

*Journal of Organometallic Chemistry*, 272 (1984) 55–71  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN HAUPTGRUPPENELEMENTEN UND ÜBERGANGSMETALLEN

### VII \*. OXIDATIVE DECARBONYLIERUNGSPROZESSE IN DER PHOTOCHEMIE VON TRICARBONYL( $\eta^5$ -PENTAMETHYLCYCLO-PENTADIENYL)RHENIUM: NEUE OXO-RHENIUM-KOMPLEXE

WOLFGANG A. HERRMANN\*, RICARDO SERRANO \*\*, ADOLF SCHÄFER,  
ULRICH KÜSTHARDT

*Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)*

MANFRED L. ZIEGLER und ERNST GUGGOLZ

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 4. April 1984)

#### Summary

Short-wavelength photolysis of tricarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**1**) ( $\lambda < 300$  nm, quartz-glass) in tetrahydrofuran yields under partial or complete decarbonylation three novel organorhenium compounds, with the relative yields depending upon the irradiation time. Formed by exhaustive oxidative decarbonylation, the complex trioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) (**5**) represents the first example of the new class of oxo half-sandwich complexes. The derivatives ( $\mu$ -O)[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**2**; Me = CH<sub>3</sub>) and ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**3**; Me = CH<sub>3</sub>) containing both oxo and carbonyl ligands are formed from **1** at shorter irradiation times. Both compounds are isolable intermediates along the mechanistically not yet fully established sequence **1** → → **5** as they are degraded to **5** under CO<sub>2</sub> elimination in the presence of air and/or light. The mixed oxo carbonyl complex **2** has been characterized by means of single-crystal X-ray diffraction techniques (triclinic, space group  $P\bar{1}-C_1^1$ ;  $a$  907.4(2),  $b$  1040.2(3),  $c$  1414.3(4) pm;  $\alpha$  79.99(2),  $\beta$  88.42(2),  $\gamma$  66.18(2)°;  $R_{\text{iso}} = 0.068$ ,  $R_{\text{anis}} = 0.037$ ,  $R_w = 0.031$ ). The molecular structure centres around an isosceles Re<sub>2</sub>O triangle whose metal centres exhibit a strongly distorted square-pyramidal geometry; the metal-metal distance

\* VI. Mitteilung vgl. Lit. 1.

\*\* Stipendiat des Spanischen Erziehungsministeriums (1982–1984). Bisherige Adresse: Departamento de Química Inorganica, Facultad Ciencias, Universidad Alcalá de Henares, Madrid (Spanien).

recorded at 281.7(1) pm is in agreement with a single bond required by the EAN rule. The centrally coordinated, planar five-membered ring ligands are parallel to each other (interplanar angle  $2^\circ$ ) and occupy *trans*-positions with respect to the central  $\text{Re}_2\text{O}$  geometry.

## Zusammenfassung

Photolyse von Tricarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**1**) mit kurzwelligem Licht ( $\lambda < 300$  nm, Quarzglas) führt in Tetrahydrofuran-Lösung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer unter teilweiser oder vollständiger oxidativer Decarbonylierung zu drei neuen Organorhenium-Verbindungen. Entstanden durch erschöpfende oxidative Decarbonylierung, bildet Trioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) (**5**) das erste Beispiel der neuen Verbindungsklasse der Oxo-Halbsandwichkomplexe. Bei kürzerer Bestrahlungsdauer liefert das Stammcarbonyl **1** die zweikernigen, sowohl Oxo- als auch Carbonyl-Liganden aufweisenden Komplexderivate  $(\mu\text{-O})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2]_2$  (**2**;  $\text{Me} = \text{CH}_3$ ) und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\text{CO})_2\text{O}_2$  (**3**;  $\text{Me} = \text{CH}_3$ ). Beide Komplexe sind isolierbare Zwischenstufen der mechanistisch noch unvollständig geklärten Reaktionssequenz  $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{5}$ , indem sie in Gegenwart von Licht und/oder Luftsauerstoff unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung zum Einkernkomplex **5** abgebaut werden. Der gemischte Oxo(carbonyl)-Komplex **2** ist durch Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse strukturell charakterisiert (triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}\text{-C}_1^1$ ;  $a$  907.4(2),  $b$  1040.2(3),  $c$  1414.3(4) pm;  $\alpha$  79.99(2),  $\beta$  88.42(2),  $\gamma$  66.18(2) $^\circ$ ;  $R_{\text{iso}} = 0.068$ ,  $R_{\text{aniso}} = 0.037$ ,  $R_w = 0.031$ ). Die Molekülstruktur baut sich um ein gleichschenkliges  $\text{Re}_2\text{O}$ -Dreiecksgerüst auf, dessen Metallzentren stark verzerrt tetragonal-pyramidal konfiguriert sind; der zu 281.7(1) pm ermittelte Metall-Metall-Abstand ist mit einer nach dem Edelgasformalismus anzunehmenden Einfachbindung im Einklang. Die beiden zentrisch gebundenen planaren Fünfring-Liganden sind zueinander parallel angeordnet (Interplanarwinkel  $2^\circ$ ) und nehmen bezüglich der zentralen  $\text{Re}_2\text{O}$ -Geometrie *trans*-Positionen ein.

## Einleitung

Die Halbsandwich-Komplexe der Metallcarbonyl-Reihe sind durchweg lichtempfindlich, gegen die thermische CO-Eliminierung aber in aller Regel bemerkenswert resistent [2,3]. Aus diesem Grunde ist die Photochemie ein nützliches Werkzeug zur gezielten Substitution von Kohlenmonoxid gegen andere Zweielektronen-Liganden und in seiner Wirksamkeit nicht selten den chemischen Methoden wie etwa der Basenreaktion überlegen. Die photochemische Variante der Carbonyl-Substitution hat insbesondere den Vorteil, dass sie den Ligandenaustausch auf indirekte, zweistufige Weise vorzunehmen erlaubt. Die zuerst von Fischer und Herberhold erkannte Photolabilität von Cymantren,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ , muss heute als Schulbeispiel für lichtinduzierte Carbonyl-Substitutionsreaktionen verstanden werden [4]. Diese Verbindung ergibt bei Belichtung in Tetrahydrofuran (THF) als koordinationsfähigem Solvens übersichtlich den Zwischenkomplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ , dessen vergleichsweise locker gebundener Ether-Ligand in konsekutiven Dunkelreaktionen durch eine grosse Vielfalt anderer Liganden austauschbar ist und so die Möglichkeit zur Synthese ihrerseits lichtempfindlicher Derivate vom

Typ  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$  eröffnet ( $\text{L} = \text{Zweielektronenligand}$ ). Später hat Sellmann gezeigt, dass der analoge Rhenium-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_2(\text{THF})$  wegen der grösseren Stabilität der Metall-Sauerstoff-Bindung weitere Substitutionsreaktionen kaum zulässt [5]. Andererseits neigt der Rhenium-Komplex eher als sein Mangan-Analogon zur lichtinduzierten Knüpfung von Metall-Metall-Bindungen, die Abwesenheit koordinationsfähiger Substrate und Lösungsmittel vorausgesetzt [6,7].

Unsere Arbeiten über die Komplexchemie kleiner Kohlenwasserstoff-Liganden haben uns frühzeitig mit der Photochemie der hier referierten Halbsandwich-Carbonylkomplexe in Berührung gebracht [8] und unlängst auch Reaktivitätsstudien an den permethylierten Derivaten  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{Me} = \text{CH}_3$ ;  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) notwendig erscheinen lassen [9]. Dabei gelang ausgehend von einer zufälligen Beobachtung am Beispiel der  $\text{Re}^{\text{VII}}$ -Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$  der Vorstoss in die neue Verbindungsklasse der Trioxo-Halbsandwichkomplexe [1,10]. Das unerwartete Auftreten dieser einkernigen sowie verwandter zweikerniger Rhenium-Komplexe unterstreicht die ausgeprägte Oxophilie von Organorhenium-Fragmenten und ihrer Neigung zur Metall-Metall-Verknüpfung. Hierüber berichtet auch die vorliegende Arbeit.

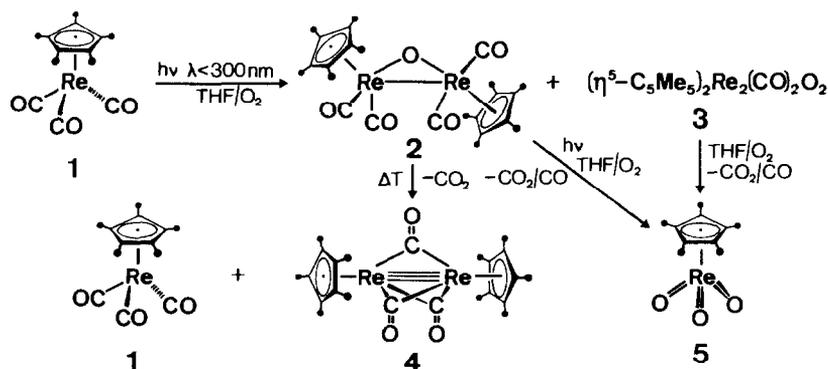
## Präparative und strukturchemische Ergebnisse

### (A) Oxidative Decarbonylierung durch Licht und Sauerstoff

Der Rhenium-Halbsandwichkomplex **1** erweist sich wie der Grundkörper  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$  als weitgehend photoresistent, wenn er in Lösungsmitteln unterschiedlichster Natur (Aliphaten, Aromaten, Ether) mit dem pyrexgefilterten Licht einer Quecksilber-Hochdrucklampe bestrahlt wird. Haben jedoch die Lichtanteile im Spektralbereich  $< 300 \text{ nm}$  Zugang zu solchen Lösungen, so findet zügige CO-Eliminierung statt. Hoyano und Graham haben so den zweikernigen, eine Metall-Metall-Dreifachbindung aufweisenden Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-CO})_3$  (**4**) durch Bestrahlung von **1** in n-Hexan synthetisiert [7]. Führt man die Photoreaktion in Tetrahydrofuran-Lösungen durch, so tritt primär der infrarotspektroskopisch nachweisbare Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2(\text{THF})$  auf, dessen Isolierung in Substanz wir bisher nicht versucht haben, die aber in Analogie zu den Mangan-Derivaten  $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) zumindest bei tiefen Temperaturen möglich sein dürfte [4,11]. Seine Identität ist durch Folgereaktionen mit Phosphanen (z.B. Triphenylphosphan) belegt ( $\rightarrow (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ ). Bei Luftzutritt verschwinden jedoch die für die gelben THF-Lösungen des Zwischenkomplexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2(\text{THF})$  typischen  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei  $1896$  und  $1824 \text{ cm}^{-1}$  rasch. Arbeitet man solche Lösungen nach dem Einengen im Vakuum durch Säulenchromatographie an Kieselgel auf, so erhält man neben unumgesetztem Startkomplex **1** und nicht mehr eluierbaren braunen Zersetzungsprodukten geringe Mengen des sich in Toluol/Diethylether entwickelnden gelben, vollkommen luftstabilen Komplexes **5** (Schema 1).

Diese Verbindung ist in n-Hexan praktisch unlöslich, kann aber aus Diethylether/Methylenchlorid umkristallisiert werden. Dabei erscheint der neue Komplex in lichtbrechenden, zitronengelben, zentimeterlangen Nadeln, die thermisch bis über  $140^\circ\text{C}$  belastbar sind und sich ohne definiert zu schmelzen erst bei anhaltendem Erhitzen im Temperaturbereich  $150\text{--}200^\circ\text{C}$  allmählich unter Braunfärbung zersetzen. Eine Totalanalyse wies ihm die Summenformel  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Re}$  zu. Im

Hochvakuum bei Temperaturen um 110 °C zügig und ohne jede Zersetzung sublimierbar, ergibt die Verbindung beim elektronenstossinduzierten Zerfall im Massenspektrometer (12–70 eV) intensive Signale bei  $m/e$  368, 370 (Basispeak) mit der für ein Rheniumatom intensitätsrichtigen Isotopenverteilung; davon ausgehend erfolgt der massenspektroskopische Zerfall des Moleküls durch sukzessive Abspaltung von zwei Sauerstoff-Atomen mit Signalen mittlerer Intensität; die Eliminierung des intakten Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden führt zu einem intensiven Signal bei  $m/e$  135 (rel. Int. 50%). Auch das Felddesorptions-Massenspektrum enthält reproduzierbar die Signale für das Molekülion, und schliesslich liefern dampfdruckkosmetrische Molmassebestimmungen in Chloroform (362) und Benzol (361) den Beweis, dass das Molekül auch in Lösung monomer vorliegt.



SCHEMA 1

Infrarotspektroskopisch ist **5** insbesondere durch die diagnostisch wertvollen, intensiven Banden bei 909 und 878  $\text{cm}^{-1}$  charakterisiert (KBr), die für asymmetrische  $\text{Re}=\text{O}$ -Valenzschwingungen charakteristisch sind. Nur wenig nach höheren Wellenzahlen verschoben erscheinen diese beiden Banden auch in den Lösungsspektren. Das Festkörper-Ramanspektrum weist  $\nu(\text{Re}=\text{O})$ -Banden bei 907, 889 und 874  $\text{cm}^{-1}$  auf — ein Bandenmuster, das für eine  $\text{ReO}_3$ -Baugruppe mit nicht-idealer  $C_{3v}$ -Symmetrie auch zu erwarten ist. Die  $\pi$ -Koordination des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden folgt aus den  $^1\text{H}$ - sowie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, die bis zu den tiefsten erreichbaren Messtemperaturen ( $-120^\circ\text{C}$ ,  $\text{CHFCl}_2$ ) nur die einfachen Signalsätze aufweisen. Das  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt ein Resonanzsignal bei 645.9 ppm bzgl. ext.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nach allen verfügbaren Daten ist der Verbindung **5** somit die Lösungs- und Festkörperstruktur eines pseudotetraedrischen Halbsandwich-Komplexes zuzuweisen, die ihre unmittelbare Analogie in Molekülen wie der Startsubstanz **1** findet. Eine vorläufige Röntgenstrukturanalyse [12] bestätigt diese Aussage in vollem Umfang: Neben dem in herkömmlicher Weise zentrisch  $\pi$ -gebundenen Fünfring-Liganden enthält das Molekül eine pyramidale  $\text{ReO}_3$ -Struktureinheit mit  $\text{Re}=\text{O}$ -Abständen um 175 pm wie sie für authentische  $\text{Re}=\text{O}$ -Doppelbindungen in der Literatur wohldokumentiert sind [13].

Nach der Strukturaufklärung der eine neuartige Verbindungskategorie begründenden Komplexverbindung **5** wurden die zu ihrer Bildung führenden Reaktionsbedingungen geprüft und optimiert. Dabei zeigte sich, dass die Ausbeuten bei UV-Bestrahlung

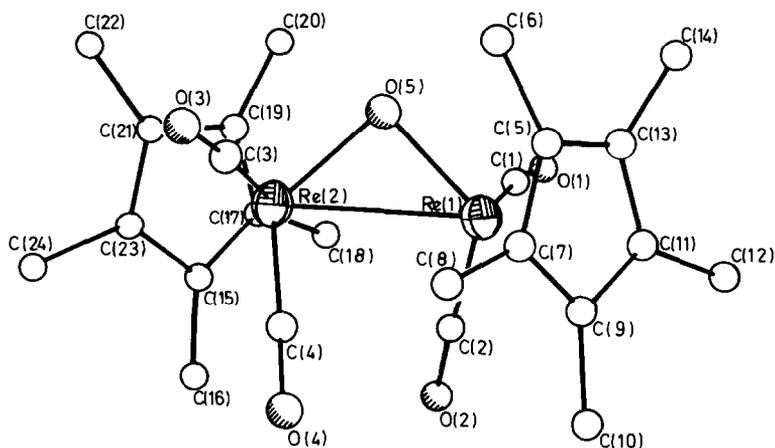


Fig. 1. Struktur des zweikernigen  $\mu$ -Oxo-Rhenium-Komplexes **2** im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

lung von **1** in THF-Lösungen bei mehrstündiger Bestrahlung am besten sind. Bricht man die Photolyse nach ca. 1–2 h ab und arbeitet die im Vakuum eingengte braune Reaktionslösung bereits dann durch Säulenchromatographie auf, so erhält man zwei weitere Komplexverbindungen **2** und **3**, die nachfolgend beschrieben sind.

*(B) ( $\mu$ -Oxo)bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium](Re–Re) (**2**)*

Der Komplex **2** bildet nach Umkristallisation aus verdünnten Aceton-Lösungen (+25... –30 °C) tiefrote, luftbeständige Blättchen und besitzt nach Totalanalyse und EI-Massenspektrum die Summenformel  $C_{24}H_{30}O_5Re_2$ . Infrarot- und  $^1H$ -NMR-Spektren sichern für ihn eine starre Struktur mit chemisch äquivalenten,  $\pi$ -gebundenen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden. Die Stereochemie wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erfasst (Fig. 1 und 2). Tabelle 1

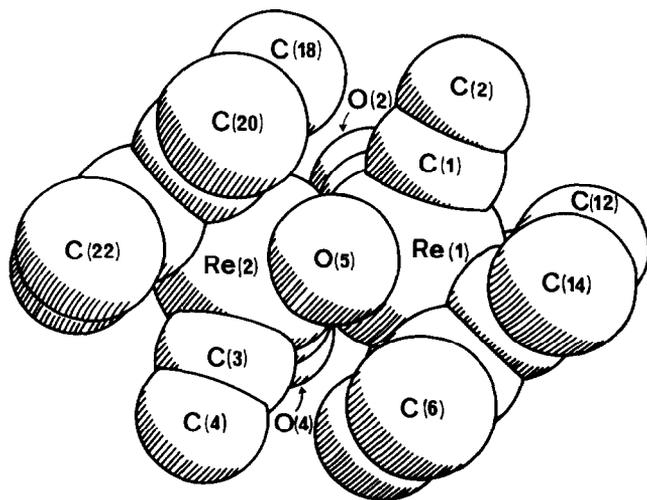


Fig. 2. Kalottenmodell von **2**.

TABELLE 1

 ATOMKOORDINATEN ( $\times 10^4$ ) UND ISOTROPE THERMISCHE PARAMETER  $U_{\text{equiv}}$  ( $\times 10^3$ )  
 DES  $\mu$ -OXO-KOMPLEXES **2** <sup>a,b</sup>

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{equiv}}$
Re(1)	1428(1)	1468(1)	2783(1)	32(1)
Re(2)	2650(1)	3524(1)	2062(1)	35(1)
C(1)	-723(12)	2464(12)	3103(8)	51(5)
O(1)	-2036(9)	2950(9)	3378(7)	83(5)
C(2)	1892(12)	1853(11)	3949(8)	44(5)
O(2)	2187(10)	2065(9)	4725(5)	63(4)
C(3)	3990(15)	2827(12)	1054(8)	51(6)
O(3)	4854(12)	2500(10)	447(7)	94(6)
C(4)	4457(12)	2231(11)	2847(8)	47(5)
O(4)	5608(10)	1449(9)	3337(7)	70(5)
O(5)	1072(8)	2890(7)	1596(5)	41(3)
C(5)	2268(13)	-184(11)	1719(8)	45(5)
C(6)	2277(17)	236(14)	646(8)	73(7)
C(7)	3536(12)	-560(11)	2381(8)	42(5)
C(8)	5247(13)	-838(14)	2114(13)	88(8)
C(9)	3063(12)	-899(10)	3314(8)	39(5)
C(10)	4144(17)	-1510(13)	4200(10)	88(8)
C(11)	1440(14)	-732(11)	3205(8)	46(5)
C(12)	431(17)	-1138(15)	4002(10)	75(8)
C(13)	938(13)	-249(11)	2226(7)	42(5)
C(14)	-679(14)	-77(15)	1802(10)	72(7)
C(15)	2463(14)	5208(12)	2970(8)	50(6)
C(16)	3284(17)	4963(14)	3926(9)	76(8)
C(17)	837(13)	5423(11)	2769(8)	42(5)
C(18)	-390(16)	5463(13)	3542(10)	73(7)
C(19)	475(12)	5805(10)	1791(8)	45(5)
C(20)	-1088(13)	6103(13)	1250(10)	68(6)
C(21)	1887(12)	5870(11)	1319(8)	46(5)
C(22)	1994(15)	6365(14)	259(8)	62(6)
C(23)	3082(13)	5504(11)	2060(9)	51(5)
C(24)	4709(14)	5622(14)	1921(11)	71(7)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{11}$
H(6a)	1193	512	406	99(8)
H(6b)	3017	-391	261	99(8)
H(6c)	2497	1070	616	99(8)
H(8a)	5780	696	2638	99(8)
H(8b)	5254	-187	1544	99(8)
H(8c)	5800	-1801	2007	99(8)
H(10a)	4758	-969	4284	99(8)
H(10b)	4847	-2506	4283	99(8)
H(10c)	3330	-1365	4666	99(8)
H(12a)	1067	-1236	4562	99(8)
H(12b)	391	-2038	3970	99(8)
H(12c)	-643	-435	4038	99(8)
H(14a)	-810	450	1160	99(8)
H(14b)	-1628	362	2146	99(8)
H(14c)	-520	-1041	1780	99(8)
H(16a)	2720	4556	4383	99(8)
H(16b)	3215	5845	4086	99(8)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{equiv}}$
H(16c)	4395	4311	3940	99(8)
H(18a)	168	4781	4101	99(8)
H(18b)	-1231	5234	3324	99(8)
H(18c)	-851	6402	3702	99(8)
H(20a)	-1643	5623	1659	99(8)
H(20b)	-847	5722	665	99(8)
H(20c)	-1760	7106	1103	99(8)
H(22a)	1124	6332	-92	99(8)
H(22b)	2999	5835	-6	99(8)
H(22c)	1855	7340	211	99(8)
H(24a)	5308	5106	2514	99(8)
H(24b)	4461	6620	1874	99(8)
H(24c)	5342	5275	1391	99(8)

<sup>a</sup>  $U_{\text{equiv}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten  $U$ -Matrix. <sup>b</sup> Die H-Atome wurden isotrop mit einem gemeinsamen  $U$ -Wert ( $T = \exp[-8\pi^2 U^2 \sigma^2]$ ) verfeinert.

enthält die Atomkoordinaten und thermischen Schwingungsparameter, während in Tab. 2 Bindungslängen und -winkel, einige Geraden, beste Ebenen sowie Interplanarwinkel zusammengestellt sind. Die kristallographischen Daten finden sich im Experimentellen Teil\*.

Wie ein Blick auf Fig. 1 zeigt, besitzt das Molekül eine  $C_2$ -symmetrische Struktur. Zwei  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2$ -Fragmente sind über eine Metall-Metall-Bindung miteinander verknüpft, die ihrerseits eine symmetrische Verbrückung durch einen Oxo-Liganden erfährt. Bezüglich der  $\text{Re}_2\text{O}$ -Ebene nehmen die beiden zentrisch gebundenen  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Liganden *trans*-Positionen ein; sie sind zueinander praktisch parallel angeordnet (Interplanarwinkel  $2^\circ$ ) und bilden mit der Dimetallaioxiran-Ebene Winkel um  $141^\circ$  (Ebenenpaare A/D und A/E; Tab. 2). Die beiden Metallatome bilden unter Berücksichtigung der sehr unterschiedlichen Bindungspartner (2 CO, O, Re,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ) eine stark verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie, wenn man dem Fünfring-Liganden die Spitze dieses Koordinationspolyeders zuweist.

Unter der Annahme, dass das verbrückende Sauerstoff-Atom wie üblich als Zweielektronen-Ligand fungiert [3b,13], ist bei Verwendung des Edelgasformalismus eine Metall-Metall-Einfachbindung anzunehmen. Trotz der hinreichend bekannten Unsicherheiten bei der Klassifizierung von Metall-Metall-Bindungslängen, insbesondere bei ligandverbrückten Zwei- und Mehrkernkomplexen [14], widerspricht der zu 281.7(1) pm gefundene Abstand zwischen den beiden Rhenium-Atomen einer Einfachbindung nicht. Wie Tab. 3 anhand einer zulässigen Auswahl bekannter Strukturen zeigt [15–35], sind formale Rhenium-Rhenium-Einfachbindungen meist länger als 280 pm; dabei dürfen die für Decacarbonyldirhenium oder gar hydridverbrückte Derivate ermittelten ReRe-Abstände nicht als Richtwerte für Einfachbindungen herangezogen werden, weil hier entweder Abstossungskräfte zwischen

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50817, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 2

## AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (PM) UND -WINKEL (GRAD) SOWIE GERADEN UND BESTE EBENEN MIT INTERPLANARWINKEL

*Bindungslängen*

Re(1)–Re(2)	281.7(1)	Re(1)–C(1)	188.9(10)
Re(1)–C(2)	186.0(12)	Re(1)–O(5)	197.3(6)
Re(1)–C(5)	236.2(11)	Re(2)–O(5)	197.2(8)
Re(1)–C(9)	230.2(9)	Re(1)–C(7)	235.1(10)
Re(1)–C(13)	227.1(13)	Re(1)–C(11)	225.8(12)
Re(2)–C(4)	188.0(9)	Re(2)–C(3)	189.5(12)
Re(2)–C(15)	229.7(14)	Re(2)–C(17)	236.1(10)
Re(2)–C(19)	237.0(8)	Re(2)–C(21)	230.7(11)
Re(2)–C(23)	224.7(13)		
C(2)–O(2)	121.3(15)	C(1)–O(1)	117.6(13)
C(4)–O(4)	117.9(12)	C(3)–O(3)	114.6(16)
C(5)–C(7)	138.7(16)	C(5)–C(6)	150.5(16)
C(7)–C(8)	151.0(17)	C(5)–C(13)	140.6(17)
C(9)–C(10)	149.1(17)	C(7)–C(9)	140.7(16)
C(11)–C(12)	154.1(20)	C(9)–C(11)	142.1(17)
C(13)–C(14)	153.2(19)	C(11)–C(13)	141.0(15)
C(15)–C(17)	142.9(18)	C(15)–C(16)	149.3(19)
C(17)–C(18)	153.2(18)	C(15)–C(23)	142.5(17)
C(19)–C(20)	152.2(17)	C(17)–C(19)	138.1(16)
C(21)–C(22)	151.2(16)	C(19)–C(21)	144.9(16)
C(23)–C(24)	153.4(19)	C(21)–C(23)	141.9(17)

*Bindungswinkel*

Re(1)–O(5)–Re(2)	91.1(3)	Re(1)–Re(2)–C(3)	106.3(4)
Re(1)–Re(2)–O(5)	44.4(2)	Re(1)–Re(2)–C(4)	82.0(4)
Re(2)–Re(1)–O(5)	44.4(2)	Re(2)–Re(1)–C(1)	107.2(4)
		Re(2)–Re(1)–C(2)	81.6(4)
Re(1)–C(1)–O(1)	172.5(10)	C(1)–Re(1)–C(2)	82.7(5)
Re(1)–C(2)–O(2)	177.9(10)	C(1)–Re(1)–O(5)	89.9(4)
Re(2)–C(3)–O(3)	173.6(14)	C(2)–Re(1)–O(5)	120.1(4)
Re(2)–C(4)–O(4)	178.1(12)	C(3)–Re(2)–C(4)	83.4(5)
		C(3)–Re(2)–O(5)	89.1(5)
C(1)–Re(1)–Cent <sup>a</sup>	119.9	C(4)–Re(2)–O(5)	120.8(4)
C(2)–Re(1)–Cent <sup>a</sup>	122.1		
C(3)–Re(2)–Cent <sup>b</sup>	122.2		
C(4)–Re(2)–Cent <sup>b</sup>	119.1		

*Geraden und beste Ebenen*

Gerade a:	Re(1), Re(2)	Ebene C:	Re(2), C(3), C(4)
Ebene A:	Re(1), Re(2), O(5)	Ebene D:	C(5 ... 14)
Ebene B:	Re(1), C(1), C(2)	Ebene E:	C(15 ... 24)

*Interplanarwinkel<sup>c</sup>*

	A	B	C	D	E
a	90.0	20.4	19.2	49.5	48.9
A		102.4	101.7	139.4	138.9
B			31.0	40.1	38.8
C				39.2	39.5
D					2.0

<sup>a</sup> Zentrum des an Re(1) gebundenen C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden. <sup>b</sup> Zentrum des an Re(2) gebundenen C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Liganden. <sup>c</sup> Winkel der Ebenen-Normalen bzw. zwischen Gerade a und dem Ebenen.

TABELLE 3

METALL-METALL-BINDUNGSLÄNGEN IN EINIGEN ZWEI- UND MEHRKERNIGEN ORGANORHENIUM-KOMPLEXEN

Verbindung	Formale Oxidationszahl <sup>a</sup>	Zahl der Brücken-Liganden <sup>b</sup>	<i>d</i> (Re-Re) (pm)	Lit.
<i>Einfachbindungen</i>				
[As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ][Re <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> (μ-H) <sub>2</sub> ]	1/2, 1, 1	1	317.3(7), 318.1(7)	15
Re <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (μ-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	0	1	303.5(7) <sup>c</sup>	16
Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	0	0	311.4(1)	17
			304.1(1)	18
			304.0(5) <sup>d</sup>	18
Re <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (μ-CO)	1	1	295.7(1)	6
Re <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (μ-S)	2	1	294.6(1)	19
Re <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (μ-O)	2	1	281.7(1)	diese Arbeit
Re <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (μ-CRR') <sub>2</sub> <sup>e</sup>	0	2	281.0(3)	20
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (OMe) <sub>6</sub>	6	3	255.9(1)	21
<i>Doppelbindungen</i>				
Re <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> (μ-H) <sub>2</sub>	1	2	289.6(3)	22
Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (μ-H) <sub>2</sub> (μ-PP) <sup>f</sup>	1	3	289.3(2)	23
Re <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O(μ-O) <sub>2</sub> [OReO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	5	2	265.1(1)	10
Re <sub>2</sub> (μ-CSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2	2	255.7(1)	24
[Re <sub>3</sub> Cl <sub>12</sub> ] <sup>3-</sup>	3	1	248	25
Re <sub>3</sub> (μ-Cl) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	3	1	238.6(1)	26
<i>Dreifachbindungen</i>				
[Re <sub>2</sub> (μ-H) <sub>3</sub> H <sub>2</sub> (PR <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (CN- <sup>1</sup> But) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	2	3	260.5(2)	27
Re <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (μ-H) <sub>4</sub> (PEt <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	4	4	253.8(1)	28
Re <sub>2</sub> (η <sup>6</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (μ-H) <sub>2</sub> (μ-CH <sup>1</sup> But)	1	3	243.6(1)	29
Re <sub>2</sub> (η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (μ-CO) <sub>3</sub>	1	3	241.1(1)	7
Re <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2	0	223.2(6)	30
Re <sub>2</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	2	0	222.5(7)	31
<i>Vierfachbindungen</i>				
Cs <sub>2</sub> [Re <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ]·H <sub>2</sub> O	3	0	223.7(2)	32
			225.2(2)	
Li <sub>2</sub> [Re <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ]·2Et <sub>2</sub> O	3	0	217.8(1)	33
Re <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	0	222.2(3)	34

<sup>a</sup> Nach üblicher Klassifizierung werden Alkylgruppen als anionische Zweielektronen-Liganden betrachtet.<sup>b</sup> Bezogen auf eine Re-Re-Bindung. <sup>c</sup> Unverbrückte Re-Re-Bindung. <sup>d</sup> Elektronenbeugung, sonstige Daten aus Röntgenstrukturanalysen. <sup>e</sup> R = OCH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH<sub>3</sub>. <sup>f</sup> PP = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

den Ligandsätzen oder — bei μ-Hydrido-Komplexen [36] — Abstandsaufweitungen durch die Brückenliganden zu berücksichtigen sind. Im metallischen Rhenium beträgt der Bindungsabstand 274 pm [37], während nach Pauling der doppelte Einfachbindungsradius von Rhenium zu 257 pm angesetzt wird [38]. Cotton gibt für ReRe-Doppelbindungen den Bereich 245–250 ppm, für Dreifachbindungen 225–230 pm und für Vierfachbindungen 215–225 pm an [35d]. Die in Tab. 3 aufgenommene und nach formalen ReRe-Bindungsordnungen geordnete Auswahl zwei- und mehrkerniger Rhenium-Komplexe zeigt jedoch, dass die Bindungslängen mit Ausnahme

der Derivate mit ReRe-Vierfachbindungen erheblich stärkeren Schwankungen unterliegen, wobei die hydridverbrückten Komplexe stets die obere Grenze für die Metall–Metall-Bindungslängen markieren und die jeweiligen Abstandsbereiche um ca. 20 pm erweitern. Ferner bedingen Zahl und Art der Brückenliganden sowie die Elektronenkonfiguration der Metallatome (Oxidationszahl) eine starke Überlappung der Bereiche, womit sich für Organorhenium-Komplexe zusammenfassend folgendes Bild ergibt [39]:

TABELLE 4  
Re–Re-ABSTÄNDE

Art der Bindung (formale Bindungsordnung)	Re–Re-Bindungslängen (pm)	Mittelwert <sup>a</sup> (pm)	Re–Re-Bindungslängen ohne hydridverbrückte Derivate (pm)
Einfachbindungen	256–318	287	256–311
Doppelbindungen	238–290	264	238–265
Dreifachbindungen	222–261	242	222–242
Vierfachbindungen	215–225	220	(–) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Mittelwertbildung aus den ReRe-Abständen der bisher bekannten 168 zwei- und mehrkernigen Komplexe [39]. <sup>b</sup> Re–Re-Vierfachbindungen mit H-Brücken bisher unbekannt [39].

Demzufolge ist die im  $\mu$ -Oxo-Komplex **2** zu 281.7(1) pm gefundene Intermetalldistanz als geringfügig verkürzte Einfachbindung aufzufassen. Die parallele Anordnung der beiden  $\pi$ -gebundenen Fünfring-Liganden geht besonders deutlich aus einem Kalottenmodell hervor (Fig. 2). Eine schematische Projektion entlang der Rhenium–Rhenium-Bindung veranschaulicht die räumliche Orientierung der beiden  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2$ -Teilstrukturen, welche eine antiperiplanare Konformation aufweisen. Diese Gerüstfragmente sind geometrisch durch Drehung um eine durch das brückenständige Sauerstoffatom O(5) und den Mittelpunkt des  $\text{Re} \cdots \text{Re}$ -Vektors passierende  $\text{C}_2$ -Achse ineinander überführbar. Die beiden Metallatome sind Chiralitätszentren und weisen gleiche Konfiguration auf (*SS* bzw. *RR*).

Die hier vorliegende Stereochemie lässt jene Ligandanordnung zu, bei der die sterischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Gruppen am geringsten sind (Fig. 2).

(C) Der Carbonyl/Oxo-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\text{CO})_2\text{O}_2$  (**3**)

Als dritte neue Organorhenium-Verbindung bildet sich bei der Photolyse des

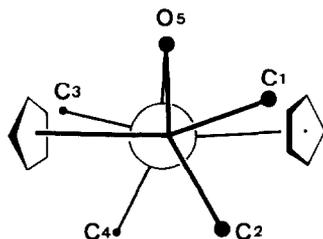
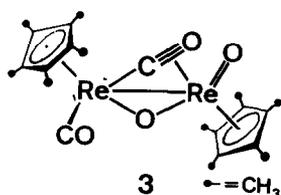


Fig. 3. Projektion der Molekülstruktur von **2** entlang des  $\text{Re} \cdots \text{Re}$ -Vektors.

Carbonyl-Halbsandwichkomplexes **1** die kristalline, grüne, diamagnetische Substanz **3**, die aufgrund einer Totalanalyse sowie des EI-Massenspektrums die Summenformel  $C_{22}H_{30}O_4Re_2$  besitzt. Infrarot- und  $^1H$ -NMR-Spektren ordnen diesem Komplex eine unsymmetrische Molekülstruktur zu (Schema 1), die durch folgende Bauelemente charakterisiert ist: (a) Eine terminale Carbonyl-Gruppe ist im IR-Spektrum durch eine intensive Bande bei  $1878\text{ cm}^{-1}$  (KBr) ausgewiesen. (b) Das Molekül enthält unstrittig einen endständigen Oxo-Liganden, nachgewiesen durch eine IR-Bande mittlerer Intensität bei  $924\text{ cm}^{-1}$  (KBr). (c) Die zur Vervollständigung der Summenformel noch fehlenden Baugruppen CO sowie O liegen als Brückenliganden vor: Eine mittelstarke, auffällig breite IR-Bande bei  $1800\text{ cm}^{-1}$  (KBr) dürfte einer die beiden Metallatome unsymmetrisch verbrückenden Carbonyl-Funktion zuzuordnen sein (semi-bridging); dieser Koordinationstypus zieht in der Regel eine auffällige niederfrequente Verschiebung der entsprechenden CO-Valenzschwingungen nach sich und ist in der Strukturchemie der Metallcarbonyl-Verbindungen nicht ungewöhnlich [40].



Auch für den Sauerstoff-Liganden ist eine Brückenkoordination anzunehmen, obwohl das vorliegende spektroskopische Datenmaterial hierüber schlüssig zu befinden nicht imstande ist. Die Durchführung einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse scheiterte bisher an der Zersetzlichkeit kristalliner Proben unter dem Einfluss der  $Mo-K_{\alpha}$ -Röntgenstrahlung.

Der für die Zweikernverbindung **3** vorgelegte Strukturvorschlag ist nicht nur mit den in Abschnitt D beschriebenen Folgereaktionen, sondern auch mit einer unabhängigen Synthese im Einklang: Durch Umsetzung des substitutionslabilen Komplexes  $(\eta^5-C_5Me_5)Re(CO)_2(THF)$  mit dem einkernigen Oxo-Komplex  $(\eta^5-C_5Me_5)ReO_3$  (**5**) in Tetrahydrofuran bildet sich bei Raumtemperatur in ca. 30% Ausbeute das Produkt **3** (Reinigung durch Säulenchromatographie). Beim elektronenstossinduzierten Zerfall des Moleküls im Massenspektrometer werden ausgehend vom Molekül-Ion zunächst konsekutiv die beiden Carbonyl-Gruppen eliminiert. Der Basispeak bei  $m/e = 676$  ( $^{187}Re$ ) verliert dann nacheinander die beiden Oxo-Gruppen.

#### (D) Zur Bildungsweise des Trioxo-Halbsandwichkomplexes **5**

Das bevorzugte Auftreten der zweikernigen Organorhenium-Komplexe **2** und **3** bei kurzzeitiger Photolyse von  $(\eta^5-C_5Me_5)Re(CO)_3$  (**1**) an Luft liess diese beiden Komplexe als Vorstufen des einkernigen Trioxo-Derivats **5** erscheinen. MS- und GC-Experimente mit reinen Substanzproben zeigten, dass **2** mit Sauerstoff und Licht, **3** aber mit Sauerstoff allein zu **5** abgebaut wird (vgl. Schema 1 und Experimenteller Teil):

(1) Der rote  $Re^{II}$ -Komplex **2** wird in THF-Lösung bei UV-Bestrahlung an Luft unter weiterer Oxidation quantitativ in das einkernige  $Re^{VII}$ -Derivat  $(\eta^5-C_5Me_5)ReO_3$

(5) gespalten. Diese Abbaureaktion verläuft unter CO- und CO<sub>2</sub>-Entwicklung. Thermische Belastung von **2** unter Lichtausschluss (Feststoff-Thermolyse, Vakuum, 15 min) liefert ohne Zersetzung ein Gemisch der Carbonyl-Komplexe **1** (Hauptprodukt) und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-CO})_3$  (**4**); dabei wird Kohlendioxid freigesetzt. Dieselben Produkte bilden sich, allerdings weniger übersichtlich, wenn **2** 4 h in siedendem Toluol erhitzt wird (Abspaltung von CO und CO<sub>2</sub>). Thermolyse von **2** unter Luftzutritt, aber ohne Lichteinwirkung, verändert das Ergebnis nicht grundsätzlich; auch hier tritt der Trioxo-Komplex **5** nicht auf.

(2) Der grüne Re<sup>II</sup>/Re<sup>IV</sup>-Komplex **3** bedarf dagegen keiner Lichteinwirkung, um zu **5** abgebaut zu werden. In Gegenwart von Luftsauerstoff erfolgt die Umwandlung **3** → **5** in THF-Lösung bei 60 °C unter CO- und CO<sub>2</sub>-Abspaltung binnen 30 min; als Nebenprodukt tritt der IR- und massenspektroskopisch identifizierte Carbonyl-Komplex **1** auf. Auffällig resistent ist **3** jedoch gegen den Versuch einer Feststoff-Thermolyse in Abwesenheit von Sauerstoff: Temperaturbelastung auf 200 °C (Vakuum, 15 min, GC-Experiment, Head-space-Analyse) ergibt nur spurenweise Kohlendioxid, während **3** gleichzeitig weitgehend unverändert bleibt.

Die hier beschriebenen Abbaureaktionen beweisen den Vorstufen-Charakter der Zweikern-Komplexe **2** und **3** für die Bildung des Trioxo-Komplexes **5**. Damit ist noch nicht sicher ausgeschlossen, dass **5** parallel hierzu ausgehend von **1** auch über einkernige Zwischenstufen entsteht. Die letztgenannte Route erscheint aber insofern wenig wahrscheinlich als die kurzzeitige Photolyse von **1** in Gegenwart von Luftsauerstoff die Ausbeuten von **2** und **3** stark erhöht, während bei anhaltender Photolyse unter sonst gleichen Bedingungen nur mehr der Trioxo-Komplex **5** auftritt.

## Experimenteller Teil

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeiten wurden mit gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt, wobei allerdings entgegen sonstiger Gepflogenheit auf Luftausschluss verzichtet werden muss. Die Synthese der Startverbindung **1** erfolgte nach Lit. 41 durch Umsetzung von Decacarbonyldirhenium [42] mit frisch destilliertem überschüssigem Pentamethylcyclopentadien [43] (ohne Lösungsmittel!) bei 150–210 °C\*; das auf diese Weise im 10 g-Massstab (90–96% Ausbeute) bequem zugängliche Präparat wurde vor seiner Verwendung mit wenig (!) kaltem n-Hexan (0 °C) gewaschen.

### (1) Trioxo( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenum(VII) (**5**)

Soll die Photolyse von **1** bevorzugt diese Verbindung ergeben, so verfährt man wie folgt: In einem Schlenkrohr aus Quarzglas (l 25 cm,  $\varnothing$  3.4 cm) wird eine Lösung von 1.01 g (2.5 mmol) **1** in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und bis zum Aufschäumen der Lösung unter Vakuum gesetzt. Anschliessend plaziert man es in ca. 4 cm Abstand neben einem wassergekühlten Lampenschacht (Quarzglas!), in dem sich eine Hg-Hochdrucklampe (TQ 150, Original Hanau) befindet. Die Lösung wird unter Rühren 5–8 h bestrahlt (Lösungs-

\* Die Reaktion wird zuerst 30 min bei 150 °C durchgeführt; anschliessend erhöht man die Temperatur binnen 2–4 h auf 210 °C und lässt bei dieser Temperatur noch ca. 30 min reagieren. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt **1** aus.

temperatur 30–40 °C). Nach jeweils 1–2 h filtriert man an Luft von Zersetzungsprodukten ab und setzt mit dem klaren, gelbbraunen Filtrat die Bestrahlung fort. Nach Beendigung der Photoreaktion lässt man die Lösung in einem offenen Gefäß 15 h rühren, dampft dann im Vakuum ein und unterwirft den Rückstand einer säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel (Merck 7734, Akt. II-III;  $l$  40 cm,  $\varnothing$  1.2 cm). Mit Benzol eluiert man dabei zunächst wenig unverbrauchtes **1** sowie nicht näher identifizierte Nebenprodukte. **5** wird mit Toluol/Diethylether (1 + 2 Vol.-Teile) in einer leuchtend gelben Zone entwickelt. Das Rohprodukt wird mit 20 ml n-Hexan gewaschen und aus Diethylether/Methylenchlorid (2 + 1 Vol.-Teile; + 25... – 35 °C) umkristallisiert; dabei erscheint **5** in lichtbrechenden, zitronengelben Nadeln, die luftstabil und thermisch bis über 140 °C belastbar sind (langsame Zersetzung unter Braunfärbung bei anhaltendem Erhitzen im Temperaturbereich 150–200 °C; kein definierter Schmelzpunkt). Ausb. 296–379 mg (32–41%). **5** ist unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und sehr gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Toluol, Tetrahydrofuran.

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 26 °C):  $\delta(\text{CH}_3)$  1.63 [s].  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , – 80 °C):  $\delta(\text{CH}_3)$  2.08 [s]; keine Signalverbreiterung im Vergleich zum Raumtemperatur-Spektrum.  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 28 °C):  $\delta(\text{CH}_3)$  10.24,  $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5)$  120.35. *IR* (KBr): 909st-sst, 878sst ( $\nu_{\text{as}}(\text{Re}=\text{O})$ ); weitere Banden 334s, 393m, 797s-m, 960s, 1024m, 1073s, 1362m, 1373m, 1381m, 1440m(br), 1472s(br), 1504m; 2920–3000s-m ( $\nu(\text{CH})$ ). *IR* ( $\text{CS}_2$ ;  $\nu(\text{Re}=\text{O})$ ): 922st-sst, 892sst. *Raman* (fest;  $\nu(\text{Re}=\text{O})$ ): 907sst, 889m, 874s-m ( $\text{C}_5$ -Symmetrie). *MS* (Varian CH7; 12 eV,  $T_{\text{Q}}$  100 °C,  $T_{\text{E}}$  120 °C  $^{187}\text{Re}$ ):  $M^+$  ( $m/e$  370, rel. Int. 100%),  $[M - \text{O}]^+$  (354, 32),  $[M - 2\text{O}]^+$  (338, 40),  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$  (135, 96; mit Zerfallsspektrum,  $m/e < 135$ ). *FD-MS*: 370 (Molekül-Ion,  $^{187}\text{Re}$ ).  $^{17}\text{O-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, ext.  $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\delta(\text{ReO})$  645.9 ppm.

Elementaranalyse: Gef.: C, 32.55; H, 4.15; O, 12.89; Re, 50.15.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Re}$  (369.42) ber.: C, 32.51; H, 4.09; O, 12.99; Re, 50.40%. Molmasse 370 (EI-MS, 70 eV; Bezugsisotop  $^{187}\text{Re}$ ); 362 bzw. 361 (dampfdruckkosmetrisch in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

(2) ( $\mu$ -Oxo)bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium](Re–Re) (2) und ( $\mu$ -Carbonyl)( $\mu$ -oxo)(carbonyl)oxobis[( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium] (3)

Eine Lösung von 750 mg (1.85 mmol) **1** in 100 ml Tetrahydrofuran wird wie in Arbeitsvorschrift (1) angegeben in einem offenen Schlenkrohr aus Quarzglas bestrahlt. Nach 2–2.5 h engt man die jetzt tiefbraune, ungelöste Zersetzungsprodukte enthaltende Suspension im Vakuum zur Trockne ein und unterwirft das Rohprodukt der säulenchromatographischen Reinigung (Kieselgel 60, 0.063–0.200 mm, Akt. II-III; Merck 7734; Säulendimensionen  $l$  50 cm,  $\varnothing$  1.2 cm; Wasserkühlung). Dabei werden nacheinander die folgenden Zonen eluiert:

- Hellgelbe Zone von **1** mit n-Hexan/Toluol (1 + 1 Vol.-Teile).
- Gelbe Zone von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4$  [7] mit Toluol; Ausb. ca. 5%.
- Leuchtend gelbe Zone von **5** mit Toluol/Diethylether (10 + 1 Vol.-Teile); Ausb. 20–25%.
- Grüne Zone von **3** mit Diethylether; Ausb. 20–25%.
- Rote Zone von **2** mit Diethylether/Tetrahydrofuran (1 + 1 Vol.-Teile); Ausb. 20–25%.

Nach Eindampfen der Zonen im Vakuum werden die festen, teils bereits mikrokristallinen Rückstände aus Methylenchlorid/Diethylether-Gemischen im Temperaturbereich + 25/– 30 °C umkristallisiert.

**Verbindung 3.** Dunkelgrüne Kristalle, Zers.  $> 130^\circ\text{C}$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1878sst, 1800m,br ( $\nu(\text{CO})$ ), 924m ( $\nu(\text{Re}=\text{O})$ ) (KBr); 1888sst, 1830m (Toluol).  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{CH}_3)$  1.92 [s], 1.88 [s]; Intensitätsverhältnis 1/1. MS (70 eV;  $T_{\text{O}}$   $150^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{E}}$   $150^\circ\text{C}$ ; Bezugsisotop  $^{187}\text{Re}$ ):  $m/e$  732 ( $M^+$ , rel. Int. 18%), 704  $[\text{M} - \text{CO}]^+$  (2), 676  $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$  (100), 660  $[\text{M} - 2\text{CO} - \text{O}]^+$  (27), 644  $[\text{M} - 2\text{CO} - 2\text{O}]^+ \equiv \text{Cp}_2^*\text{Re}_2$  (9), 406  $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  (6), 378  $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]^+$  (3), 354  $[\text{Cp}^*\text{ReO}_2]^+$  (3), 350  $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})]^+$  (6), 338  $[\text{Cp}^*\text{ReO}]^+$  (15).

Elementaranalyse: Gef.: C, 35.88; H, 4.14; O, 8.82; Re, 51.00.  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Re}_2$  (730.88) ber.: C, 36.15; H, 4.14; O, 8.76; Re, 50.95%.

**Verbindung 2.** Rote Kristalle, Fp.  $211^\circ\text{C}$ . IR ( $\nu(\text{CO})$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1965m, 1922sst, 1865sst (KBr); 1967s, 1926sst, 1880st, 1859s  $[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ .  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{CH}_3)$  1.98 [s]. MS (70 eV):  $m/e$  772 (Molekül-Ion,  $^{187}\text{Re}$ ).

Elementaranalyse: Gef.: C, 37.43; H, 4.00; O, 10.51; Re, 48.17.  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{Re}_2$  (770.90) ber.: C, 37.39; H, 3.92; O, 10.38; Re, 48.31%.

Die übrigen Produkte sind literaturbekannt [7,41] und wurden durch IR- und EI-Massenspektren identifiziert.

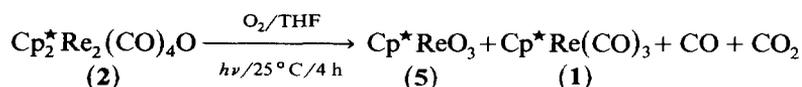
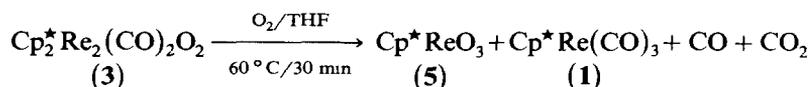
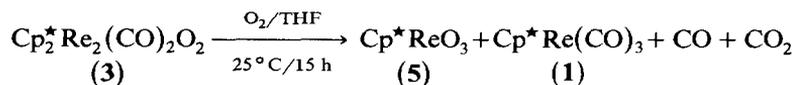
### (3) Thermolyseexperimente

(a) **Feststoff-Thermolysen von 2 und 3 bei  $200^\circ\text{C}$  im Vakuum.** Die Proben wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutz in 6 ml-Probenflaschen eingefüllt und anschliessend evakuiert. Die Thermolysen wurden dann bei  $200^\circ\text{C}$ , 15 min, durchgeführt. Die gaschromatographische Analyse der Produkte zeigte bei beiden Proben  $\text{CO}_2$  als Spaltprodukt. Gerät: Perkin-Elmer-Fraktometer F20H; Analysenbedingungen: Porapak Q 2.4  $\text{m} \times 1/8''$ ,  $25^\circ\text{C}$  isotherm, 7 min; Trägergas: He  $30 \text{ ml min}^{-1}$ ; Detektor: TCD  $80^\circ\text{C}$ ; Injektor:  $100^\circ\text{C}$ .

Die IR- und massenspektroskopische Untersuchung der Rückstände ergab folgendes Bild: Thermolyse von 3: IR (KBr):  $1880 \text{ cm}^{-1}$  st, (CO),  $920 \text{ cm}^{-1}$  st, (Re=O); EI-MS:  $m/e$  730 (Molekül-Ion von 3). Thermolyse von 2:  $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ , IR (KBr): 2000st,  $1905 \text{ cm}^{-1}$  st ( $\nu(\text{CO})$ ); EI-MS:  $m/e$  406 (Molekül-Ion von  $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ );  $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\mu\text{-CO})_3$ , IR (KBr):  $1735 \text{ st cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CO})$ ); EI-MS:  $m/e$  728 (Molekül-Ion von  $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\mu\text{-CO})_3$ ).

(b) **Thermolyse von 2 in Lösung.** Eine analysenreine Probe von 2 wurde in Toluol 4 h unter Rückfluss gekocht. Die GC-Analyse zeigte CO und  $\text{CO}_2$  als Spaltprodukt (Arbeitstechnik vgl. (a)); Analysenbedingungen: vgl. (a), sowie Molsieb,  $5\text{Å}$ ,  $1.8 \text{ m} \times 1/8''$ , 6 min isotherm; Trägergas: He  $25 \text{ ml min}^{-1}$ ; Detektor: TCD  $80^\circ\text{C}$ ; Injektor:  $100^\circ\text{C}$ . Die Analyse der Rückstände ergab  $\text{Cp}_2^*\text{Re}(\text{CO})_3$  und  $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\mu\text{-CO})_3$  (IR, MS).

(c) **Reaktionen von 2 und 3 mit Luftsauerstoff:**



Die obengenannten Reaktionen wurden in kleinen mit Septen verschlossenen Probefläschchen durchgeführt. Vor Beginn einer jeden Reaktion wurde kurze Zeit Luft durch das Reaktionsgemisch gesaugt. Die Bestrahlung von **2** wurde in einem kleinen Schlenkrohr aus Quarzglas mit Septumverschluss durchgeführt. Bei allen Reaktionen traten, gaschromatographisch nachgewiesen, CO und CO<sub>2</sub> auf. Die entstandenen Rhenium-Komplexe wurden IR- und massenspektroskopisch charakterisiert.

#### (4) Kristallographische Daten und Röntgenstrukturanalyse des $\mu$ -Oxo-Komplexes **2**

Schwarze, blättchenförmige Kristalle (aus Aceton, sehr verdünnte Lösung); Grösse:  $0.1 \times 0.3 \times 0.4$  mm; Dichte:  $d_{\text{röntg.}} 2.2 \text{ Mg m}^{-3}$ ; Kristallsystem: triklin, Raumgruppe:  $P\bar{1}-C_i^1$  (No. 2);  $F(000) = 728$ ; Zellkonstanten:  $a 907.4(2)$ ,  $b 1040.2(3)$ ,  $c 1414.3(4)$  pm;  $\alpha 79.99(2)$ ,  $\beta 88.42(2)$ ,  $\gamma 66.18(2)^\circ$ ;  $V 1201 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $Z = 2$ ; linearer Absorptionskoeffizient:  $\mu 102.4 \text{ cm}^{-1}$ ; optimale Kristalldicke:  $t_{\text{ideal}} 0.02$  cm; systematische Auslöschungen: keine; Messbereich:  $2.5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$  (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung:  $\lambda 71.069$  pm; Vierkreisdiffraktometer Syntex P3); Reflexzahl: 3367 (beobachtet),  $\frac{3283}{(I \geq 2.5\sigma(I))}$ ;  $R_{\text{iso}} = 0.068$ ,  $R_{\text{aniso}} = 0.037$ ,  $R_w = \Sigma |F_c - F_o| \sqrt{\text{wght}} / \Sigma F_o \sqrt{\text{wght}} = 0.031$  (wght =  $1/\sigma^2(F)$ ).

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über eine Gittermatrix, die aus den Einstellwinkeln von 23 vermessenen Reflexen errechnet war. Nur Reflexe ( $\theta$ - $2\theta$ -scan, 3-Wert-Messung) mit einer Intensität  $I \geq 2.5\sigma(I)$  wurden für die Rechnung verwendet. Absorptions- und LP-Korrekturen wurden durchgeführt. Bei der Strukturlösung ergaben sich die Lagen der Metallatome durch Patterson-, die der übrigen Atome durch Fourier-Synthese. Die Wasserstoffatome wurden mit dem Programm HFIX festgelegt und gemeinsam verfeinert (Rechenprogramm: SHELXTL [44]; Atomformfaktoren aus Lit. 45).

#### Dank

Diese Arbeit erfuhr grosszügige Unterstützung seitens der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemische Industrie, der VARTA Batterie AG, der Degussa AG und der Hoechst Aktiengesellschaft. Hierfür sei an dieser Stelle herzlich gedankt. Herrn Dr. G. Erker (Universität Bochum) danken wir für die Aufnahme von NMR-Tiefstemperaturspektren, Herrn Prof. Dr. D. Breiting (Universität Erlangen-Nürnberg) für Raman-Spektren und Herrn Prof. Dr. I. Bernal (University of Houston/Tx.) für die Überlassung einer aktuellen Liste aller bisher verfügbaren Strukturanalysen von Rhenium-Komplexen [39].

#### Literatur

- 1 W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 383.
- 2 Zusammenfassende Darstellungen der Photochemie von Metallcarbonyl-Komplexen: (a) G.L. Geoffroy und M.S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, 1980; (b) M. Wrighton, *Chem. Rev.*, 74 (1974) 401; (c) M. Wrighton, *Top. Curr. Chem.*, 65 (1976) 37.
- 3 Ligandsubstitution bei Metallcarbonyl-Komplexen (Zusammenfassungen): (a) H. Werner, *Top. Curr. Chem.*, 28 (1972) 141; (b) J.P. Collman und L.S. Hegedus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley/California, 1980; (c) F. Basolo und R.G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2. Auflage, Wiley, Inc., New York, 1967; (d) G.R. Dobson, *Acc. Chem. Res.*, 9 (1976) 300.

- 4 (a) E.O. Fischer und M. Herberhold, Photochemische Substitutionsreaktionen an Cyclopentadienylmangan-tricarbonyl, in W. Schneider, G. Anderegg und R. Gut (Hrsgb.), *Essays in Coordination Chemistry, Exper. Suppl. IX*, S. 259–305, Birkhäuser Verlag, Basel 1964; (b) P.M. Treichel in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsgb.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 1. Aufl., Bd. 4, Kap. 29, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 5 (a) D. Sellmann und E. Kleinschmidt, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 795; (b) K.G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.*, 38 (1981) 1; (c) N.M. Boag und H.D. Kaesz in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsgb.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 1. Aufl., Bd. 4, Kap. 30, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 6 A.S. Foust, J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) C65.
- 7 J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 27
- 8 Beispiel: W.A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) 245
- 9 (a) W.A. Herrmann, R. Serrano und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) C57; (b) J.D. Korp, I. Bernal, W.A. Herrmann und R. Serrano, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 434.
- 10 W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, E. Guggolz, Th. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 96 (1984) im Druck.
- 11 Die karminroten Solvens-Komplexe ( $\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$ )Mn(CO)<sub>2</sub>(THF) (R = H, CH<sub>3</sub>) sind bei Temperaturen um  $-20^\circ\text{C}$  in Substanz fassbar (vgl. Lit. 4a,9). Für R = H gelingt die Tieftemperatur-Säulenchromatographie an Florisil (100–200 mesh ASTM, Merck 12999) bei  $-20^\circ\text{C}$ ; dabei wird ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mn(CO)<sub>2</sub>(THF) als goldfarbene kristalline Substanz gewonnen;  $\nu(\text{CO})\text{ cm}^{-1}$ : 1930sst, 1854sst (THF); <sup>13</sup>C-NMR (THF-*d*<sub>6</sub>, 28°C):  $\delta(\text{CO})$  236.22; Elementaranalyse. Gef.: C, 53.01; H, 5.17; Mn, 22.11. C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>MnO<sub>3</sub> (248.16) ber.: C, 53.24; H, 5.28; Mn, 22.14% (J. Weichmann und W.A. Herrmann, unveröffentlichte Ergebnisse, 1982).
- 12 H. Nöth, persönliche Mitteilung. Die Qualität der Kristallstrukturbestimmung ist bisher durch Zwillingsbildung beeinträchtigt, zeigt aber die in Schema 1 angegebene pseudotetraedrische Molekülstruktur mit dem symmetrisch  $\pi$ -gebundenen C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Ringliganden.
- 13 Zusammenfassende Darstellungen über Oxo-Komplexe: (a) F.A. Cotton und G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text*, 4. Auflage, Kap. 4–23, S. 152–155, Wiley, Inc., New York 1980; (b) W.P. Griffith, *Coord. Chem. Rev.*, 5 (1970) 459; (c) K.S. Murray, *ibid.*, 12 (1974) 1.
- 14 (a) I. Bernal, J.D. Korp, M.G. Reisner und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 321; (b) I. Bernal, M. Creswick und W.A. Herrmann, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1345; (c) H. Vahrenkamp und E. Keller, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1991; (d) F.A. Cotton in M.H. Chisholm (Hrsgb.), *Inorganic Chemistry: Towards the 21st Century*, S. 216f., ACS Symposium Series No. 211, American Chemical Society, Washington, D.C., 1983.
- 15 M.R. Churchill, P.H. Bird, H.D. Kaesz, R. Bau und B. Fontal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 7135.
- 16 E. Guggolz, F. Oberdorfer und M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1060.
- 17 M.R. Churchill, K.N. Amoh und H.J. Wasserman, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1609.
- 18 N.J. Gapotchenko, Yu.T. Struchkov, N.V. Alekseev und I.A. Ronova, *J. Struct. Chem.*, 14 (1973) 383.
- 19 M. Herberhold, D. Reiner, U. Thewalt, T. Debaerdemaeker und K. Ackermann, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- 20 E.O. Fischer, T.L. Lindner, H. Fischer, G. Huttner und P. Friedrich, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 648.
- 21 P.G. Edwards, G. Wilkinson, M.B. Hursthouse und K.M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2467.
- 22 M.J. Bennett, W.A.G. Graham, J.K. Hoyano und W.L. Hutchcon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6232.
- 23 M.J. Mays, D.W. Prest und P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 171.
- 24 M. Bochmann, G. Wilkinson, A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse und K.M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1797.
- 25 J.A. Bertrand, F.A. Cotton und W.A. Dollase, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1166.
- 26 M.B. Hursthouse und K.M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1334.
- 27 J.D. Allison, F.A. Cotton, G.L. Powell und R.A. Walton, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 159
- 28 R. Bau, W.E. Carroll, R.G. Teller und T.F. Koetzle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 3872.
- 29 J.A. Bandy, F.G.N. Cloke, M.L.H. Green, D. O'Hare und K. Prout, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 240.
- 30 F.A. Cotton, B.A. Frenz, J.R. Ebner und R.A. Walton, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1630.
- 31 F.A. Cotton und M.W. Extine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3788
- 32 F.A. Cotton und W.T. Hall, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1867.

- 33 F.A. Cotton, L.D. Gage, K. Mertis, L.W. Shive und G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6922.
- 34 F.A. Cotton und B.M. Foxman, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2138.
- 35 Übersichtsartikel (M–M-Mehrfachbindungen, auch Rhenium-Komplexe): (a) R.A. Walton, *Progr. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 105; (b) F.A. Cotton und M.H. Chisholm, *Chem. Eng. News*, 28.6.1982, . 40ff.; (c) F.A. Cotton, in B.L. Shapiro (Hrsgb.), *Organometallic Compounds: Synthesis, Structure, and Theory*, 1. Band, S. 205ff., Texas A & M University Press, College Station/USA, 1983; (d) F.A. Cotton, in M.H. Chisholm (Hrsgb.), *Reactivity of Metal–Metal Bonds*, S. 1ff., ACS Symposium Series, Bd. 155, American Chemical Society, Washington D.C. (USA), 1981; (e) M.H. Chisholm und I.P. Rothwell, *Progr. Inorg. Chem.*, 29 (1982) 1.
- 36 J.P. Olsen, T.F. Koetzle, S.W. Kirtley, M. Andrews, D.L. Tipton und R. Bau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6621; vgl. J.L. Petersen, L.F. Dahl und J.M. Williams, ACS Symposium Series, Bd. 167, S. 11ff., American Chemical Society, Washington D.C. (USA) 1978.
- 37 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., S. 1022 (Tabelle 29.5), Clarendon Press, Oxford, 1975.
- 38 L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 245, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- 39 Chemical Abstracts Computer Search File, University of Houston, 19. März 1984.
- 40 (a) Übersicht: F.A. Cotton, *Progr. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 1; (b) Neuere Arbeit: W.A. Herrmann, H. Biersack, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, R. Siegel und D. Rehder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1692 und die dort zitierte Literatur; (c) M.D. Curtis, L. Messerle, N.A. Fotinos und R.F. Gerlach, in: M.H. Chisholm (Hrsgb.), *Reactivity of Metal–Metal Bonds*, ACS Symposium Series, Bd. 155, S. 221ff., American Chemical Society, Washington D.C., 1981.
- 41 A.T. Patton, C.E. Strouse, C.B. Knobler und J.A. Gladysz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5804.
- 42 (a) W. Hieber und H. Fuchs, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 248 (1941) 256; (b) Vgl. W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, *Metallorganische Komplexverbindungen*, in: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., 3. Band, S. 1826, Enke-Verlag, Stuttgart 1981.
- 43 J. Manriquez, P.J. Fagan, L.D. Schertz und T.J. Marks, *Inorg. Synth.*, 21 (1982) 181.
- 44 G.M. Sheldrick, SHELXTL Programm, Version 1980, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen.
- 45 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, S. 99, Kynoch Press, Birmingham, 1974.