(18)
C(11)–Re(1)–C(31)	94.0(14)	C(21)–Re(2)–C(31)	91.3(14)
C(11)–Re(1)–Re(2)	94.7(12)	C(21)–Re(2)–Re(1)	88.9(11)
C(12)–Re(1)–C(14)	91.4(18)	C(22)–Re(2)–C(23)	91.8(24)
C(12)–Re(1)–C(13)	90.4(17)	C(22)–Re(2)–C(24)	98.4(26)
C(12)–Re(1)–C(31)	100.6(15)	C(22)–Re(2)–C(31)	99.6(23)
C(12)–Re(1)–Re(2)	147.2(14)	C(22)–Re(2)–Re(1)	147.9(22)
C(13)–Re(1)–C(14)	83.8(16)	C(23)–Re(2)–C(24)	82.5(18)
C(13)–Re(1)–C(31)	92.9(13)	C(23)–Re(2)–C(31)	168.5(13)
C(13)–Re(1)–Re(2)	87.8(11)	C(23)–Re(2)–Re(1)	119.2(11)
C(31)–Re(1)–Re(2)	46.9(7)	C(31)–Re(2)–Re(1)	49.7(8)
C(14)–Re(1)–C(31)	167.6(14)	C(24)–Re(2)–C(31)	94.9(16)
C(14)–Re(1)–Re(2)	120.9(12)	C(24)–Re(2)–Re(1)	94.3(14)
Re(1)–C(31)–Re(2)	83.4(10)		
Re(1)–C(31)–C(32)	103.7(23)		
Re(1)–C(31)–Si	121.8(14)		
Re(2)–C(31)–C(32)	108.3(23)		
Re(2)–C(31)–Si	130.8(15)		
Si–C(31)–C(32)	105.3(24)		
C(31)–C(32)–O(32)	173.2(36)		

angeordnet. Am Re(1) werden die Liganden infolge der Koordinationszahl sieben etwas zusammengedrängt, am Re(2) sind sie verzerrt oktaedrisch gebunden.

Der Re–Re-Abstand von 293.7 pm ist deutlich kürzer als in den bisher untersuchten Dirhenium-Mono- und -Di-carben-Komplexen [4]. Die Bindungslänge Metallatom-Carbenkohlenstoffatom (Re(1)–C(71)) von 195 pm liegt für den axialen Carben-Liganden zwischen den bisher beobachteten Werten für equatoriale und axiale Carbenliganden in Dirhenium-Komplexen (equatorial: 208 pm, axial: 185 pm [4]). Der Carbenkohlenstoff ist planar koordiniert (Abweichung aus der Ebene Re(1)–Si(2)–O(71) 3 pm) und der Winkel Re–C(Carben)–O(71) entspricht mit 134.9° den für eine *trans*-Anordnung von O-Ethyl- und Triphenyl-silylgruppe relativ zur C(Carben)–O-Bindung gemessenen Werten [4]. Die Röntgenstrukturanalyse von 4 zeigt trotz der zu 2 sehr ähnlichen Alkylden-Verbrückung der beiden Rheniumatome einen auf 303.6(2) pm verlängerten Re–Re-Abstand.

Das Brückenkohlenstoffatom C(31) weist mit 233.0(3) pm und 223.1(3) pm zu den Metallatomen Re(1) und Re(2) im Rahmen der Standardabweichungen gleich grosse Abstände auf. Ähnlich wie in  $(C_5H_5)(CO)_2Mn[C(C_6H_5)CO]Re(CO)_4$  [7] ist die Tetraedergeometrie am Kohlenstoffatom C(31) stark verzerrt. Das Fragment C(31)–C(32)–O(32) entspricht in seinen Bindungsabständen und in seiner Linearität analogen untersuchten Komplexen [6,7].

Die Lage des verbrückenden Wasserstoffatoms konnte röntgenographisch nicht festgestellt werden. Die Koordination der beiden Rheniumatome entspricht jedoch



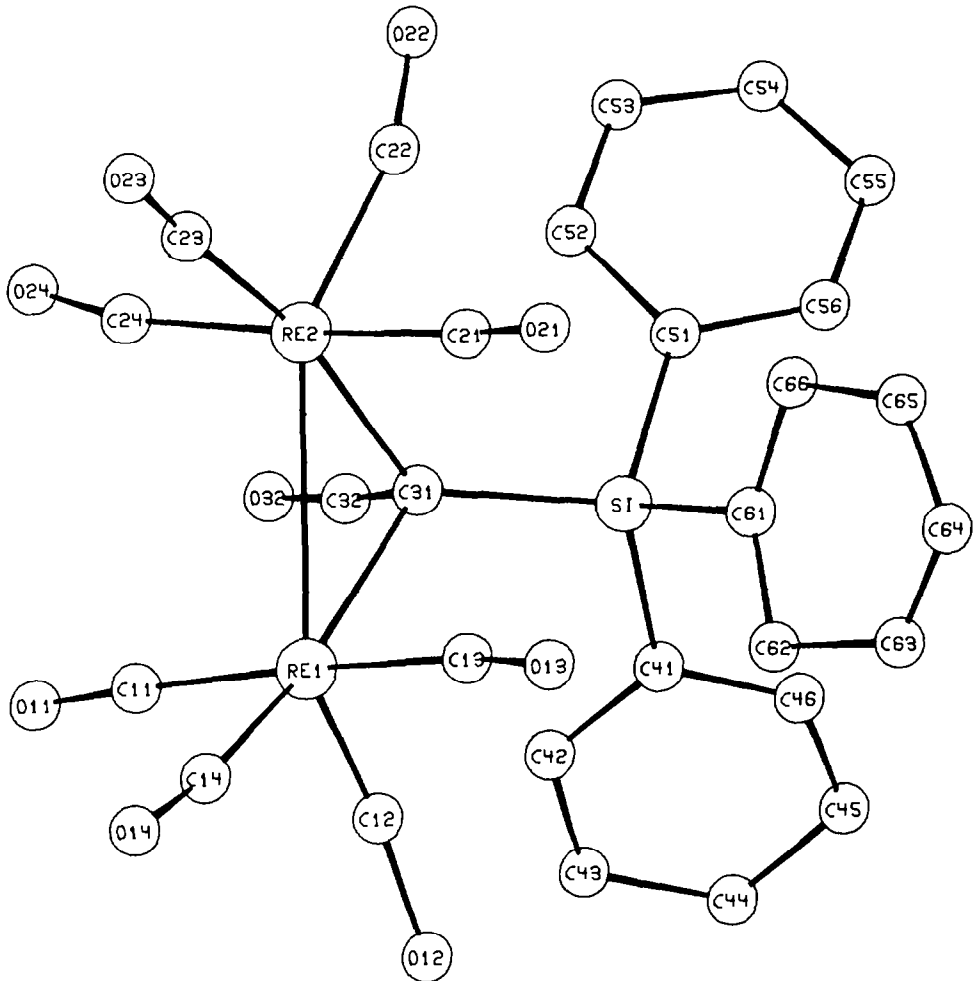


Fig. 2. Der Molekülbau von 4.

tigten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel wurde bei Raumtemperatur im Hochvakuum vom Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillaren in  $N_2$ -Atmosphäre ermittelt.

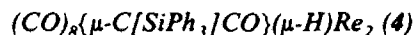
Eine Lösung von 40 g (150 mmol) Triphenylsilyllithium in 200 ml THF wird unter Rühren auf  $-78^\circ C$  abgekühlt und tropfenweise mit 20 g (30 mmol) in 100 ml THF gelöstem Dirheniumdecarbonyl versetzt. Die sich rasch dunkelrot verfärbende Lösung wird zunächst drei Stunden bei  $-70^\circ C$  und dann weitere zehn Stunden bei  $-30^\circ C$  gerührt und anschliessend am Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Zur Ethylierung wird der rotbraune, sirupöse Rückstand in 300 ml Ether und 200 ml Wasser geschüttelt und solange mit festem Triethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt, bis die gefärbten Komplexe völlig in der etherischen Phase gelöst sind. Diese wird nun über eine mit frisch geglühtem Natriumsulfat beschickte, kühlbare D3-Fritte filtriert. Nachdem der Ether im Vakuum abgedampft worden ist, ex-

trahiert man den öligen Rückstand viermal mit je 500 ml Pentan, vereinigt die Extrakte und gibt sie auf eine auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlte Kieselgelsäule ( $\varnothing = 4\text{ cm}$ ,  $l = 60\text{ cm}$ ) auf. Nach etwa zweitägiger Elution mit Pentan trennt sich das Produktgemisch in drei Zonen: eine langsam wandernde dunkelrote Zone mit **1** und **2**, eine etwas schneller laufende, orange Zone mit **3** und eine blassgelbe Frontzone mit **4**. Die einzelnen Zonen werden zusammen mit dem Kieselgel aus der Chromatographiesäule in D3-Fritten überführt und mit Dichlormethan extrahiert.



Das Eluat der obersten, dunkelroten Zone wird eingeengt, in Aceton/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan 1/1/5 gelöst, äusserst langsam auf  $-60^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und so zur Kristallisation gebracht. **1** bildet hierbei dunkelrote Kristallfächer und **2** hiervon deutlich unterscheidbare dunkelrote kugelige Kristallaggregate, die mit Hilfe einer Pinzette ausgelesen werden. Schmp.:  $109^{\circ}\text{C}$ ; Ausbeute: ca. 0.8 g (0.4% bez. auf  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ). Gef.: C, 49.45; H, 3.57; Si, 4.00.  $\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{O}_{11}\text{Si}_2\text{Re}_2$  (incl. Aceton). Ber.: C, 49.91; H, 3.57; Si, 4.32%. Mol.-Masse 1299.47.



Das Eluat der untersten, blassgelben Zone wird eingedampft und mehrmals aus Ether umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp.:  $86^{\circ}\text{C}$ ; Ausbeute: ca. 2.5 g (10% bez. auf  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ). Gef.: C, 38.14; H, 2.12; Si, 3.00; Re, 39.10;  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{O}_9\text{SiRe}_2 \cdot 1/2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Ber.: C, 38.58; H, 2.27; Si, 3.01; Re, 39.8%. Mol.-Masse 896.84 (MS: 896 bez. auf  $^{187}\text{Re}$ ).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sowie der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Literatur

- 1 H. Fischer, E.O. Fischer, R. Cai und D. Himmelreich, Chem. Ber., im Druck.
- 2 E.O. Fischer und P. Rustemeyer, J. Organometal. Chem., 225 (1982) 265.
- 3 E.O. Fischer und P. Rustemeyer, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 627.
- 4 U. Schubert, K. Ackermann und P. Rustemeyer, J. Organometal. Chem., 231 (1982) 323.
- 5 P. Rustemeyer, E.O. Fischer, K. Ackermann und U. Schubert, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1279.
- 6 J. Martin-Gil, J.A.K. Howard, R. Navarro und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1979) 1168.
- 7 O. Orama, U. Schubert, F.R. Kreissl und E.O. Fischer, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 82.
- 8 E.O. Fischer, G. Huttner, T.L. Lindner, A. Frank und F.R. Kreissl, Angew. Chem., 88 (1978) 228; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15 (1976) 231.