

Journal of Organometallic Chemistry, 299 (1986) 213–221
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

ZWEIKERNIGE η^5 -PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL-RHENIUM-KOMPLEXE MIT EINER CHALKOGENBRÜCKE. DIE MOLEKÜLSTRUKTUR VON $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Se})$

MAX HERBERHOLD*, BERTRAM SCHMIDKONZ,

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 3008, D-8580 Bayreuth (Deutschland)

ULF THEWALT, ABBAS RAZAVI, HELMUT SCHÖLLHORN,

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (Deutschland)

WOLFGANG A. HERRMANN und CHRISTIAN HECHT

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (Deutschland)

(Eingegangen den 8. August 1985)

Summary

We report the synthesis and characterisation of binuclear η^5 -pentamethylcyclopentadienylrhenium complexes, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-E})$ (E = S (**2**), Se (**3**), Te (**4**)), containing a chalcogen bridge in addition to a Re–Re bond *. According to the X-ray structural analysis, **3** possesses approximately C_2 molecular symmetry; the $C_5\text{Me}_5$ ring ligands occupy *trans* positions with respect to the central Re_2Se unit [$d(\text{Re}–\text{Re})$ 3.032(1) Å, $\angle \text{Re}–\text{Se}–\text{Re}$ 74.9(1)°]. As expected, the complexes of the now complete series $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-E})$ (E = O (**1**), S (**2**), Se (**3**), Te (**4**)) show a high degree of similarity in their corresponding mass, IR, ^1H and ^{13}C NMR spectra.

Zusammenfassung

Es wird über die Synthese und Charakterisierung zweikerniger η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl-Rhenium-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-E})$ berichtet, die zusätzlich zu einer Re–Re-Bindung eine Chalkogenbrücke (E = S (**2**), Se (**3**), Te (**4**)) enthalten *. Nach der Röntgenstrukturanalyse besitzt **3** angenähert die Molekülsymmetrie C_2 ; die $C_5\text{Me}_5$ -Ringliganden nehmen bezüglich der zentralen Re_2Se -Einheit

* Abkürzungen: Cp = η^5 -Cyclopentadienyl, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; Cp* = η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl, $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; E = Chalkogen.

trans-ständige Positionen ein [$d(\text{Re-Re}) 3.032(1) \text{ \AA}$, $\angle \text{Re-Se-Re } 74.9(1)^\circ$]. Die Komplexe der nun vollständigen Reihe $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-E})$ ($\text{E} = \text{O}$ (1), S (2), Se (3), Te (4)) zeigen erwartungsgemäss grosse Ähnlichkeit in ihren Massen-, IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren.

Einleitung

Der kürzlich von Herrmann et al. [1,2] beschriebene Oxo-Komplex $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-O})$ (1) ist das Anfangsglied einer Reihe von Zweikernkomplexen $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-E})$, die jeweils ein substituentenfreies Chalkogenatom E als Brücke zwischen zwei $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]$ -Einheiten enthalten ($\text{E} = \text{O}$ (1), S (2), Se (3) und Te (4)). Im folgenden berichten wir über die Chalkogen-Komplexe 2–4. Die Selenverbindung 3 wurde anhand einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Darstellung der Komplexe 2–4

Schlüsselverbindung für die Synthese von 2–4 ist der Tetrahydrofuran-Komplex $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{OC}_4\text{H}_8)$, der bei der UV-Bestrahlung von $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ in THF-Lösung entsteht [vgl. 2, 3]. Er kann als solvens-stabilisierte Form des 16-Elektronen-Komplexfragments $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]$ angesehen werden.

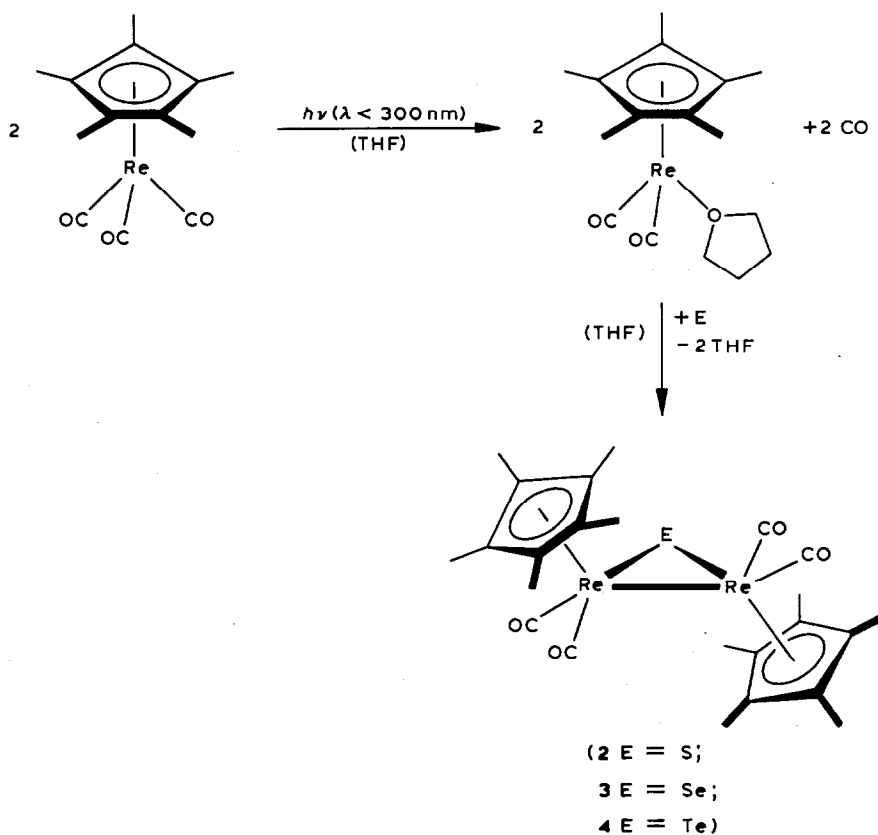


TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DER KOMPLEXE 1-5

Komplex [Cp*Re(CO) ₂] ₂ (μ-E)	IR (Lösung) ^a ν(CO) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR ^b δ(CH ₃) (ppm)	¹³ C-{ ¹ H} NMR ^b	
			δ(CH ₃)	δ(C-Ring)
1 (E = O) [2]	1967w, 1926vs, 1880vs, 1950w	1.98		
2 (E = S)	1960w, 1925vs, 1885s, 1859w	1.97	10.3	100.3
3 (E = Se)	1955w, 1922vs, 1883s, 1864w,sh	2.00	10.6	99.6
4 (E = Te)	1951w, 1921vs ^c , 1883s, 1963w,sh	2.06	11.3	98.9
5 (E = CO) [6]	1971w, 1930s ^d , 1901s, 1877w (1714w, Brücke)	2.00 ^e	10.3 ^e	100.2 ^e

^a CH₂Cl₂-Lösung, wenn nicht anders vermerkt. ^b CDCl₃-Lösung, wenn nicht anders vermerkt. ^c THF.
^d n-Hexan. ^e CD₂Cl₂.

Die photolytierte THF-Lösung von Cp*Re(CO)₃ wird direkt in einer Dunkelreaktion mit dem jeweiligen Chalkogen E (E = S, Se, Te) umgesetzt. Im Falle E = S wird ein Schwefel-Unterschuss verwendet, weil in Gegenwart von überschüssigem Schwefel bevorzugt der einkernige Dischwefel-Komplex Cp*Re(CO)₂S₂ entsteht, über den wir gesondert berichten werden [4]. Zur Darstellung von **3** und **4** kann die THF-Lösung von Cp*Re(CO)₂(OC₄H₈) mit einem Überschuss an Selen bzw. Tellur versetzt werden, da die metallischen Modifikationen dieser schweren Chalkogene ohnehin in THF wenig löslich sind und durch Filtration leicht wieder abgetrennt werden können. Der Tellurkomplex **4** lässt sich jedoch besser mit TeH₂ (vgl. [5]) als Tellurquelle darstellen.

Spektroskopische Charakterisierung

In Tabelle 1 sind die IR- und die ¹H- bzw. ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten der Chalkogen-Komplexe **1-4** zusammengestellt. Zum Vergleich ist auch der CO-verbrückte Komplex [Cp*Re(CO)₂]₂(μ-CO) (**5**) aufgenommen [6].

Die IR-Lösungsspektren der Komplexe **1-5** zeigen im Carbonylbereich so ähnliche Muster für die Valenzabsorptionen der vier terminalen CO-Liganden, dass an einer gleichartigen Struktur der Komplexe kaum gezweifelt werden kann. Sicherlich bestehen ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen den beiden [Cp*Re(CO)₂]-Gruppen.

Nach den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Tabelle 1) sind die beiden Cp*-Ringliganden bei Raumtemperatur äquivalent. Die Signale der Methylsubstituenten am Ring zeigen bei Variation des Chalkogens E in der Reihe **2 - 3 - 4** einen geringen, aber reproduzierbaren Gang zu niedrigerem Feld; die ¹³C-Signale der Ringkohlenstoffatome wandern etwas in umgekehrter Richtung zu höherem Feld.

Die Massenspektren der Chalkogen-Komplexe **2-4** enthalten das Molekülion M⁺, aus dem beim weiteren Zerfall die CO-Liganden abgespalten werden. Bei E = S (**2**) und Se (**3**) treten dabei auch die doppelt geladenen Fragmentionen auf. Char-

TABELLE 2

RHENIUM-HALTIGE FRAGMENTATIONEN IN DEN MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-E})$ (E = S (2), Se (3), Te (4))^a

E = S (2)		E = Se (3)		E = Te (4)		Zuordnung
<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel.} [%] ^b	<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel.} [%] ^c	<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel.} [%] ^d	
788	44	836	39	886	28	$\text{Cp}^*_2\text{Re}_2(\text{CO})_4\text{E}^+ (\equiv M^+)$
732	93	780	72	830	52	$\text{Cp}^*_2\text{Re}_2(\text{CO})_2\text{E}^+$
704	22	752	24	802	10	$\text{Cp}^*_2\text{Re}_2(\text{CO})\text{E}^+$
672	46	720	62	770	32	$(M - 116)^+$
366	8	390	12			$\text{Cp}^*_2\text{Re}_2(\text{CO})_2\text{E}^{2+}$
352	6	376	16			$\text{Cp}^*_2\text{Re}_2(\text{CO})\text{E}^{2+}$
336	36	369	44	385	38	$(M - 116)^{2+}$

^a Die angegebenen Massen beziehen sich auf die Isotopen ¹⁸⁷Re, ⁸⁰Se, ¹³⁰Te. Intensivstes Signal der einfach geladenen Fragmentationen ist jeweils der um zwei Masseneinheiten kleinere Peak der Isotopenzusammensetzung ¹⁸⁵Re/¹⁸⁷Re. ^b Bezogen auf *m/e* 730 $\hat{=}$ 100%. ^c Bezogen auf *m/e* 778 $\hat{=}$ 100%. ^d Bezogen auf *m/e* 41 $\hat{=}$ 100%.

akteristisch für die Massenspektren der Komplexe 2–4 sind weiterhin die zweikernigen Bruchstückionen $(M - 116)^+$ und $(M - 116)^{2+}$, die noch nicht zugeordnet werden konnten. Im Bereich niedriger Massen dominieren die Signale des Cp*-Rings (*m/e* = 135) und seiner Fragmente.

Das Molekülion des Schwefelkomplexes 2, $\text{Cp}^*_2\text{Re}_2(\text{CO})_4\text{S}^+$, konnte auch im FD-Massenspektrum bestätigt werden.

Strukturuntersuchungen

Ein einzelnes $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Se})$ -Molekül (3) ist in Fig. 1 dargestellt; Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 3 aufgeführt. Das Molekül besitzt angenähert C₂-Symmetrie. Die beiden C₅-Ringe sind nahezu parallel; der Winkel zwischen den

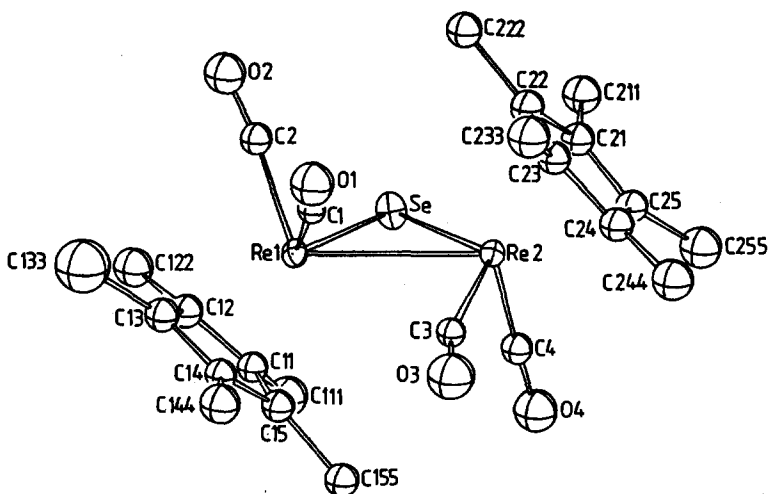


Fig. 1. Molekülstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Se})$ (3).

TABELLE 3

ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) IN $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Se})$ (3) ^a

Re(1)–Re(2)	3.033(1)		
Re(1)–Se	2.498(2)	Re(2)–SE	2.487(2)
Re(1)–C(1)	1.857(16)	Re(2)–C(3)	2.023(17)
Re(1)–C(2)	1.902(17)	Re(2)–C(4)	1.834(17)
Re(1)–C(11)	2.342(16)	Re(2)–C(21)	2.306(17)
Re(1)–C(12)	2.243(18)	Re(2)–C(22)	2.357(16)
Re(1)–C(13)	2.258(19)	Re(2)–C(23)	2.306(17)
Re(1)–C(14)	2.351(17)	Re(2)–C(24)	2.239(18)
Re(1)–C(15)	2.396(17)	Re(2)–C(25)	2.295(17)
Re(1)–Z(1)	1.988	Re(2)–Z(2)	1.958
C(1)–O(1)	1.19(2)	C(3)–O(3)	1.03(2)
C(2)–O(2)	1.13(2)	C(4)–O(4)	1.20(2)
C(11)–C(12)	1.38(2)	C(21)–C(22)	1.45(2)
C(12)–C(13)	1.39(3)	C(22)–C(23)	1.40(2)
C(13)–C(14)	1.42(3)	C(23)–C(24)	1.42(2)
C(14)–C(15)	1.41(2)	C(24)–C(25)	1.44(2)
C(15)–C(11)	1.42(2)	C(25)–C(21)	1.39(2)
Re(1)–Se–Re(2)	74.9(1)		
Se–Re(1)–Re(2)	52.3(1)	Se–Re(2)–Re(1)	52.7(1)
Se–Re(1)–C(1)	120.6(5)	Se–Re(2)–C(3)	120.4(4)
Se–Re(1)–C(2)	80.0(5)	Se–Re(2)–C(4)	86.3(5)
Se–Re(1)–Z(1)	117.6	Se–Re(2)–Z(2)	114.4
Re(2)–Re(1)–C(1)	82.2(5)	Re(1)–Re(2)–C(3)	70.4(4)
Re(2)–Re(1)–C(2)	108.5(5)	Re(1)–Re(2)–C(4)	102.4(6)
Re(2)–Re(1)–Z(1)	126.1	Re(1)–Re(2)–Z(2)	133.5
C(1)–Re(1)–C(2)	81.5(7)	C(3)–Re(2)–C(4)	90.2(7)
Re(1)–C(1)–O(1)	173.3(15)	Re(2)–C(3)–O(3)	161.2(18)
Re(1)–C(2)–O(2)	174.2(18)	Re(2)–C(4)–O(4)	176.5(16)

^a Mit Z(1) und Z(2) sind die Schwerpunkte der C(11) bzw. C(21) enthaltenden C_5 -Ringe bezeichnet.

entsprechenden besten Ebenen beträgt 8.6° . Die Methyl-C-Atome der Cp^* -Ringe liegen zwischen 0.07 und 0.24 Å ausserhalb der zugehörigen besten C_5 -Ringebene, und zwar auf der jeweils dem Re-Atom abgewandten Seite.

Ausser für den bereits bekannten Cyclopentadienyl-Komplex $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-CO})$ [7] liegen nun auch Röntgenstrukturanalysen für $[\text{CpRe}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-S})$ [8] ($\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) und für den Pentamethylcyclopentadienyl-Komplex $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-O})$ (1) [2] vor. In allen diesen Zweikernkomplexen fällt der Metall–Metall-Abstand $d(\text{Re}–\text{Re})$ in einen Bereich, der einer Einfachbindung entspricht [2].

In Tabelle 4 werden einige charakteristische Strukturdaten der genannten Zweikernkomplexe mit dem hier untersuchten Selen-Komplex $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Se})$ (3) verglichen. Dass bei 3 der Re–Re-Abstand (3.032(1) Å) länger und der Winkel am Chalkogen (Re–Se–Re) grösser ist als bei den Vergleichsverbindungen, hängt wohl mit der Grösse des Brückenliganden Se zusammen. Leider konnten bisher keine brauchbaren Kristalle des Tellur-Komplexes 4 erhalten werden. Es ist daher nicht bekannt, ob die zunehmende Grösse des Chalkogenliganden in der Reihe O – S – Se – Te schliesslich zu einer Sprengung der Re–Re-Bindung führen kann.

In allen vier röntgenographisch untersuchten Komplexen (Tabelle 3) stehen die

TABELLE 4
AUSGEWÄHLTE STRUKTURDATEN

Komplex	$d(\text{Re-Re})$ (Å)	$\angle \text{Re-E-Re}$ (°)	$\angle \text{Re-Re-E}$ (°)	$d(\text{Re-E})$ (Å)
$[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2\text{O}$ (1) [2]	2.817(1)	91.1(3)	44.4(2) 44.4(2)	1.973(6) 1.972(8)
$[\text{CpRe}(\text{CO})_2]_2\text{S}$ [8]	2.946(1)	76.4(1)	51.6(1) 52.0(1)	2.387(4) 2.375(4)
$[\text{CpRe}(\text{CO})_2]_2(\text{CO})$ [7]	2.957(1)	91.7(8)	"	2.06 (2)
$[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2]_2\text{Se}$ (3)	3.032(1)	74.9(1)	52.3(1) 52.7(1)	2.498(2) 2.487(2)

^a Keine Angabe in Lit. 7.

Ringliganden (Cp bzw. Cp^{*}) bezüglich des zentralen Dirhenia-Dreirings zueinander in *trans*-Position, d.h. die Molekülsymmetrie ist in erster Näherung C₂.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden routinemässig in N₂-Atmosphäre unter Verwendung wasserfreier und N₂-gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Cp^{*}Re(CO)₃ wurde nach Ref. 9 dargestellt.

Darstellung einer THF-Lösung von Cp^{}Re(CO)₂(OC₄H₈) (vgl. [2], [3])*

Ein 250 ml Schlenkrohr aus Quarzglas mit Gaseinleitungsrohr wird mit 0.5 g (1.2 mmol) Cp^{*}Re(CO)₃ und 200 ml Tetrahydrofuran beschickt. Die Reaktionslösung wird ca. 8 h bestrahlt (Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 700, Quarzlampengesellschaft Hanau), bis die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von Cp^{*}Re(CO)₃ weitgehend verschwunden sind. Während der Photoreaktion perlt ein steter N₂-Strom durch die Lösung. Durch Regulieren des N₂-Durchflusses sowie des Lampenabstandes lässt sich eine übermässige Erwärmung der Photolyse-Lösung verhindern.

Darstellung von [Cp^{}Re(CO)₂]₂S (2)*

Eine wie oben hergestellte Lösung von Cp^{*}Re(CO)₂(OC₄H₈) wird bei Raumtemperatur 4 h mit 30–40 mg (ca. 1 mmol) Schwefelblüte gerührt. Anschliessend dampft man die Lösung im Wasserstrahlvakuum ein, trocknet den Rückstand 3 h im Hochvakuum bei 100°C und nimmt das Rohprodukt in wenig Dichlormethan auf. Die Dichlormethanolösung bringt man auf eine 8 cm hoch mit neutralem Al₂O₃ bedeckte Fritte, saugt trocken und wäscht langsam mit ca. 120 ml Pentan nicht umgesetztes Cp^{*}Re(CO)₃ aus. Danach wird 2 mit ca. 200 ml Dichlormethan in einer breiten goldfarbenen Zone eluiert. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Pentan erhält man 2 in braunorange hexagonalen Plättchen. Ausbeute: 50 mg (10% bezogen auf Cp^{*}Re(CO)₃).

Darstellung von [Cp^{}Re(CO)₂]₂Se (3)*

Eine wie oben hergestellte Lösung von Cp^{*}Re(CO)₂(OC₄H₈) wird bei Raumtemperatur 12 h mit 0.25 g (3.2 mmol) metallischem Selen gerührt. Nicht verbrauchtes Chalkogen wird über Filterflocken abfiltriert, die Reaktionslösung am Was-

serstrahlvakuum zur Trockne gebracht und nicht umgesetztes $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ im Hochvakuum bei 100°C absublimiert. Der Sublimationsrückstand wird mit 5×20 ml Pentan extrahiert und der Pentanextrakt nach Filtration über Filterflocken am Wasserstrahlvakuum auf ca. 20 ml eingengt. Man kristallisiert auf Trockeneis (-78°C) aus, wobei sich **3** als schwarzbrauner, stellenweise orangefarbener mikrokristalliner Überzug an der Wand des Schlenkrohrs abscheidet. Ausbeute: 150 mg (30% bezogen auf $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$). Grössere Kristalle von **3** lassen sich durch langsames Eindunsten einer Dichlormethanolösung an Luft erhalten. Sie besitzen schwarzbraune Farbe und ergeben beim Verreiben ein orangefarbenes Kristallpulver.

Darstellung von $[\text{Cp}^(\text{Re}(\text{CO})_2)_2\text{Te}$ (**4**)*

In einer Tauchlampenapparatur mit einem Quarzlampenschacht, Innen- und Aussenkühlung (vgl. [10]), wird eine Lösung von 1 g (2.47 mmol) $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ in 250 ml THF photolytisiert. Während der 90-minütigen Bestrahlung wird das freigesetzte CO durch Abziehen an der Ölpumpe mehrmals aus der Reaktionsapparatur entfernt. Die bräunlichgelbe Lösung des Solvenskomplexes überführt man in ein mit 0.5 g (1.14 mmol) Al_2Te_3 gefülltes Schlenkgefäss. Nach Zugabe von 2 ml einer stickstoffgesättigten 4 N HCl rührt man die Reaktionslösung bei Raumtemperatur etwa 4 h, wobei ein langsamer Farbumschlag nach violettbraun erfolgt. Nach Filtration über eine 5 cm hoch mit Na_2SO_4 bedeckte Fritte wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Bei der nachfolgenden chromatographischen Reinigung (Säule 30×1.0 cm, Florisil/n-Hexan, -40°C) kann nach dem Auftragen des Rohproduktes mit wenig Diethylether zunächst unverbrauchtes $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$ durch Spülen der Säule mit n-Hexan abgetrennt werden. Mit n-Hexan/Toluol (4/1) isoliert man das Produkt **4** in Form einer orangeroten Zone. Die Chromatographie muss möglichst rasch erfolgen, da sich das aufgetragene Rohprodukt auf der Säule zusehends zersetzt. Kristallisation aus Diethylether bei -35°C , anschliessendes Waschen mit auf -20°C vorgekühltem Diethylether und Trocknen im Hochvakuum führt in einer Ausbeute von 0.2 g (18%, bezogen auf $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_3$) zu orangefarbenen Nadeln. Das Produkt **4** ist in allen polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich, die Lösungen sind luftempfindlich. Die Kristalle schmelzen unter Zersetzung ab 168°C .

Röntgenstrukturanalyse

Alle Röntgenmessungen erfolgten mit graphit-monochromatisierter Mo-K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å) bei Raumtemperatur auf einem Philips-PW1100-Diffraktometer an einem würfelförmigen Kristallfragment (Kantenlänge ca. 0.2 mm). Kristalldaten: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Re}_2\text{Se}$, M 833.87, monoklin, $P2_1/c$, a 18.078(6), b 9.374(3), c 16.658(6) Å, β 115.92(4)°, D_c 2.181 g cm³. Details zu den Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ -Messmethode, $2\theta \leq 46^\circ$; Lp- und (in einem späteren Stadium) Absorptionskorrektur (μ 105.5 cm⁻¹) [11] angebracht. Es wurden 3528 unabhängige Reflexe erhalten. In den weiteren Rechnungen wurden die 3113 Reflexe mit $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$ benutzt. Die Strukturbestimmung erfolgte mittels der Schweratomtechnik; Se- und Re-Atome wurden mit anisotropen, die übrigen Atome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Abschliessende R -Indizes: R 0.065, $R_w(F)$ 0.074. Formfaktorenwerte für Neutralatome aus [12]; Korrekturwerte aus [13]. Benutztes Programmsy-

TABELLE 5
ATOMPARAMETER

Atom	x	y	z	U_{eq}
Re(1)	0.3215(1)	0.0370(1)	0.1135(1)	0.030(1)
Re(2)	0.1675(1)	0.0509(1)	-0.0620(1)	0.027(1)
Se	0.1754(1)	0.0390(1)	0.0906(1)	0.044(1)
C(1)	0.3585(10)	0.1702(16)	0.0568(10)	0.035(3)
O(1)	0.3901(9)	0.2534(16)	0.0272(10)	0.075(4)
C(2)	0.3237(11)	0.1997(17)	0.1828(11)	0.042(4)
O(2)	0.3318(9)	0.2940(15)	0.2279(10)	0.075(4)
C(3)	0.2637(10)	-0.0132(16)	-0.0844(10)	0.030(3)
O(3)	0.2978(11)	-0.0469(16)	-0.1168(12)	0.086(5)
C(4)	0.1296(11)	-0.1331(17)	-0.0755(11)	0.041(4)
O(4)	0.1030(9)	-0.2526(15)	-0.0892(10)	0.072(4)
C(11)	0.3304(10)	-0.1959(16)	0.1678(11)	0.037(4)
C(12)	0.3812(11)	-0.1042(18)	0.2336(12)	0.047(4)
C(13)	0.4423(12)	-0.0586(17)	0.2106(12)	0.046(4)
C(14)	0.4281(10)	-0.1191(17)	0.1268(11)	0.040(4)
C(15)	0.3571(11)	-0.2050(17)	0.0997(12)	0.041(4)
C(111)	0.2595(13)	-0.2943(21)	0.1700(14)	0.061(5)
C(122)	0.3779(13)	-0.0856(21)	0.3246(14)	0.062(5)
C(133)	0.5216(22)	0.0412(32)	0.2683(24)	0.119(11)
C(144)	0.4801(14)	-0.1077(22)	0.0790(14)	0.065(5)
C(155)	0.3246(11)	-0.3095(18)	0.0220(12)	0.047(4)
C(21)	0.0604(11)	0.2089(17)	-0.0952(11)	0.041(4)
C(22)	0.1333(11)	0.2951(17)	-0.0734(11)	0.040(4)
C(23)	0.1589(10)	0.2594(17)	-0.1390(11)	0.040(4)
C(24)	0.1079(11)	0.1521(17)	-0.1972(12)	0.045(4)
C(25)	0.0432(10)	0.1263(16)	-0.1705(11)	0.039(4)
C(211)	0.0020(12)	0.2282(20)	-0.0524(13)	0.059(5)
C(222)	0.1683(12)	0.4065(20)	-0.0004(13)	0.053(4)
C(233)	0.2267(13)	0.3385(21)	-0.1540(14)	0.064(5)
C(244)	0.1081(13)	0.1036(22)	-0.2861(14)	0.066(5)
C(255)	-0.0351(15)	0.0330(22)	-0.2175(16)	0.068(6)

stem: SHELX-76-System [14]. Die Atomparameter sind in Tab. 5 zusammengestellt. Weitere Angaben können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51540 angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie sind wir für die finanzielle Unterstützung der beschriebenen Experimentalarbeiten sehr dankbar. Abbas Razavi dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für ein Stipendium im Sommer 1984.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M.L. Ziegler, E. Guggolz und T. Zahn, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 515.

- 2 W.A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 55.
- 3 W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 383.
- 4 M. Herberhold, B. Schmidkonz und U. Thewalt, in Vorbereitung.
- 5 M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 10.
- 6 J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 27.
- 7 A.S. Foust, J.K. Hoyano and W.A.G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) C65.
- 8 M. Herberhold, D. Reiner, U. Thewalt, T. Debaerdemaeker und K. Ackermann, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1199.
- 9 A.T. Patton, C.E. Strouse, C.B. Knobler und J.A. Gladysz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5804.
- 10 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, 3. Aufl. 1981, S. 1805/6. F. Enke Verlag Stuttgart, 1981.
- 11 N. Walker und D. Stuart, *Acta Cryst. A*, 39 (1983) 158.
- 12 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst. A*, 24 (1968) 321.
- 13 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 14 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.