

PHOTOCHEMISCH INDUZIERTE OXIDATIVE ADDITION VON ALDEHYDEN AN DEKACARBONYLDIRHENIUM(0)

CORNELIUS G. KREITER*, KARL-HEINZ FRANZREB und WILLIAM S. SHELDRIK

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

(Eingegangen den 12. März 1984)

Summary

Decacarbonyl-dirhenium(0) (I) reacts photochemically with acetaldehyde or propionaldehyde (II, III) to give predominantly tetradecacarbonyl- μ -hydridotrirhenium (VI). In addition, μ -acyloctacarbonyl- μ -hydridodirhenium complexes (IV, V) are obtained in oxidative addition reactions with simultaneous loss of two CO ligands. Complexes IV and V were characterized by their elemental analyses, IR, ^1H NMR, and ^{13}C NMR spectra. Furthermore, the molecular structure of IV was determined by X-ray structure analysis. IV shows approximate C_s -symmetry. Two $\text{Re}(\text{CO})_4$ groups are connected via the C and O atoms of the carbonyl function of an acetyl bridge, and from the steric arrangement of the $\text{Re}(\text{CO})_4$ moieties and NMR spectroscopic evidence, a hydrido bridge has to be assumed between the Re atoms, which rules out a Re–Re bond. The two coordination octahedrons are joined by the hydrido bridge. The connection of two further edges by the acetyl bridge causes an eclipsed arrangement of the CO ligands in IV.

Zusammenfassung

Dekacarbonyl-dirhenium(0) (I) reagiert photochemisch mit Acet- oder Propionaldehyd (II, III) bevorzugt zu Tetradekacarbonyl- μ -hydrido-trirhenium (VI). Zusätzlich werden μ -Acyl-octacarbonyl- μ -hydrido-dirhenium-Komplexe (IV, V) in einer oxidativen Additions-Reaktion bei gleichzeitigem Verlust zweier CO-Liganden erhalten. Elementaranalysen, IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren beweisen die Konstitution der Komplexe. Weiterhin wurde die Molekülstruktur von IV durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestimmt. IV zeigt angenähert C_s -Symmetrie. Zwei $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Gruppen sind über die C- und O-Atome der Carbonyl-Funktion einer Acetyl-Brücke verbunden. Zusätzlich ist wegen der sterischen Anordnung der $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Einheiten und NMR-spektroskopischer Befunde eine Hydrido-Brücke zwischen den Re-Atomen anzunehmen, die eine Re-Re-Bindung ausschliesst. Die Hydrido-Brücke bildet eine gemeinsame Ecke der beiden Koordinations-Oktäeder.

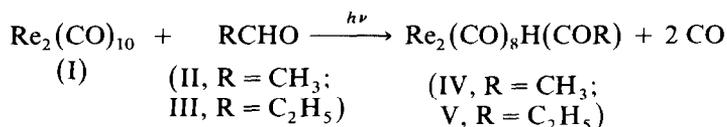
Die Verknüpfung zweier weiterer Ecken durch die Acetyl-Brücke bedingt eine ekliptische Anordnung der CO-Liganden in IV.

Einführung

Offenkettige und cyclische Olefine mit ein bis vier Doppelbindungen bilden mit Dekacarbonyldirhenium (I) bei UV-Bestrahlung Octacarbonyl- μ -hydrido- μ - η^1 - η^2 -olefinyl-dirhenium-Komplexe [1–3]. Bei photochemischer Anregung vermag offenbar I sp^2 -Methin- oder -Methylen-Gruppen unter Spaltung einer C–H-Bindung anzugreifen. Die Frage lag nun nahe, ob ein solcher Angriff auch bei Aldehyden, die in der Carbonyl-Funktion eine sp^2 -Methin-Gruppe enthalten, erfolgen kann.

Präparative Ergebnisse

Die UV-Bestrahlung einer n-Hexan-Lösung von I in einer Duranapparatur in Gegenwart von Acetaldehyd (II) oder Propionaldehyd (III) ergibt als Hauptprodukt das bereits bekannte $Re_3(CO)_{14}H$ (VI) [4]. Daneben werden jedoch Komplexe erhalten, deren Zusammensetzung die Abspaltung zweier CO-Liganden und die Addition von II bzw. III an das $Re_2(CO)_8$ -Fragment beweist.



Die Komplexe IV und V werden nach HPL-chromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemisches und Umkristallisation in Form farbloser Nadeln erhalten.

Spektroskopische Ergebnisse

IR-Spektren

Die IR-Spektren von IV und V (s. experimenteller Teil) zeigen im CO-Streckungsbereich 5 bzw. 6 Banden. Die komplizierten Intensitätsverhältnisse lassen einen eindeutigen Schluss auf die Konstitution der Rhenium-Carbonyl-Gruppierung nicht zu. Beide Komplexe zeigen eine deutliche Bande bei ca. 1500 cm^{-1} , die einer Acyl-Schwingung zugeordnet werden kann.

¹H-NMR-Spektren

Das ¹H-NMR-Spektrum von IV besteht aus zwei Singulets bei $\delta -14.01$ und 2.61 ppm mit den relativen Intensitäten 1/3. Im Falle von V beobachtet man drei einfache Signale: ein Singulett bei $\delta -14.02$, ein Triplett bei 0.93 und ein Quartett bei 2.81 ppm mit den Intensitäten 1/3/2. Die Kopplungskonstante beträgt 7.4 Hz .

¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 1) ergänzen die spärlichen Informationen der ¹H-NMR-Spektren. IV zeigt bei $\delta 286.53\text{ ppm}$ ein Carbonyl-, bei 55.21 ein Methylsignal. V weist darüber hinaus ein Methylensignal auf. Beide Komplexe liefern je 6 Carbonyl-Ligand-Signale, von denen vier einfache und zwei doppelte Intensität besitzen.

Molekülstruktur von $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{H}(\text{COCH}_3)$ (IV)

Komplex IV (Fig. 1, Tab. 2–4) besitzt im Kristallgitter angenähert C_s -Symmetrie. Die beiden $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Einheiten sind über einen Acetyl-Liganden verbrückt, so dass die beiden Re-Atome und die Carbonyl-Brücke ein Trapez bilden. Die Bindungslängen $\text{Re}(1)\text{--O}(5)$ 220.4(6) pm und $\text{Re}(2)\text{--C}(5)$ 211.5(10) pm sind etwas voneinander verschieden und zeigen eine stärkere Wechselwirkung zwischen $\text{Re}(2)$ und $\text{C}(5)$ als zwischen $\text{Re}(1)$ und $\text{O}(5)$ an. Der Abstand $\text{O}(5)\text{--C}(5)$ 125.4(9) pm entspricht ziemlich genau einer C–O Doppelbindung. Mit 320.8(1) pm ist die Entfernung zwischen den beiden Re-Atomen deutlich länger als eine Re–Re-Einfachbindung [5], schliesst aber Metall–Metall-Wechselwirkungen keineswegs aus.

Beide Re-Atome sind, sieht man von geringfügigen Verzerrungen der Koordinationssphären ab, quadratisch pyramidal von je vier CO-Liganden sowie von

(Fortsetzung s.S. 76)

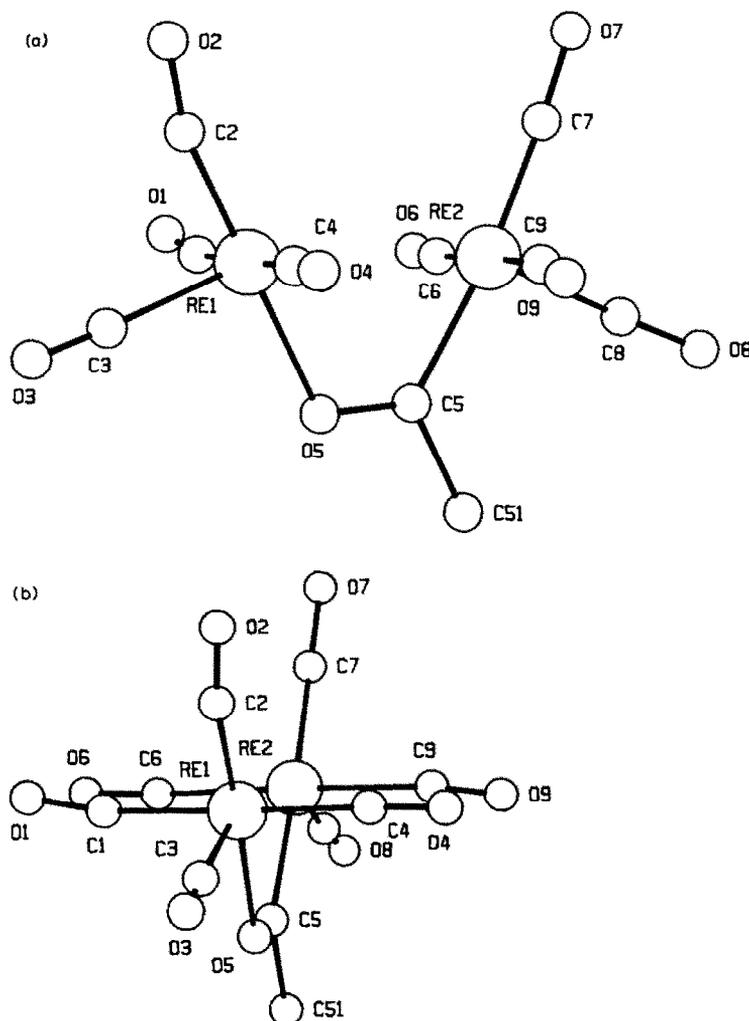


Fig. 1. Molekülstruktur von μ -Acetyl-octacarbonyl- μ -hydrido-dirhenium(IV), perspektivische Ansicht: (a) auf die $\text{Re}(1)\text{--O}(5)\text{--C}(5)\text{--Re}(2)$ -Ebene, (b) entlang der $\text{Re}(1)\text{--O}(5)\text{--C}(5)\text{--Re}(2)$ -Ebene.

TABELLE 1

¹³C-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON μ -ACETYL-OCTACARBONYL- μ -HYDRIDO-DIRHENIUM (IV) UND OCTACARBONYL- μ -HYDRIDO- μ -PROPIONYL-DIRHENIUM (V) (δ ppm rel. TMS in Benzol-*d*₆)

Komplex	COR	COR	CO	CO
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{H}(\text{COCH}_3)$ (IV)	286.53	55.21	187.34	186.88
			187.02	186.37
				184.91
				184.18
$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{H}(\text{COC}_2\text{H}_5)$ (V)	288.12	60.50 8.40	186.85	186.18
			186.40	185.74
				184.48
				183.58

TABELLE 2

LAGEPARAMETER DER NICHTWASSERSTOFFATOME VON μ -ACETYL-OCTACARBONYL- μ -HYDRIDO-DIRHENIUM (IV)

Re(1)	0.0292(1)	0.13560(5)	0.03657(8)
Re(2)	0.2548(1)	0.10312(6)	0.35620(9)
O(1)	-0.335(2)	0.1836(9)	0.133(2)
O(2)	-0.228(3)	0.032(1)	-0.102(2)
O(3)	-0.096(3)	0.213(1)	-0.234(2)
O(4)	0.369(3)	0.078(1)	-0.077(2)
O(5)	0.223(2)	0.2049(7)	0.156(1)
O(6)	-0.086(2)	0.162(1)	0.465(2)
O(7)	-0.157(3)	0.0253(9)	0.577(2)
O(8)	-0.469(3)	0.124(1)	-0.348(2)
O(9)	0.606(2)	0.052(1)	0.253(2)
C(1)	-0.193(3)	0.171(1)	0.102(2)
C(2)	-0.145(4)	0.078(1)	-0.061(2)
C(3)	-0.055(4)	0.188(1)	-0.136(2)
C(4)	0.245(4)	0.098(1)	-0.034(2)
C(5)	0.295(3)	0.189(1)	0.282(2)
C(6)	0.033(4)	0.143(1)	0.424(2)
C(7)	0.198(4)	0.026(1)	0.402(2)
C(8)	0.426(4)	0.118(1)	0.543(2)
C(9)	0.484(4)	0.065(1)	0.290(2)
C(51)	0.436(4)	0.238(1)	0.365(2)

TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE INTERATOMARE ENTFERNUNGEN IN pm VON μ -ACETYL-OCTACARBONYL- μ -HYDRIDO-DIRHENIUM (IV)

Re(1)-Re(2)	320.8(1)	O(5)-C(5)	125.4(9)
Re(1)-C(1)	200.9(13)	C(5)-C(51)	156.4(15)
Re(1)-C(2)	187.2(14)	C(1)-O(1)	114.9(12)
Re(1)-C(3)	201.7(13)	C(2)-O(2)	120.5(15)
Re(1)-C(4)	200.9(12)	C(3)-O(3)	108.4(13)
Re(1)-O(5)	220.4(6)	C(4)-O(4)	115.9(14)
Re(2)-C(5)	211.5(10)	C(6)-O(6)	109.9(13)
Re(2)-C(6)	206.1(13)	C(7)-O(7)	121.4(14)
Re(2)-C(7)	186.8(14)	C(8)-O(8)	113.7(12)
Re(2)-C(8)	194.3(12)	C(9)-O(9)	106.1(13)
Re(2)-C(9)	207.5(14)		

TABELLE 4

AUSGEWÄHLTE BINDUNGS-, TORSIONS- UND DIEDERWINKEL, WINKEL ZWISCHEN GERADEN UND EBENEN IN GRAD VON IV

C(1)–Re(1)–C(2)	88.3(5)	C(6)–Re(2)–C(5)	83.6(4)
C(1)–Re(1)–C(3)	86.9(5)	C(6)–Re(2)–C(7)	96.0(5)
C(1)–Re(1)–C(4)	177.9(4)	C(6)–Re(2)–C(8)	88.1(5)
C(1)–Re(1)–O(5)	88.8(4)	C(6)–Re(2)–C(9)	178.1(5)
C(1)–Re(1)–Re(2)	90.8(3)	C(6)–Re(2)–Re(1)	89.1(3)
C(2)–Re(1)–C(3)	88.1(5)	C(7)–Re(2)–C(5)	173.5(4)
C(2)–Re(1)–C(4)	89.6(5)	C(7)–Re(2)–C(8)	93.1(5)
C(2)–Re(1)–O(5)	177.0(4)	C(7)–Re(2)–C(9)	85.7(6)
C(2)–Re(1)–Re(2)	115.8(3)	C(7)–Re(2)–Re(1)	111.3(3)
C(3)–Re(1)–C(4)	92.6(5)	C(8)–Re(2)–C(5)	93.4(5)
C(3)–Re(1)–O(5)	92.2(4)	C(8)–Re(2)–C(9)	90.8(5)
C(3)–Re(1)–Re(2)	155.9(3)	C(8)–Re(2)–Re(1)	155.6(3)
C(4)–Re(1)–O(5)	93.3(4)	C(9)–Re(2)–C(5)	94.8(5)
C(4)–Re(1)–Re(2)	90.5(3)	C(9)–Re(2)–Re(1)	91.2(3)
O(5)–Re(1)–Re(2)	63.7(3)	C(5)–Re(2)–Re(1)	62.2(3)
Re(1)–O(5)–C(5)	111.3(6)	Re(1)–C(1)–O(1)	170.(1)
Re(2)–C(5)–O(5)	122.4(7)	Re(1)–C(2)–O(2)	165.(1)
Re(2)–C(5)–C(51)	126.2(7)	Re(1)–C(3)–O(3)	175.(1)
O(5)–C(5)–C(51)	110.8(9)	Re(1)–C(4)–O(4)	178.(1)
		Re(2)–C(6)–O(6)	176.(1)
		Re(2)–C(7)–O(7)	176.(1)
		Re(2)–C(8)–O(8)	177.(1)
		Re(2)–C(9)–O(9)	173.(1)

Torsionswinkel

Re(1)–O(5)–C(5)–Re(2)	6.4
C(1)–Re(1)–Re(2)–C(6)	2.4
C(2)–Re(1)–Re(2)–C(7)	5.0
C(3)–Re(1)–Re(2)–C(8)	1.7
C(4)–Re(1)–Re(2)–C(9)	1.1

Ebene 1	Abweichung (pm)	Ebene 2	Abweichung (pm)	Ebene 3	Abweichung (pm)
Re(1)	0.0	Re(2)	3.7	Re(1)	2.4
C(1)	–0.8	C(5)	–7.1	C(2)	–8.8
C(2)	0.9	C(6)	5.7	C(3)	–0.7
C(4)	–0.8	C(7)	–7.9	O(5)	4.5
O(5)	0.7	C(9)	5.6	C(5)	–4.8
				Re(2)	–0.1
				C(7)	2.4
				C(8)	–3.6
				O(2)	–2.1
				O(3)	5.5
				C(51)	0.2
				O(7)	6.4
				O(8)	–1.3

Diederwinkel zwischen den Ebenen

1 und 2	51.0
1 und 3	92.1
2 und 3	89.7

Gerade	Ebene	Gerade	Ebene		
Re(1)–C(3)	1	86.4	Re(1)–Re(2)	2	65.1
Re(2)–C(8)	2	88.4	C(1)–C(4)	3	86.5
Re(1)–Re(2)	1	63.9	C(6)–C(9)	3	85.6

O(5) bzw. C(5) umgeben. Die Basisflächen der beiden Pyramiden sind gegeneinander geneigt, ihre Normalen bilden einen Winkel von 129.1° und schliessen mit der Re(1)–Re(2)-Verbindungsline Winkel von 26.1 und 24.9° ein. Die basalen Liganden der beiden Re-Atome sind ekliptisch zueinander angeordnet (Fig. 1).

Auffällig sind die deutlich verkürzten Re–C-Abstände der CO-Liganden in *trans*-Stellung zu O(5) und C(5).

Diskussion

Die Komplexe IV und V sind neben $\text{Re}_3(\text{CO})_{14}\text{H}$ (VI) die einzigen Produkte bei der photochemischen Umsetzung von I mit den Aldehyden II und III. Die Elementaranalysen belegen die Zusammensetzungen $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{COCH}_3)\text{H}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{COC}_2\text{H}_5)\text{H}$. Die NMR-Spektren zeigen Methyl- und Ethylsignale, sowie ein Signal im Bereich von Re–H–Re-Brücken. Da die acht CO-Liganden vier einfache und zwei Signale doppelter Intensität ergeben, ist für IV und V in Lösung C_s -Symmetrie zu folgern, wenn die Alkylreste unberücksichtigt bleiben. Daraus ergibt sich zwangsläufig, dass vier der CO-Liganden sowie der Acyl- und der Hydrido-Ligand in der Spiegelebene der Moleküle liegen und die übrigen CO-Liganden paarweise symmetrie-äquivalent angeordnet sind. Im Gegensatz zu den verwandten Rhenium-Komplexen mit Olefinyl-Brücken [1–3] zeigen IV und V keine temperaturabhängigen NMR-Spektren, woraus auf einen starren Aufbau geschlossen werden muss.

Der Ersatz zweier Carbonyle in I durch den Acyl- und den Hydrido-Liganden ergibt nur dann für beide Re-Atome die effektive Elektronenzahl des nächsthöheren Edelgases Radon, wenn der Acyl-Ligand als Drei-, und der Hydrido-Ligand als Ein-Elektronen-Donator fungieren. Dies ist für den Acyl-Liganden nur dann gegeben, wenn dieser eine σ -Bindung vom Carbonyl-Kohlenstoff zu einem Re-Atom ausbildet und zusätzlich über ein Elektronenpaar der Carbonyl-Funktion koordinativ gebunden ist.

Die Molekülstruktur von IV zeigt, dass der Acetyl-Ligand als Brücke zwischen den beiden Re-Atomen fungiert. Die Orientierung der drei Bindungen des Acyl-Kohlenstoffs zum Molekülrest lässt sich nur mit einer Koordination des Acyl-Sauerstoffs über ein freies Elektronenpaar an Re(1) vereinbaren. Eine ebenfalls denkbare π -Wechselwirkung, wie sie in den verwandten Olefinyl-Komplexen [1–3] gegeben ist, scheidet für die CO-Doppelbindung daher mit Sicherheit aus. Hierdurch wird auch die starre Koordinations-Sphäre verständlich.

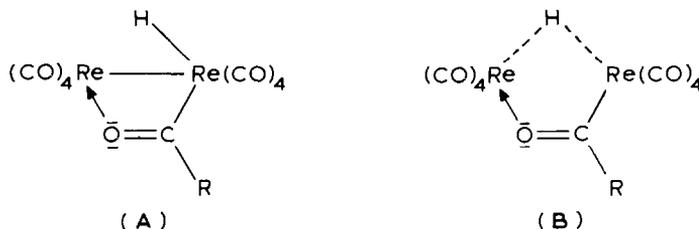
Bei Übergangsmetall-Acyl-Komplexen kann vom Metall mitunter eine Rückbindung zum Acyl-Kohlenstoff ausgebildet werden, wodurch dieser den Charakter eines koordinierten Carben-Kohlenstoffs erhält. Eine solche Wechselwirkung führt zu einer Bindungsverkürzung der Metall–Kohlenstoff- und einer Verlängerung der Kohlenstoff–Sauerstoff-Bindung.

Aus der Molekülstruktur von IV ist ersichtlich, dass die Re(2)–C(5)-Bindung der Acetyl-Brücke mit $211.5(10)$ pm im Bereich von Re–C-Einfach-Bindungen liegt [6]. Auch der Abstand C(5)–O(5) entspricht dem einer C–O-Doppelbindung in Aldehyden oder Ketonen (123 ± 1 ppm [7]). Damit kann eine merkliche Rückbindung von Re(2) zu C(5) mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Da die Position des Hydrido-Liganden röntgenographisch nicht ermittelt werden

konnte, müssen zwei unterschiedliche Bindungsbeschreibungen für IV und V diskutiert werden:

(1) Nimmt man eine Metall–Metall-Einfachbindung zwischen den Re-Atomen an, so ergibt die Elektronenbilanz, dass beiden Re-Atomen je zwei Elektronen durch den Acyl- und den Hydrido-Liganden zur Verfügung gestellt werden müssen. Dies erfolgt durch die koordinative Bindung des Acyl-Sauerstoffes über ein freies Elektronenpaar an Re(1) und durch die Ausbildung von zwei σ -Bindungen vom hydridischen Wasserstoff und dem Acyl-Kohlenstoff zu Re(2). Damit wäre eine Hydrido-Brücke unvereinbar. Re(1) wäre sechsfach, Re(2) siebenfach koordiniert (A).



(2) Nimmt man dagegen eine Wasserstoff-Brücke zwischen den Re-Atomen an, so schliesst dies eine Re(1)–Re(2)-Bindung aus. Die Verknüpfung der beiden Re-Atome würde in diesem Fall durch die beiden Brücken-Liganden erfolgen. Beide Re-Atome besäßen die Koordinationszahl sechs (B).

Für die Alternative B als Bindungsbeschreibung von IV und V sprechen drei experimentelle Befunde:

(1) Die ¹H-NMR-chemische Verschiebung der Hydrido-Liganden liegt in einem Bereich, der für Re–H–Re-Brücken typisch ist.

(2) Die ¹³C-NMR-Signale der CO-Liganden sind jeweils nur wenig gegeneinander verschoben (Tab. 1) und zeigen dadurch sehr ähnliche Elektronendichten und gleiche Koordinationsverhältnisse an den beiden Re-Atomen an.

(3) Die Molekülstruktur von IV enthält idealisiert zwei quadratisch pyramidal koordinierte Re-Atome. Eine Ergänzung der Koordinationssphären unter Berücksichtigung einer Re–H–Re-Brücke erfordert Metall- σ -Orbitale, die senkrecht von den Basisflächen der Koordination-Pyramiden in den Raum zwischen den beiden Re-Atomen hineinragen. Der Winkel von 129,1°, den die Normalen der beiden Basisflächen miteinander bilden, entspricht dem, den die Metall- σ -Orbitale bilden. Eine Kombination der beiden Metall- σ -Orbitale mit dem 1s-Orbital des Hydrido-Liganden zu einer 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung ist plausibel.

Eine solche Überlegung erlaubt naturgemäss keine genaue Lokalisierung des Brücken-H-Atoms. Die Annahme, dass es sich in der Nähe des Überlappungsbereichs der Metall- σ -Orbitale befindet, erscheint uns jedoch als zulässig.

Prüft man die Möglichkeit, die Koordinationssphären von Re(1) und Re(2) der Alternative A anzupassen, so ergeben sich weniger zufriedenstellende Bindungsverhältnisse. Ein terminaler Hydrido-Ligand sollte in *trans*-Stellung zu C(8) gebunden sein. Die Bindung von Re(2) zu Re(1) würde mit C(5), C(7), C(8) und H in einer Ebene liegen, d.h. die Liganden-Anordnung um Re(2) wäre als pentagonal bipyramidal aufzufassen. Da jedoch die Bindungen von Re(2) zu C(5), C(6), C(7), C(8) und C(9) Winkel nahe 90 bzw. 180° miteinander bilden, schliessen wir A aus.

Die Struktur von IV kann somit als aus zwei eckenverknüpften Oktaedern mit

einer C–O-Doppelbindung zwischen zwei weiteren Ecken gebildet aufgefasst werden.

Bei einem mit IV und V vergleichbaren Octacarbonyl- μ -hydrido- μ -2-pyridyl-dirhenium-Komplex wurde aus den Röntgendaten auf die Position des Hydrido-Liganden geschlossen. Er wird als unsymmetrisch zwischen beiden Re-Atomen lokalisiert angegeben [8].

Komplexe mit Acyl-Brücken wurden bereits von verschiedenen Übergangsmetallen erhalten, doch sind solche Komplexe keineswegs häufig. So reagiert $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ thermisch mit Aldehyden ähnlich wie I mit II und III photochemisch unter Bildung von $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{COR})\text{H}$ -Komplexen [9]. Diese, wie auch die homologen Ruthenium-Verbindungen, entstehen auch durch sukzessive Ethylenaddition und Protonierung von $[\text{M}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-CO})]^-$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) [10,11].

Schon seit geraumer Zeit ist ein $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{COR})_2$ -Komplex bekannt [12,13], sowie seit kurzem ein Derivat hiervon mit Acyl- und Phosphido-Brücken [14]. Während in allen vorstehend genannten Komplexen die Acyl-Brücken *cisoid* ausgebildet sind, findet man eine *transoide* Anordnung im heteronuclearen $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}(\mu\text{-COCH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)][\text{SbF}_6]$ [15]. Der einzige bisher beschriebene mehrkernige Re-Komplex mit Acyl-Brücke weicht strukturell von allen übrigen Acyl-Brücken-Komplexen ab. Er enthält einen Triphenylsilylacyl-Liganden, dessen CO-Doppelbindung an ein Re-Atom π -gebunden ist, während eine σ -Bindung von Acyl-Sauerstoff zu einem zweiten Re ausgeht [16].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre durchgeführt; die benutzten Lösungsmittel waren mit Phosphorpentoxid getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. UV-Lampe: TQ 718 (Original Hanau Heraeus, Quarzlampen GmbH). Kühlbarer Photoreaktor aus Duran. NMR-Spektren: WP 200, 200 MHz (^1H); 50.28 MHz (^{13}C) (Bruker). IR-Spektren: Modell 297 (Perkin–Elmer). HPLC: Chromatograph SP 8000 (Spectra Physics); Säule Si 100; 16 mm ID (Knauer); UV-Detektor SF 770 (Schoeffel). CH-Elementaranalysen: Microanalyzer 240 (Perkin–Elmer).

μ -Acetyl-octacarbonyl- μ -hydrido-dirhenium (IV) und Octacarbonyl- μ -hydrido- μ -propionyl-dirhenium (V)

Eine Lösung von 2.0 g (3.07 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (I) und von 10 ml Acet- bzw. 5 ml Propionaldehyd (II, III) in 700 ml n-Hexan wird bei 243 K 40–50 min unter Durchleiten von Stickstoff bestrahlt. Während der Umsetzung färbt sich die Lösung blassgelb. Die UV-Bestrahlung wird solange fortgesetzt, bis IR-spektroskopisch das eingesetzte I kaum mehr nachzuweisen ist. Nach Filtration der Reaktionslösung über Filterflocken werden das Lösungsmittel und überschüssiger Aldehyd im HV entfernt, der Rückstand wird in 50 ml n-Hexan aufgenommen und die Lösung in 2 ml Portionen durch präparative HPL-Chromatographie mit n-Hexan/Methylenchlorid 1/1 aufgetrennt. Nach Entfernung des Eluationsmittels werden die trockenen Fraktionen aus n-Hexan bei 240 K umkristallisiert und im HV getrocknet.

Hauptprodukt beider Umsetzungen ist $\text{Re}_3(\text{CO})_{14}\text{H}$ (VI), Ausbeute ca. 40% bez. auf I.

μ -Acetyl-octacarbonyl- μ -hydrido-dirhenium (IV), farblose Nadeln, Ausbeute 3% bez. auf I. (Gef.: C, 18.9; H, 0.74. $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_9\text{Re}_2$ ber.: C, 18.75; H, 0.63%). IR: 2112 w, 2085 m, 2015 v, 1986 m; 1970v, 1495 w cm^{-1} , n-Hexan.

Octacarbonyl- μ -hydrido- μ -propionyl-dirhenium (V), farblose Nadeln, Ausbeute 2.2% bez. auf I. (Gef.: C, 20.5; H, 0.98. $C_{11}H_6O_9Re_2$ ber.: C, 20.18; H, 0.92%). IR: 2114 w, 2087 m, 2016 v, 1983 m, 1969 v, 1943 m, 1492 w cm^{-1} , n-Hexan. (w = schwach, m = mittel, v = sehr stark).

Röntgenstrukturanalyse von IV

$C_{10}H_4O_9Re_2$ (IV) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit a 706.3(2), b 2250.3(6), c 977.4(2) pm, β 104.79(2) $^\circ$ $Z = 4$, D_{ber} 2.83 g cm^{-3} . Die Röntgenintensitäten wurden auf einem CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius) im ω -Betrieb unter Verwendung von monochromatischer Mo- K_α -Strahlung gesammelt. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu(Mo-K_\alpha)$ 163.6 cm^{-1} , Kristalldimension $0.36 \times 0.06 \times 0.24$ mm) angebracht. Nach der Datenreduktion resultieren 1946 unabhängige Reflexe ($4.0 \leq 2\theta \leq 50.0^\circ$) mit $F_o^2 \geq 3.0\sigma(F_o^2)$. Die Struktur wurde zu $R = 0.073$, $R_w = 0.066$ verfeinert, wobei die Gewichte durch die Gleichung $w = k(\sigma^2(F_o) + 0.0001 F_o^2)^{-1}$ gegeben waren.

Eine Strukturfaktorliste ist auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegnummer CSD 50805 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 K.-H. Franzreb und C.G. Kreiter, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1058; J. Organomet. Chem., 246 (1983) 189.
- 2 C.G. Kreiter und K.-H. Franzreb, XXII. International Conference on Coordination Chemistry, Budapest, Ungarn 1982, Abstract Vol. 1, 118.
- 3 P.O. Nubel und T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 4955.
- 4 W. Fellmann und H.D. Kaesz, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2 (1966) 63.
- 5 L.F. Dahl, E. Ishishi und R.E. Rundle, J. Chem. Phys., 26 (1957) 1750.
- 6 P. Edwards, K. Mertis, G. Wilkinson, M.B. Ursthouse und K.M.A. Malik, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1980) 334.
- 7 H. Preut und H.-J. Haupt, Acta Cryst. B, 36 (1980) 1196.
- 8 D.R. Gard und T.L. Brown, Organometallics, 1 (1982) 1143; P.O. Nubel, S.R. Wilson und T.L. Brown, *ibid.*, 2 (1983) 515.
- 9 K.A. Azam, A.J. Deeming und I.P. Rothwell, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1981) 91.
- 10 C.E. Kampe, N.M. Boag und H.D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 2896.
- 11 N.M. Boag, C.E. Kampe, Y.C. Lin und H.D. Kaesz, Inorg. Chem., 21 (1982) 1706.
- 12 E.O. Fischer, V. Kiener, D.S.P. Bunbury, E. Frank, P.F. Lindley und O.S. Mills, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1963) 1378.
- 13 P.F. Lindley und O.S. Mills, J. Chem. Soc. A, (1969) 1279.
- 14 Y. Yu, J. Gallucci und A. Wojcicki, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 4826.
- 15 K. Sünkel, U. Nagel und W. Beck, J. Organomet. Chem., 251 (1983) 227.
- 16 P. Rustemeyer, E.O. Fischer, K. Ackermann und U. Schubert, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1279.