

## **Diacylverbrückte Oktacarbonylirhenium-Komplexe $(OC)_4Re(\mu-C(R)O)_2Re(CO)_4$ (R = t-Butyl, 2,4,6-tri-t-Butylphenyl). Stabilisierung einer Zwischenstufe bei der Decarbonylierung von Acyl-Carbonyl-Metallkomplexen \***

**Martin J. Schweiger, Ulrich Nagel und Wolfgang Beck \***

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (Deutschland)*  
 (Eingegangen den 22. April 1988)

### **Abstract**

Acyl chlorides  $RCOCl$  having bulky R substituents such as t-Bu and 2,4,6-tri-t-butylphenyl, react with pentacarbonylrhenate to give the acyl complexes  $RCORe(CO)_5$  which on heating give the acyl-bridged compounds. From molecular orbital calculations, Berke and Hoffmann have predicted that analogous complexes could be possible intermediates for methyl migration in  $CH_3Mn(CO)_5$ . The bimetallic complex with  $R = 2,4,6-C_6H_2(CMe_3)_3$  has been characterized by X-ray diffraction. A trimetallic triacyl complex is formed from 1,3,5- $C_6H_3(COCl)_3$  and  $[Re(CO)_5]^-$ .

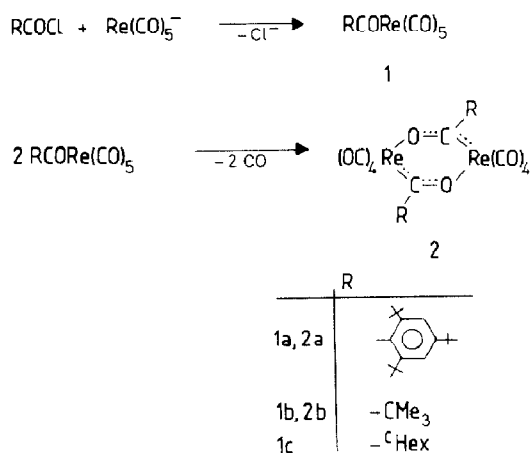
### **Zusammenfassung**

Die Säurechloride  $RCOCl$  mit den sperrigen Resten R (t-Bu, 2,4,6-tri-t-Butylphenyl) setzen sich mit Pentacarbonylrhenat zu den entsprechenden Acyl-Metallkomplexen  $RCORe(CO)_5$  um, die beim Erhitzen unter Eliminierung von CO die acylverbrückten Verbindungen liefern. Analoge Komplexe wurden anhand einer Molekülorbital-Berechnung von Berke und Hoffmann als möglich Zwischenstufen bei der Methylwanderung in  $CH_3Mn(CO)_5$  vorausgesagt. Der zweikernige Komplex mit  $R = 2,4,6-C_6H_2(CMe_3)_3$  wurde durch Kristallstrukturbestimmung charakterisiert. Ein dreikerniger Triacylkomplex entsteht in analoger Reaktion aus 1,3,5-Benzol-tricarbonsäurechlorid und  $[Re(CO)_5]^-$ .

---

Der Einsatz von sperrigen Resten hat sich zur kinetischen Stabilisierung von thermodynamisch instabilen Verbindungen der Hauptgruppenelemente als überaus erfolgreich erwiesen [1]. Wir setzten Pentacarbonylrhenat mit den Acylchloriden

\* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

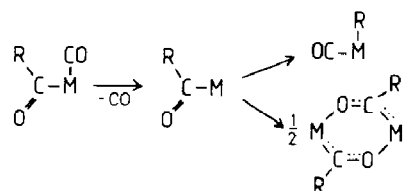


Schema 1.

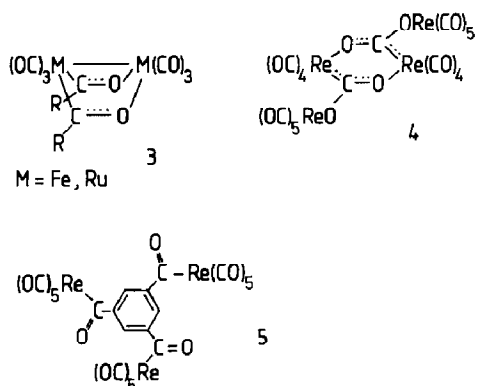
RCOCl (R = 2,4,6-tri-*t*-Butylphenyl, *t*-Butyl, *c*-Hexyl) um. Dabei ließen wir uns von der Vorstellung leiten, daß nach Abspaltung von CO Komplexe mit agostischer Re–H–C-Bindung [2] entstehen könnten. Die Reaktion vollzieht sich jedoch wie folgt (s. Schema 1).

Die Verbindungen **1** zeigen im IR-Spektrum wie andere Acylrheniumpentacarbonyle [3–5] eine charakteristische Acylbande bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Beim Erhitzen von **1** erfolgt Eliminierung von CO (Gasphasen-IR-Spektrum) und Bildung der acylverbrückten Komplexe **2**. Die Acylbande in **2** ist gegenüber **1** erwartungsgemäß nach kleineren Wellenzahlen verschoben ( $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ ). Auf anderem Wege wurden von Fischer [6] und Kaesz [7] und Mitarbeitern diacyl-verbrückte Eisen- und Ruthenium-Komplexe **3** erhalten, wobei hier beide Acyl-Kohlenstoffatome am gleichen Metallatom gebunden sind. Zahlreiche weitere Metallverbindungen mit ein, zwei und drei Acylbrücken wurden beschrieben [8].

Acylpentacarbonylrhenium-Komplexe  $\text{RCORe}(\text{CO})_5$  mit kleinen Resten R werden normalerweise beim Erhitzen unter Bildung der Alkyl- bzw. Arylpentacarbonyl-Rheniumverbindungen  $\text{RRe}(\text{CO})_5$  decarbonyliert [3–5]. Die Decarbonylierung verläuft unter Abspaltung eines *cis*-ständigen CO-Liganden, an dessen Koordinationsstelle der organische Rest wandert [9,10]. Diese Wanderung wird durch sterisch anspruchsvolle Reste gehindert, so daß sich in unserem Falle die koordinativ ungesättigte Zwischenstufe  $\text{RCORe}(\text{CO})_4$  unter Dimerisierung zu **2** stabilisiert. In einer theoretischen Studie wurden acylverbrückte Komplexe, die gegenüber den monomeren Verbindungen  $\text{RCOM}(\text{CO})_4$  stabiler sind, als mögliche Zwischenstufen bei der Decarbonylierung von Acyl-Metallverbindungen vorausgesagt [10] (s. Schema 2). Nesmeyanow et al. [4] fanden, daß bei der thermischen



Schema 2



Decarbonylierung von Pentacarbonyl(2-toluy)rhennium quantitativ  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  entsteht, was ebenfalls auf sterische Faktoren zurückgeführt wurde. Beim Erhitzen von Pentacarbonyl(c-hexanoyl)rhennium (**1c**) entsteht nicht der acylverbrückte Komplex. Ein dreikerniger Triacyl-Komplex **5** bildet sich in analoger Reaktion aus 1,3,5- $\text{C}_6\text{-H}_3(\text{COCl})_3$  und Pentacarbonylrhennat.

### Kristallstrukturbestimmung von **2a**

Figur 1 zeigt eine Übersicht über ein Molekül von **2a**. Die Tabellen 1 und 2 geben die Atomkoordinaten und ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von **2a** wieder. In **2a** bilden zwei  $\text{Re}-\text{C}(\text{R})-\text{O}$ -Einheiten einen nur leicht wannenförmigen Sechsring (maximale Abweichung von der Ebene 23 pm). In **4** [11] sind die Abweichungen von der Ebene noch geringer, während in **3**, bedingt durch die Metall-Metall-Bindung, eine ausgeprägte Wannenform gefunden wird [6,7]. Die gemittelten  $\text{Re}-\text{C}$ - (220(2) pm) und  $\text{Re}-\text{O}$ -Abstände (211(2) pm) entsprechen denen in **4** ( $\text{Re}-\text{C}$  220(2),  $\text{Re}-\text{O}$

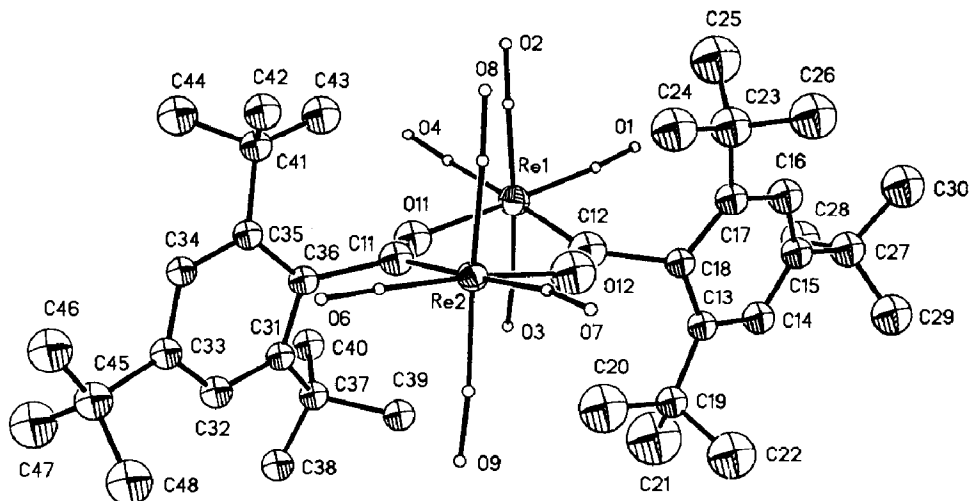


Fig. 1. Molekülstruktur von **2a**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 1

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **2a**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i>
Re(1)	1058(1)	2914(1)	1527(1)	85(1) <sup>a</sup>
C(1)	331(37)	1702(25)	1040(21)	130(13)
O(1)	-271(27)	1031(18)	686(15)	155(10)
C(2)	2468(37)	2974(24)	752(21)	119(12)
O(2)	3246(26)	2983(16)	268(15)	134(8)
C(3)	-636(37)	2849(23)	2104(20)	111(11)
O(3)	-1697(29)	2852(18)	2400(16)	153(10)
C(4)	-285	3366	703	185(18)
O(4)	-589	3728	283	235(16)
Re(2)	4365(1)	4153(1)	3031(1)	66(1) <sup>a</sup>
C(6)	5494(27)	5337(18)	3329(15)	74(7)
O(6)	6140(19)	6040(13)	3525(11)	88(6)
C(7)	5745(33)	3644(21)	3501(18)	100(10)
O(7)	6725(24)	3436(15)	3915(13)	119(7)
C(8)	5372(29)	3936(19)	2073(16)	86(9)
O(8)	6055(20)	3855(14)	1510(11)	103(6)
C(9)	3692(28)	4364(19)	4079(17)	85(9)
O(9)	3430(20)	4582(14)	4736(12)	108(7)
C(11)	2628(28)	4676(19)	2431(16)	85(8)
O(11)	1676(20)	4296(13)	2024(11)	103(6)
C(12)	2361(36)	2451(23)	2424(20)	107(10)
O(12)	3260(28)	2848(18)	2839(15)	142(9)
C(13)	943(25)	1032(17)	3053(14)	68(7)
C(14)	174(28)	161(18)	2865(16)	84(8)
C(15)	500(27)	-425(18)	2216(16)	82(8)
C(16)	1619(30)	-176(21)	1804(18)	97(10)
C(17)	2451(28)	672(19)	1982(16)	80(8)
C(18)	1978(23)	1340(16)	2544(13)	65(7)
C(19)	695(27)	1558(18)	3828(15)	75(7)
C(20)	1305(43)	2490(27)	3945(25)	181(18)
C(21)	-829(53)	1553(36)	3967(31)	248(26)
C(22)	1152(43)	1120(28)	4525(23)	175(18)
C(23)	3761(36)	786(24)	1489(21)	125(12)
C(24)	4744(37)	1661(23)	1717(21)	144(14)
C(25)	3387(45)	661(30)	634(24)	185(19)
C(26)	4579(38)	49(25)	1626(22)	155(15)
C(27)	-554(35)	-1339(22)	2000(19)	107(10)
C(28)	-1828(37)	-1117(25)	1588(21)	140(14)
C(29)	-885(38)	-1758(25)	2739(21)	143(14)
C(30)	142(40)	-2048(26)	1452(22)	158(15)
C(31)	1876(23)	6112(16)	3242(13)	59(6)
C(32)	2391(25)	6958(17)	3677(15)	73(7)
C(33)	3537(25)	7515(17)	3448(14)	67(7)
C(34)	4049(23)	7226(15)	2720(13)	60(6)
C(35)	3628(23)	6393(16)	2296(14)	61(6)
C(36)	2613(24)	5764(16)	2598(14)	65(7)
C(37)	385(24)	5655(16)	3424(14)	64(7)
C(38)	-236(26)	6175(17)	4063(15)	81(8)
C(39)	461(26)	4718(16)	3718(15)	75(7)
C(40)	-535(26)	5491(18)	2683(15)	83(8)
C(41)	4118(26)	6161(17)	1470(15)	73(7)
C(42)	5789(26)	6206(18)	1527(16)	87(8)
C(43)	3409(31)	5282(20)	996(18)	108(10)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U
C(44)	3857(33)	6928(21)	1022(18)	112(11)
C(45)	4111(31)	8413(20)	3989(17)	96(9)
C(46)	5536(32)	8836(22)	3729(19)	120(12)
C(47)	3049(36)	9043(25)	3997(22)	150(15)
C(48)	4463(35)	8212(24)	4879(19)	131(13)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von **2a**

Re(1)–C(1)	192.8(35)	Re(1)–C(2)	196.1(38)
Re(1)–C(3)	196.5(36)	Re(1)–C(4)	210.8(2)
Re(1)–O(11)	214.0(19)	Re(1)–C(12)	217.8(36)
C(1)–O(1)	116.6(41)	C(2)–O(2)	115.3(46)
C(3)–O(3)	117.5(47)	C(4)–O(4)	101.4(1)
Re(2)–C(6)	194.9(25)	Re(2)–C(7)	183.7(34)
Re(2)–C(8)	197.1(28)	Re(2)–C(9)	194.4(29)
Re(2)–C(11)	221.8(29)	Re(2)–O(12)	208.3(26)
C(6)–O(6)	115.1(31)	C(7)–O(7)	125.1(41)
C(8)–O(8)	120.3(35)	C(9)–O(9)	118.0(35)
C(11)–O(11)	115.0(30)	C(11)–C(36)	164.4(38)
C(12)–O(12)	113.1(39)	C(12)–C(18)	171.5(43)
C(1)–Re(1)–O(11)	174.3(13)	C(2)–Re(1)–O(11)	92.9(11)
C(3)–Re(1)–O(11)	90.6(11)	C(4)–Re(1)–O(11)	86.8(6)
C(1)–Re(1)–C(12)	92.2(14)	C(2)–Re(1)–C(12)	95.3(15)
C(3)–Re(1)–C(12)	96.3(14)	C(4)–Re(1)–C(12)	176.9(10)
O(11)–Re(1)–C(12)	92.8(10)	C(6)–Re(2)–C(11)	94.0(11)
C(7)–Re(2)–C(11)	176.2(12)	C(8)–Re(2)–C(11)	95.5(11)
C(9)–Re(2)–C(11)	94.1(11)	C(6)–Re(2)–O(12)	173.1(11)
C(7)–Re(2)–O(12)	84.5(12)	C(8)–Re(2)–O(12)	92.2(11)
C(9)–Re(2)–O(12)	91.0(11)	C(11)–Re(2)–O(12)	91.8(10)
Re(2)–C(11)–O(11)	129.9(23)	Re(2)–C(11)–C(36)	117.7(15)
O(11)–C(11)–C(36)	112.4(25)	Re(1)–O(11)–C(11)	133.0(21)
Re(1)–C(12)–O(12)	128.8(29)	Re(1)–C(12)–C(18)	116.9(17)
O(12)–C(12)–C(18)	114.3(31)	Re(2)–O(12)–C(12)	137.3(28)

216(2) bzw. 213(2) pm) [11]. Eine detaillierte Diskussion der Bindungslängen erscheint jedoch wegen der großen Standardabweichungen und den hohen Differenzen äquivalenter Bindungen nicht sinnvoll. Ein Hinweis auf die hohe sterische Beanspruchung des Moleküls liefern die großen Abweichungen der Acylkohlenstoffatome aus den Ringebenen der Tri-*t*-butylphenyl-Gruppen (84 bzw. 86 pm). Die Ringatome selbst zeigen maximal 10 pm Abweichung von der  $C_6$ -Ringebene. Die tertiären Kohlenstoffatome der *t*-Butylgruppen sind dagegen bis zu 50 pm aus dieser Ebene herausgedreht.

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Argon in Schlenkrohren. Die organischen Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt. Das Wasser war entmineralisiert

und Ar-gesättigt. Zur Abtrennung von Niederschlägen wurde eine Laborzentrifuge (Macrofuge 6-4 Fa. Heraeus-Christ) mit Kunststoffeinsätzen für Schlenkrohre verwendet. Durch Kühlung des Einsatzes mit Trockeneis ist eine Tieftemperatur-zentrifugation möglich. IR-Spektren: Perkin-Elmer 325, 297. FT-IR-Spektren: Nicolet 5 ZDX.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: JEOL FX-90. Molmasse: Knauer Dampfdruck-Osmometer. Schmelz- und Zersetzungspunkte: Mel-Temp, Laboratory Devices. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden in abgeschmolzenen Röhren unter Argon bestimmt und sind unkorrigiert.

#### *2,4,6-Tri-*t*-butylbenzoylchlorid*

450 mg (1.56 mmol) Tri-*t*-butylbenzoesäure [12,13] wurde in 20 ml Ether gelöst und mit 256 mg (2 mmol) Chlormethylendimethyliminiumchlorid (Vilsmeier-Reagenz) versetzt. Nach 1.5 d wurde die Ether-Lösung abgetrennt und eingedampft. Der gelbliche Festkörper wurde bei ca. 120 °C im Hochvakuum sublimiert; dabei wurden 428 mg (89%) des farblosen Säurechlorids erhalten. Fp. 147–152 °C (Lit. [13]) 146–149 °C, Lit. [12] 150–155 °C). IR (Nujol):  $\nu$  1800 (–C(O)Cl).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.34 (s, 18H, 2-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.47 (s, 9H, 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.47 (s, 2H, Aromaten-H).

#### *Allgemeine Methode zur Darstellung von Acylpentacarbonylrhenium-Komplexen*

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  in THF wird im Eisbad mit ca. 1%igem Natriumamalgame zu  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  reduziert [14]. Für die weitere Umsetzung wird von einer Ausbeute an Anion von 70% ausgegangen. Die THF-Lösung wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt und auf –78 °C abgekühlt; dabei fällt  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  als zitronengelber Festkörper aus, der nach Zentrifugieren bei ca. –60 °C isoliert werden kann. Zur Suspension von  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei –78 °C wird eine Lösung des Säurechlorids in  $\text{Et}_2\text{O}$  getropft. Nach einigen Stunden wird der jeweilige Ansatz aufgetaut,  $\text{Et}_2\text{O}$  abgezogen und der Rückstand mit *n*-Hexan und anschließend mehrmals mit Wasser gewaschen.

#### *Pentacarbonyl(2,4,6-tri-*t*-butylbenzoyl)rhenium (1a)*

Umkrist. aus Hexan, Ausbeute 67%. IR (KBr):  $\nu$  2133m, 2036s, 2018s, 1987s (M-CO), 1596s ( $\text{>CO}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.34 (s, 18H, 2-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.36 (s, 9H, 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.25 (s, 2H, Aromaten-H).

#### *Pentacarbonylpivaloylrhenium (1b)*

Sublimation bei 55 °C i.Hochvak. Ausbeute 74%, Fp. 108–110 °C. IR (KBr):  $\nu$  2131m, 2056m, 2004s, 1985s, 1945sh (M-CO), 1586s, 1570sh ( $\text{>CO}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.99 (s). (Gef.: C, 29.12; H, 2.15.  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{Re}$  ber.: C, 29.20; H, 2.21%. Molmasse 411.4).

#### *Pentacarbonyl(*c*-hexanoyl)rhenium (1c)*

Sublimation 50 °C i.Hochvak. Ausbeute 94% (bezogen auf Säurechlorid), Fp. 108–110 °C (Zers.). IR (KBr):  $\nu$  2131m, 2060sh, 2025sh, 2000ss, 1985sh (M-CO), 1590s, ( $\text{>CO}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  2.7 (m, 1H), 1.9–1.1 (m, 10H). (Gef.: C, 32.48; H, 2.52.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Re}$  ber.: C, 32.95; H, 2.53%. Molmasse 437.4).

*Tris(pentacarbonyl)(trimesoyl)trirhenium (5)*

Ausbeute 78%, Fp. 203–205 °C (Zers.). IR (KBr):  $\nu$  2137m, 2070sh, 2000ss(br) (M-CO), 1583s, 1563sh ( $\text{>CO}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta$  7.53 (s). (Gef.: C, 24.24; H, 0.39.  $\text{C}_{24}\text{H}_3\text{O}_{18}\text{Re}_3$  ber.: C, 25.33; H, 0.27%. Molmasse 1137.9).

*Bis[(tetracarbonyl)( $\mu$ -tri-*t*-butylbenzoyl)rhenium)] (2a)*

0.05 g (0.08 mmol) **1a** wurden unter vermindertem Druck für 4 h auf 90 °C erwärmt. Die anfangs gebildete Schmelze war zu diesem Zeitpunkt erstarrt. Anschließend wurde bei 70 °C i. Hochvak. sublimiert, wobei  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  entfernt wurde. Das dunkelgelbe Pulver besteht aus einem Gemisch von **1a** und **2a**, wie aus den IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren hervorgeht.

IR (KBr):  $\nu$  2087m, 2027sh, 2006s, 1989s, 1952s, 1926sh (M-CO), 1512s (M-C-O-M).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.28 (s, 18H, 2-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.32 (s, 9H, 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.31 (s, 2H, Aromaten-H).

*Kristallstrukturbestimmung von 2a [15]*

**2a** wurde aus  $\text{Et}_2\text{O}$  kristallisiert und ein Bruchstück der Größe  $0.35 \times 0.1 \times 0.2$  mm im Vakuum in ein Markröhrchen eingeklebt.

*Kristalldaten:*  $\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{O}_{10}\text{Re}_2$ ,  $M = 1143.4$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a$  970.5(5),  $b$  1520.3(6),  $c$  1704.9(8) pm,  $\alpha$  97.59(4),  $\beta$  93.58(4),  $\gamma$  98.62(4)°,  $V$  2.457(2) nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}}$  1.55 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  (Mo- $K_\alpha$ ) 50.4 cm<sup>-1</sup>.

*Datensammlung und Auswertung:* Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 30 °C,  $\omega$ -Scan,  $2\theta$ -Bereich 4–50°, Scangeschwindigkeit 4–30°/min (Minimum bei  $I < 400$ , Maximum bei  $I > 3000$  counts/s), 8250 Reflexe gemessen ( $-h, \pm k, \pm l$ ), zu 7631 unabhängigen gemittelt, davon 3954 beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ], empirische Absorptionskorrektur anhand von 396 Messungen im  $\psi$ -Scan (min. relative Transmission 0.61).

*Strukturanalyse und Verfeinerung:* Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourierrecycling, 237 Parameter verfeinert, H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt; die Ortskoordinaten von C(4) und O(4) konnten nicht verfeinert werden; sie sind aus einer Differenzfourier-Synthese entnommen und bei der letzten Verfeinerung festgehalten.  $R = 0.0936$ ,  $R_w = 0.0908$  [ $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0009 \cdot F^2)$ ], maximale Restelektronendichte 3.54 e Å<sup>-3</sup> (nahe dem Re-Atom).

*Bis[ $\mu$ -*t*-butanoyl(tetracarbonyl)rhenium] (2b)*

0.26 g (0.6 mmol) **1b** wurden unter leicht vermindertem Druck ca. 1 h auf 110 °C erhitzt. Die gelbbraune Schmelze erstarrte beim Abkühlen und wurde dann bei 60 °C im Hochvakuum sublimiert. Es wurden 0.13 g **1b** zurückgewonnen. **2b** (0.11 g entspr. 95% Ausbeute, bezogen auf umgesetztes **1b**) verblieb als hellbrauner Rückstand. Fp. 93–98 °C.

IR (KBr):  $\nu$  2093m, 2015s, 2000s, 1981s, 1972s, 1952s–1914s(br) (M-CO), 1520s (M-C-O-M). IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu$  2092m, 2007ss, 1979sh, 1929s (M-CO), 1518s (M-C-O-M).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.08 (s). (Gef.: C, 28.04; H, 2.33.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{Re}_2$  ber.: C, 28.20; H, 2.37%. Molmasse 766.7; Gef.: 759 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )).

**Dank**

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung. Herr Professor G.

Märkl, Universität Regensburg, danken wir für präparative Hinweise, Herrn Privatdozent Dr. H. Berke, Universität Konstanz, für Diskussionen.

## Literatur

- 1 Vgl. z.B. A.H. Cowley, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 386; *Phosphorus Sulfur*, 26 (1986) 31; *Polyhedron*, 3 (1984) 389; G. Raabe und J. Michl, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 419; P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 399.
- 2 M. Brookhart und M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 395.
- 3 W. Hieber, G. Braun und W. Beck, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 901. W. Beck, W. Hieber und H. Tengler, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 862.
- 4 A.N. Nesmeyanow, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und A.A. Ioganson, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, (1968) 381; *ibid.*, (1968) 1801.
- 5 N.M. Boag und H.D. Kaesz in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, Oxford, 1982, S. 228.
- 6 E.O. Fischer, V. Kiener, D.St.P. Bunbury, E. Frank, P.F. Lindley und O.S. Mills, *Chem. Commun.*, (1968) 1379; P.F. Lindley und O.S. Mills, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1279; E.O. Fischer und V. Kiener, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 215; 42 (1972) 447.
- 7 C.E. Kampe, N.M. Boag und H.D. Kaesz, *J. Mol. Catal.*, 21 (1983) 297; C.E. Kampe und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4646.
- 8 Vgl. z.B. J.R. Blickensderfer und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2681; J.R. Blickensderfer, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2686; S. Merlino, G. Montagnoli, G. Braca und G. Sbrana, *Inorg. Chim. Acta*, 27 (1978) 233; C.M. Lukehart, *Acc. Chem. Res.*, 14 (1981) 109; C.M. Jensen, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5926; T.S. Targos, G.L. Geoffroy und A.L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 233; G. Erker, R. Lecht, I.L. Petersen und H. Bönemann, *Organometallics*, 6 (1987) 1962; P.M. Fritz, M. Steimann und W. Beck, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 253; W. Beck und K. Sünkel, *Chem. Rev.*, im Druck; A.R. Cutler, P.K. Hanna und J.C. Vites, *Chem. Rev.*, im Druck und dort zit. Literatur.
- 9 F. Calderazzo, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 305; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 299. Für neuere Literatur über den Mechanismus siehe: T.M. McHugh und A.J. Rest, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2323; T.C. Flood, J.E. Jensen und J.A. Statler, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4410; F.U. Axe und D.S. Marynick, *Organometallics*, 6 (1987) 572; *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 3728 und dort zitierte Literatur.
- 10 H. Berke und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7227.
- 11 W. Beck, K. Raab, U. Nagel und M. Steimann, *Angew. Chem.*, 94 (1984) 556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 526; K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3830.
- 12 H.A. Staab und D. Lauer, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 864.
- 13 (a) G. Märkl, persönliche Mitteilung; (b) H. Sejпка, Dissertation, Universität Regensburg 1987.
- 14 W. Hieber und G. Braun, *Z. Naturforsch. B*, 14 (1959) 132.
- 15 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53093, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.