

## Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

### LXVI \*. Zur Reaktivität von Hexahydrido( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII), ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReH<sub>6</sub>

Wolfgang A. Herrmann \*, Helmut G. Theiler, Eberhardt Herdtweck und Paul Kiprof

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching b. München (Deutschland)*

(Eingegangen den 21. Dezember 1988)

#### Abstract

The thermally rather stable complex hexahydrido( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium, ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReH<sub>6</sub> (**1**), undergoes a variety of thermal and photochemical reactions involving partial or complete loss of the hydrido ligands. Thus heating of **1** yields the dinuclear hydrido complex of composition [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**2**), which displays two bridging and four terminal hydrido ligands (X-ray diffraction study of the derivative [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)ReH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**2'**)). The dinuclear  $\mu$ -hydrido chloro complex [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Re(H)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3**) is isolated in 20% yield from a solution of **1** in carbon tetrachloride, while treatment of **1** with either elemental iodine (thermal reaction) or methyl iodide (photochemical reaction) yields the novel iodo derivative **4** formulated as [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReI<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. In all these reactions, rhenium(IV) compounds are formed. By way of contrast, rhenium(III) complexes are obtained from **1** upon treatment with a phosphane such as trimethylphosphane or dimethyl(phenyl)phosphane. In the absence of chlorinated solvents, the complexes ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReH<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>R)<sub>2</sub> (**5a**: R = CH<sub>3</sub>; **5b**: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) are formed under UV irradiation (n-hexane as solvent), whereas the chloro complexes ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Re(H)Cl(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**6a**) and ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**7a**) are formed under same conditions when these reactions are conducted in methylene chloride solutions. All three types of rhenium(III) complexes undergo one-electron oxidations as indicated by cyclovoltammetric measurements. On the basis of the oxidation potentials, which are in the order of 0.13 V (vs. NHE; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), chemical oxidation is possible by means of silver(I) compounds; the rhenium(IV) cations **8**, **9**, and **10** having the same composition as their precursors **7**, **6**, and **5**, respectively, are formed

\* LXV. Mitteilung vgl. Ref. 1.

in quantitative yields. Compound **5b** has a pseudo-square-pyramidal structure (X-ray diffraction ( $-50^{\circ}\text{C}$ )), with the two phosphane ligands adopting *trans* positions relative to each other. Finally, complete hydrogen elimination from **1** can be achieved with carbon monoxide under pressure at high temperatures (70 bar/ $160^{\circ}\text{C}$ ), with the known rhenium(I) compound  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$  (**11**) being formed in good yield.

### Zusammenfassung

Der thermisch ziemlich stabile Komplex Hexahydrido( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium,  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReH}_6$  (**1**), kann einer Vielzahl von thermisch und photochemisch induzierten Reaktionen unter partiellem oder vollständigem Verlust der Hydrido-Liganden zugeführt werden. So führt Erhitzen von **1** zu dem zweikernigen Komplex **2** der Zusammensetzung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReH}_3]_2$ , der zwei verbrückende und vier terminale Wasserstoffliganden besitzt (Röntgenstrukturanalyse des Derivats  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{ReH}_3]_2$  (**2'**)). Der zweikernige ( $\mu$ -Hydrido)chloro-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{H})\text{Cl}_2]_2$  (**3**) entsteht in 20% Reinausbeute, wenn **1** in Tetrachlorkohlenstoff gelöst wird, während die Behandlung von **1** entweder mit elementarem Iod (thermische Reaktion) oder mit Methyljodid (photochemische Reaktion) die neue Verbindung **4** mit der Formel  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReI}_3]_2$  ergibt.

Während die genannten Reaktionen Rhenium(IV)-Derivate liefern, erhält man Rhenium(III)-Komplexe bei der Umsetzung von **1** mit Phosphanen wie beispielsweise Trimethylphosphan oder Dimethyl(phenyl)phosphan: In Abwesenheit von chlorhaltigen Reagenzien (z.B.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bilden sich unter UV-Bestrahlung (n-Hexan als Lösungsmittel) die Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReH}_2(\text{PMe}_2\text{R})_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ , **5a**;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ; **5b**). In Methylenchlorid-Lösungen bilden sich unter denselben Reaktionsbedingungen die chlorhaltigen Trimethylphosphan-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{H})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  (**6a**) und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2(\text{PMe}_3)_2$  (**7a**). Diese drei Rhenium(III)-Verbindungen ermöglichen Einelektronen-Oxidationen, wie aus cyclovoltammetrischen Messungen hervorgeht. Entsprechend dem Oxidationspotential im Bereich um 0.13 V (vs. NWE;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ist die Oxidation chemisch mit Silber(I)-Salzen möglich; die Rhenium(IV)-Kationen **8**, **9** und **10**, welche dieselbe Zusammensetzung wie ihre Vorstufen **7**, **6** bzw. **5** haben, entstehen dabei quantitativ. Die Verbindung **5b** hat nach den Ergebnissen einer Einkristall-Röntgenbeugungsstudie ( $-50^{\circ}\text{C}$ ) eine pseudoquadratisch-pyramidale Struktur; die beiden Phosphan-Liganden stehen zueinander in *trans*-Positionen. Schließlich erreicht man komplette Wasserstoff-Eliminierung von **1** mit Kohlenmonoxid bei 70 bar/ $160^{\circ}\text{C}$ , wobei in guten Ausbeuten der bekannte Rhenium(I)-Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$  (**11**) entsteht.

### Einleitung

Hydrido-Komplexe der Übergangsmetalle werden seit Jahren anhaltend intensiv untersucht [2,3]. Dies liegt vor allem an der ausgeprägten Reaktivität und an der potentiell katalytischen Aktivität solcher Verbindungen. Die Anhäufung von Hydrido-Liganden an Übergangsmetallen führt nämlich oft zum Phänomen der sog. CH-Aktivierung gesättigter Kohlenwasserstoff-Verbindungen [4]. Die von Felkin et

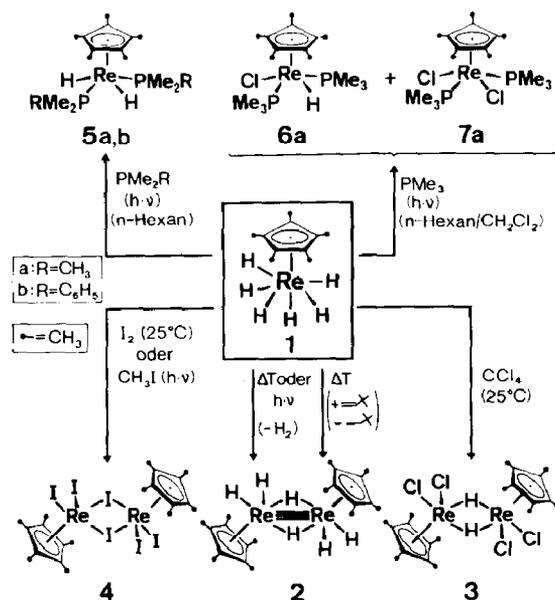
al. untersuchte Substanzklasse  $\text{ReH}_7(\text{PR}_3)_2$  katalysiert die durch Neohexen bewirkte Dehydrierung von Alkanen zu Olefinen [5]. Anknüpfend an eine vorläufige, die Synthese der Titelverbindung Hexahydrido( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl) rhenium(VII) (**1**) beschreibende Kurzmitteilung [6] und in Ergänzung sporadischer Anmerkungen [7] berichten wir jetzt etwas ausführlicher über die Chemie dieser bemerkenswerten Substanz. **1** weist nach  $T_1$ -NMR-Messungen ausschließlich voneinander unabhängige H-Liganden auf, also keine  $\eta^2$ -gebundenen  $\text{H}_2$ -Moleküle [8].

## A. Präparative Ergebnisse

### I. Thermischer Abbau

Im Gegensatz zu den Triaryl- und Trialkylphosphan-Komplexen der allgemeinen Formel  $\text{ReH}_7(\text{PR}_3)_2$ , welche im Temperaturbereich um  $60^\circ\text{C}$  Abbauprozessen unterliegen und dabei insbesondere Komplexe des Typs  $[\text{ReH}_x(\text{PR}_3)_2]_n$  oder – in Anwesenheit anderer Liganden – den Verbindungstyp  $\text{ReH}_5(\text{PR}_3)\text{L}$  ergeben ( $\text{L} = \text{NR}_3, \text{PR}_3, \text{AsR}_3$ ) [9], ist die Titelverbindung **1** thermisch bemerkenswert beständig. Dies zeigt sich u.a. daran, daß sie bis zum Schmelzpunkt ( $192^\circ\text{C}$ ) unzersetzt erhitzt werden kann. Erst weiteres Erwärmen der Schmelze auf ca.  $200^\circ\text{C}$  führt zu Wasserstoff-Abspaltung; dabei bildet sich der zweikernige, rotbraune Hydrido-Komplex **2** (Schema 1), den wir analytisch, spektroskopisch sowie strukturchemisch (Einkristall-Röntgenstrukturanalyse) charakterisiert haben (Abschnitt B.I und Exp. Teil).

Dieser Komplex ist wie seine Vorstufe **1** luftbeständig, und zwar sowohl kristallin als auch in chemisch inerten Lösungsmitteln (z.B. Toluol). Erhitzt man **1** in einer geschlossenen Apparatur mit Alkenen auf  $200^\circ\text{C}$ , so wird der abgespaltene Wasserstoff auf diese übertragen. Neben den Hydrierungsreaktionen laufen dabei an



Schema 1.

verzweigten Alkenen Umlagerungs- und H-Austauschreaktionen ab. Setzt man beispielsweise perdeuteriertes **1** (Exp. Teil) mit 3,3-Dimethylbuten(1) um, so erhält man nicht nur Neohexan- $d_2$ , sondern auch etliche Hexan-Isomere mit höherem Deuterierungsgrad bis  $d_7$  [10]. Da *Alkane* unter denselben Bedingungen *nicht* deuteriert werden, scheidet die Beteiligung von CH-Aktivierungsprozessen an solchen Reaktionen aus. Außerdem ist die beobachtete Olefin-Hydrierung an relativ hohe Temperaturen (ca. 200 °C) gebunden.

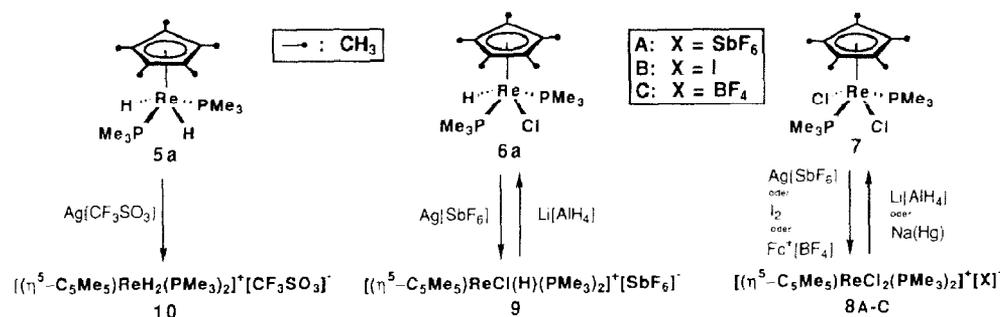
Im Gegensatz zu seiner beträchtlichen thermischen Resistenz ist **1** ausgesprochen *lichtempfindlich*. Seine farblosen n-Hexan- oder Tetrahydrofuran-Lösungen färben sich bei UV-Bestrahlung ( $\lambda < 300$  nm; Quarzglas) bei 0 °C rasch rotbraun. Unter  $H_2$ -Abspaltung entsteht wiederum der zweikernige Komplex **2**, der aber bei weiterer Lichteinwirkung undefiniert zerfällt.

## II. Halogenierungsreaktionen

Die Titelverbindung **1** reagiert mit Halogenalkanen. So scheidet sich aus Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen von **1** bei Raumtemperatur der neuartige, gut kristallisierende Rhenium(IV)-Komplex **3** ab; er entsteht auch in Chloroform-Lösungen, allerdings in geringeren Ausbeuten und erst bei längeren Reaktionszeiten. Es gilt allerdings festgehalten zu werden, daß die Bildung von **3** nicht auf Lichteinwirkung angewiesen ist. Läßt man elementares Iod, gelöst in Methylenechlorid, auf **1** einwirken (Dunkelreaktion) oder behandelt man **1** photochemisch in Gegenwart von Methyljodid, so kann man das bisher ebenfalls unbekannte, zweikernige Organorhenium(IV)-iodid **4** als dunkelbraune Substanz gewinnen (Schema 1). Diese Verbindung kann als "organisches Derivat" von Rheniumtetraiodid aufgefaßt werden, einer bei Raumtemperatur zersetzlichen Substanz unbekannter Struktur [11]. Sowohl **3** als auch **4** sind nach Ausweis ihrer Massenspektren zweikernige Verbindungen.

## III. Phosphan-Komplexe

Die photochemische Bildung der zweikernigen Hydrid-Verbindung **2** läßt sich vermeiden, wenn die Titelverbindung **1** in Gegenwart von Phosphanen bestrahlt wird. So erhält man in guten Ausbeuten die Komplexverbindungen **5a** (Trimethylphosphan) und **5b** (Dimethylphenylphosphan). Während **5a** bisher nur in Spurenmengen durch Bestrahlung der Komplexe  $(\eta^5-C_5Me_5)Re(CO)_2(PMe_3)$  und  $(\eta^5-C_5Me_5)Re(CO)(PMe_3)_2$  erhältlich gewesen war [12], ist diese Verbindung jetzt nach Schema 1 auf reproduzierbare Weise darstellbar.



Schema 2.

Nimmt man die photochemische Behandlung von **1** in Gegenwart von Methylchlorid vor, das dem Lösungsmittel n-Hexan zugesetzt ist, so erhält man gemäß Schema 1 den Monochloro- **6a** (orangebraun) und den Dichloro-Komplex **7a** (rot) in etwa gleichen Mengen. Die beiden Komplexe können auf einfache Weise durch Säulenchromatographie an silanisierendem Kieselgel voneinander getrennt werden. Der Dichloro-Komplex **7a** kann einfacher durch Behandlung von Tetrachloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(V) mit Trimethylphosphan in Gegenwart von Zinkstaub hergestellt werden (Exp. Teil).

#### IV. Elektrochemie und Oxidationsreaktionen

Zur Klärung des Redoxverhaltens der Rhenium(III)-Verbindung **7a** wurden zunächst cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Man erhält Halbstufenpotentiale bei 0.13 und 1.50 V (vs. Normalwasserstoffelektrode;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Erwartungsgemäß kann **7a** mit Silber-hexafluoroantimonat, Iod oder Ferricinium-tetrafluoroborat in Methylchlorid-Lösung bei Raumtemperatur *quantitativ* in die paramagnetischen Rhenium(IV)-Salze **8A–C** überführt werden. Umgekehrt lassen sich letztere mit Hilfe von Natriumamalgam oder Lithiumaluminiumhydrid zum Neutralkomplex **7a** zurückreduzieren. Die ESR-Messung an **8B** zeigt, daß ein Radikal vorliegt. Die Aufspaltung des Signals in ein Sextett zeigt zudem die Lokalisation des ungepaarten Elektrons am Zentralatom an (Exp. Teil;  $^{187}\text{Re}$ : Kernspin 5/2).

CV-Untersuchungen bezüglich der Reduktion von **8A** bestätigen die präparativen Ergebnisse. Man erhält unter gleichen Meßbedingungen dieselben Potentialstufen wie bei der reduzierten Form **7a**. Beide Stufen sind in guter Näherung als reversible Elektrodenreaktionen mit *E*-Mechanismus zu betrachten. Es findet also nur ein einfacher Elektronentransfer ohne angekoppelte chemische Reaktion statt.

Die aus dem Cyclovoltammogramm hervorgehende zweite Oxidationsstufe ist mit chemischen Mitteln unter Vermeidung von Sekundärreaktionen nicht mehr realisierbar.

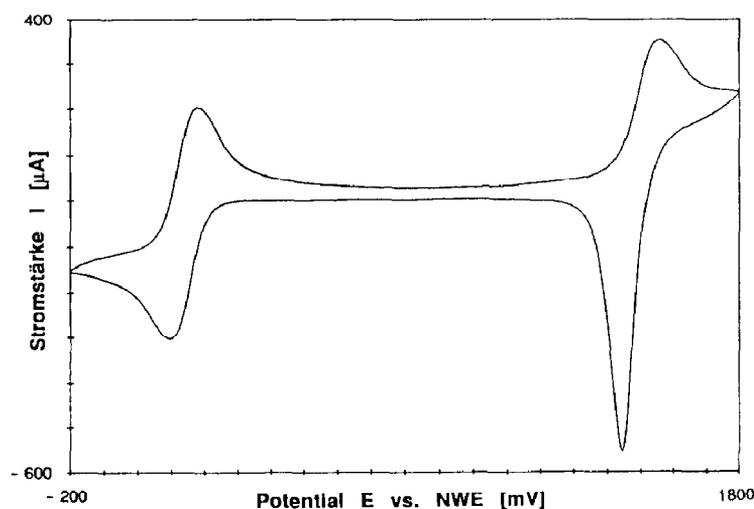


Fig. 1. Cyclovoltammogramm der  $d^3\text{-Re}^{\text{IV}}$ -Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2(\text{PMe}_3)_2]^+\text{SbF}_6^-$  (**8A**) ( $10^{-4}$  M in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 0.2 M  $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]^+\text{PF}_6^-$  als Leitelektrolyt, Vorschubgeschwindigkeit 10 mV/s,  $20^\circ\text{C}$ ).

Auch die analogen Hydrido-Komplexe **5a** und **6a** können mit Silbersalzen nach Schema 2 zu den zugehörigen  $\text{Re}^{\text{IV}}$ -Kationen oxidiert werden. Die verwandten  $\text{Re}^{\text{III}}$ -Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{H})_2(\text{PR}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{Aryl}$ ) sind, wie kürzlich von Jones et al. gezeigt werden konnte, analogen Einelektronen-Oxidationen zugänglich; die so erzeugten  $17e$ -Radikalkationen disproportionieren allerdings leicht zu diamagnetischen Spezies [13].

#### V. Reduktive Carbonylierung

Vollständigen Ersatz der sechs Hydrido- gegen drei Carbonyl-Liganden beobachtet man, wenn die Titelverbindung **1** einer Druckreaktion in Kohlenmonoxid-Atmosphäre bei 70 bar/160°C in Toluol-Lösung unterworfen wird. Es entsteht in guten Ausbeuten der bekannte Rhenium(I)-Halbsandwichkomplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-Re}(\text{CO})_3$  (**11**).

### B. Strukturchemische Ergebnisse

#### I. Bis[ $(\mu\text{-hydrido})\text{dihydrido}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{rhenium}](\text{Re}\equiv\text{Re})$ (**2**)

Der durch thermischen oder photochemischen Abbau der Titelverbindung **1** entstehende, präparativ aber am einfachsten durch Umsetzung von Tetrachloro( $\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{rhenium(V)}$  mit  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  zugängliche zweikernige Hydrido-Komplex **2** (Exp. Teil) ist thermisch noch beständiger als **1**. Seine erst oberhalb des definierten Schmelzpunkts (214°C) beginnende Zersetzung beruht auf  $\text{H}_2$ -Abspaltung.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Lösung in Toluol- $d_8$ ) erscheinen die sechs rheniumständigen Wasserstoffatome bei normaler Spektrometertemperatur äquivalent, indem sie als gemeinsames Singulett bei  $\delta = -6.41$  ppm beobachtet werden. Bei  $-90^\circ\text{C}$  erscheinen stattdessen zwei Singulettts bei  $\delta = -4.16$  und  $\delta = -7.29$  ppm im Intensitätsverhältnis 1/2, die den verbrückenden bzw. terminalen Hydrido-Liganden entsprechen. Der intermolekulare Austauschprozeß ist temperaturreversibel.

Zur Klärung der Festkörperstruktur wurde für den besser kristallisierenden Komplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Re}_2\text{H}_6$  (**2'**) eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bei 24°C durchgeführt (Tab. 1 und 2) \*.

Wie Fig. 2 und 3 erkennen lassen, ist das Molekül zentrosymmetrisch. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Int. Tab. Nr. 2). Von besonderem Interesse war der Metall-Metall-Abstand: Er beträgt 245.2 (< 1) pm, entspricht also einer Dreifachbindung und ist mit einem  $d^3\text{-}d^3$ -System kompatibel ( $\text{Re}^{\text{IV}}$ ). Dieser Abstand ist zwar um ca. 20 pm länger als authentische, nicht durch Liganden überbrückte Dreifachbindungen zwischen Rheniumatomen, doch ist andererseits bekannt, daß verbrückende Hydrido-Liganden grundsätzlich eine Aufweitung der Metall-Metall-Bindungen in der beobachteten Größenordnung nach sich ziehen [14]. Die Zentrosymmetrie bedingt, daß die beiden (substituierten) Fünfring-Liganden in *trans*-Positionen zueinander angeordnet sind.

\* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen der Verbindungen **2'** und **5b** können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53665, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (grad) der zweikernigen Verbindung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Re}(\text{H})_3]_2$  ( $2'$ )<sup>a</sup>

Re—Re	245.2(<1)	Re—Re—Cp*	144.8
Cp*—Re	193.9	Re—H(3)—Re	86.6(9)
Re—H(1)	146(2)	H(1)—Re—H(2)	67(1)
Re—H(2)	163(3)		
Re—H(3)	187(2)		
Re—H(3)'	169(2)		

<sup>a</sup> Cp\* symbolisiert das Zentrum des  $\pi$ -koordinierten Liganden Tetramethylethylcyclopentadienyl.

Tabelle 2

Positionsparameter des zweikernigen Hydrido-Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Re}(\text{H})_3]_2$  ( $2'$ )<sup>a</sup>

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Re	0.05936(2)	0.10670(1)	0.42627(1)	2.337(2)
C11	0.2599(4)	-0.0061(3)	0.2300(3)	2.56(7)
C12	0.1000(4)	0.1525(4)	0.2049(3)	2.79(7)
C13	0.1179(4)	0.2968(4)	0.2459(3)	3.10(8)
C14	0.2908(4)	0.2284(3)	0.2961(3)	2.72(7)
C15	0.3768(4)	0.0418(3)	0.2872(3)	2.52(7)
C20	0.4579(6)	-0.2282(4)	0.0485(4)	5.8(1)
C21	0.3111(5)	-0.1881(4)	0.1884(3)	3.96(9)
C22	-0.0452(5)	0.1702(5)	0.1325(3)	5.1(1)
C23	-0.0050(5)	0.4901(4)	0.2306(4)	5.0(1)
C24	0.3704(4)	0.3392(4)	0.3414(3)	4.30(9)
C25	0.5690(5)	-0.0789(4)	0.3157(3)	4.19(9)
H1	-0.119(4)	0.270(3)	0.458(3)	4.6(8)*
H2	0.064(5)	0.226(4)	0.531(3)	8(1)
H3	0.153(3)	-0.073(3)	0.547(2)	3.7(7)*
H201	0.483(5)	-0.350(4)	0.025(3)	8(1)*
H202	0.576(4)	-0.232(4)	0.050(3)	5.2(8)*
H203	0.398(5)	-0.149(4)	-0.014(3)	8(1)*
H211	0.367(3)	-0.268(3)	0.252(2)	3.4(7)*
H212	0.193(3)	-0.204(3)	0.191(2)	3.5(7)*
H221	-0.081(4)	0.085(4)	0.146(3)	5.8(9)*
H222	0.002(4)	0.192(4)	0.049(3)	7(1)*
H223	-0.180(5)	0.274(4)	0.161(3)	8(1)*
H231	0.052(4)	0.540(4)	0.148(3)	6.5(9)*
H232	-0.026(4)	0.558(4)	0.311(3)	7(1)*
H233	-0.127(4)	0.496(4)	0.220(3)	7(1)*
H241	0.435(4)	0.383(3)	0.273(3)	4.9(8)*
H242	0.476(4)	0.263(4)	0.387(3)	6.3(9)*
H243	0.252(4)	0.439(4)	0.399(3)	6.7(9)*
H251	0.605(4)	-0.031(4)	0.380(3)	6.1(9)*
H252	0.573(4)	-0.185(3)	0.341(3)	4.6(8)*
H253	0.677(4)	-0.093(4)	0.237(3)	6.1(9)*
Cp	0.2290	0.1426	0.2528	

<sup>a</sup> Die Positionen der Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert (\*).  $B_{\text{eq}}$  ist definiert als  $4/3[a^2B(1,1) + \dots + ab(\cos \gamma)B(1,2) + \dots]$ .

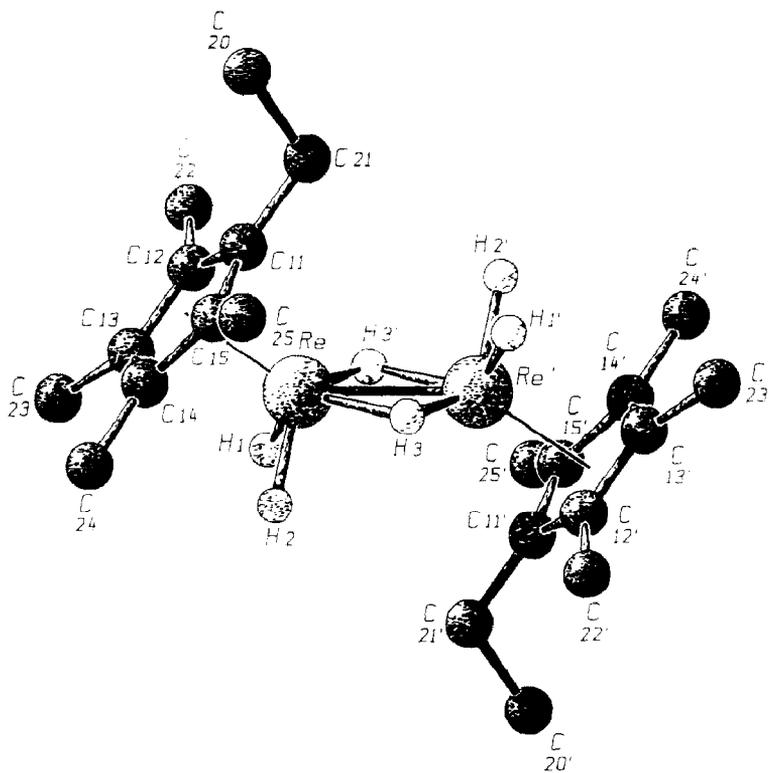


Fig. 2. SCHAKAL-Darstellung eines zentrosymmetrischen Moleküls der Verbindung **2'**. Alle Wasserstoffatome mit Ausnahme der hydridischen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden.

Bindungsabstände und -winkel, an denen Wasserstoffatome beteiligt sind, müssen im allgemeinen mit Vorsicht interpretiert werden. Trotzdem wird die direkte Lokalisation von Wasserstoffatomen aus Röntgenstrukturdaten heute immer öfter angewandt. Der Erfolg ist generell nicht vorhersagbar, vor allem nicht bei Hydridverbindungen mit Metallen aus der dritten Übergangsmetallreihe, da diese infolge ihrer großen Elektronenzahl oftmals das einzelne Elektron eines H-Liganden im Rauschen untergehen lassen. Bei der vorliegenden Verbindung mit ihren sechs Wasserstoffatomen und der hohen Symmetrie ist es aber möglich gewesen, aus der Elektronendichteverteilung alle Wasserstofflagen zu bestimmen. Alle Wasserstoffatome wurden gefunden und mit individuellen, isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Es kann festgehalten werden, daß keine zwei Wasserstoffatome sich so nahe kommen, daß eine nichtklassische Struktur in Betracht käme. Es liegen also nur voneinander isolierte H-Liganden vor. Es finden sich zwei Wasserstoffatome in Brückenpositionen und jeweils zwei terminale H-Liganden. Die Festkörperstruktur entspricht also der "eingefrorenen" Lösungsstruktur dieser Komplexverbindung (vgl. NMR-Spektren). Theoretische Berechnungen für das einfachere, bisher aber unbekannte *Cyclopentadienyl*-Derivat  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Re}_2\text{H}_6$  haben diese zweifach verbrückende Struktur  $\text{Re}(\mu\text{-H})_2\text{Re}$  gegenüber der vierfach verbrückenden  $\text{Re}(\mu\text{-H})_4\text{Re}$  nicht eindeutig favorisiert [15].

Im allgemeinen wird bei ähnlichen dimeren Hydridkomplexen immer eine Zweifachverbrückung festgestellt [16]. Eine Ausnahme bildet u.a. der kürzlich aus

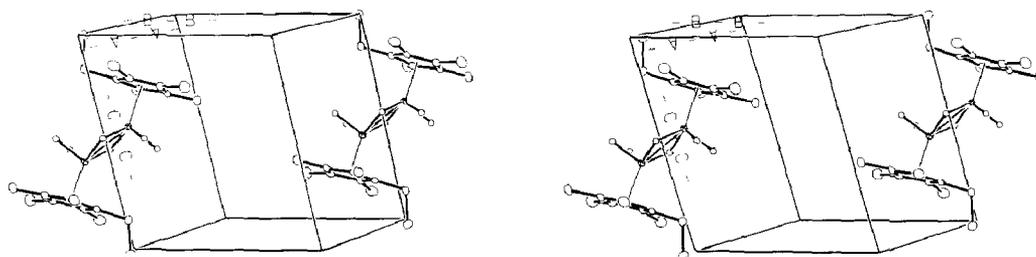


Fig. 3 Darstellung einer Elementarzelle der Kristallstruktur des zweikernigen Hydrido-Komplexes **2'**.

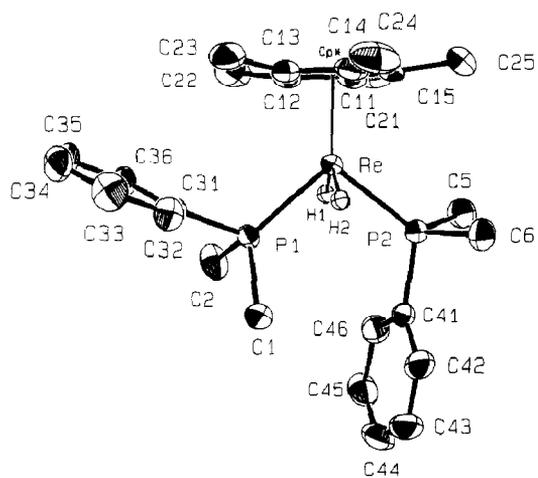


Fig. 4. ORTEP-Darstellung des einkernigen Hydrido-Komplexes **5b**. Die thermischen Schwingungselipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

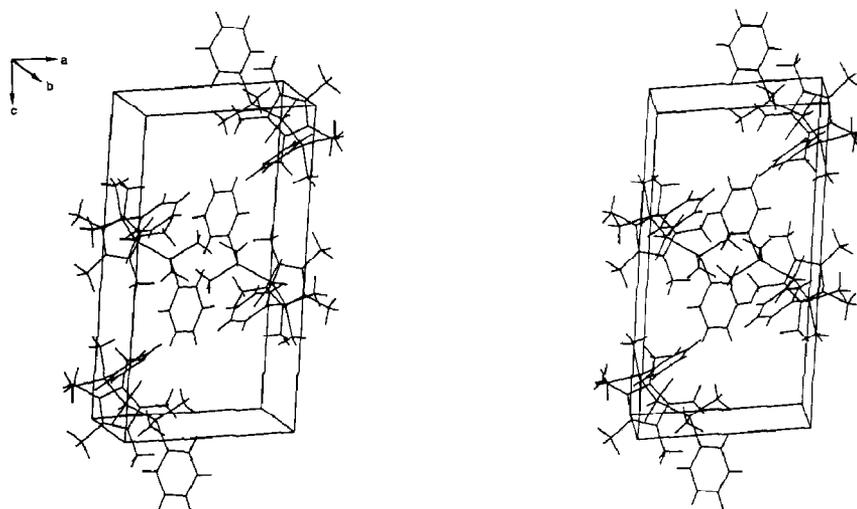


Fig. 5. Elementarzelle von **5b** in SCHAKAL-Darstellung.

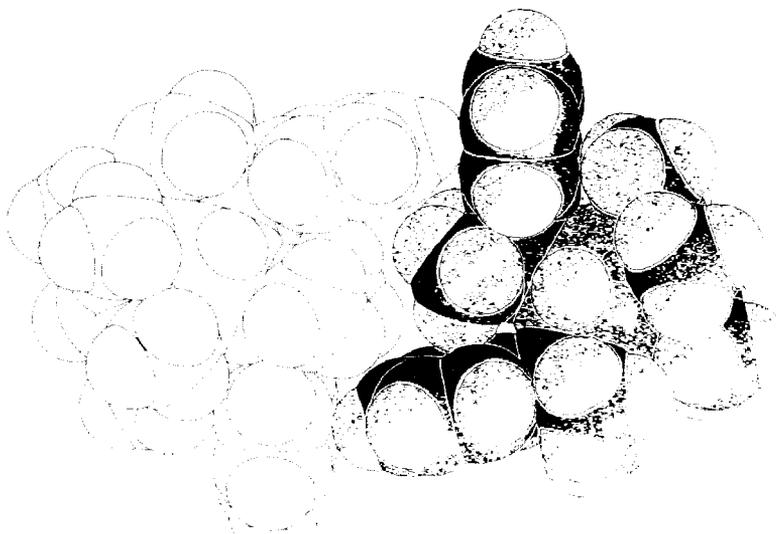


Fig. 6. Packung zweier Moleküle von **5b** in der Elementarzelle.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuCl}_2]_2$  durch Umsetzung mit  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  analog zu **2** dargestellte dimere Hydridkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RuH}_2]_2$ , der vier H-Brückenatome aufweist [17].

## II. Dihydrido( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)bis(dimethylphenylphosphan)rhenium (**5b**)

Die einkernige Verbindung **5b**, von der aus n-Pentan-Lösung bei  $-28^\circ\text{C}$  ein geeigneter Einkristall der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Int. Tab. Nr. 14) erhalten werden konnte, weist eine pseudoquadratisch-pyramidale Molekülstruktur auf (vgl. Fußnote S. 296).

Auch hier konnten alle Wasserstofflagen ermittelt und verfeinert werden. Die beiden Hydrido-Liganden sind mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert worden. Angesichts der Güte der Strukturverfeinerung können ziemlich gute Aussagen über die Hydrido-Liganden gemacht werden (Tab. 3, 4).

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (grad) der einkernigen Verbindung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{H})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$  (**5b**)<sup>a</sup>

Re–P(1)	231.6( < 1)	P(1)–Re–P(2)	101.60(1)
Re–P(2)	231.6( < 1)	P(1)–Re–H(1)	76.3(6)
Re–H(1)	159(2)	P(1)–Re–H(2)	74.7(5)
Re–H(2)	171(2)	P(1)–Re–Cp*	131.1
Cp*–Re	193.3	P(2)–Re–H(1)	71.8(6)
		P(2)–Re–H(2)	77.4(5)
		P(2)–Re–Cp*	127.2
		H(1)–Re–H(2)	133(1)
		H(1)–Re–Cp*	114
		H(2)–Re–Cp*	115

<sup>a</sup> Cp\* symbolisiert das Zentrum des  $\pi$ -koordinierten Liganden Pentamethylcyclopentadienyl.

Die beiden Phosphan-Liganden nehmen erwartungsgemäß *trans*-Positionen ein (Fig. 4). Ein Molekül **5b** und ein weiteres symmetrierzeugtes sind dadurch komplementär zueinander und bilden Zweiereinheiten; diese erzeugen die dreidimensionale Packung (Fig. 5 und 6). Die Packung erinnert stark an die "verzahnte" Packungsweise von Aromaten in deren Festkörperstrukturen [18].

## Experimenteller Teil

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und unter Verwendung absolutierter, stickstoffgesättigter Lösungsmittel in standardisierten Glasapparaturen (Schlenkrohr-Technik) durchgeführt. Lichtreaktionen wurden in wassergekühlten Tauchlampenapparaturen (Inhalt 150 ml) aus Quarzglas durchgeführt\*; als Lichtquelle diente eine Quecksilber-Hochdrucklampe. Die chromatographische Reinigung der Rohprodukte erfolgte an einer wassergekühlten Säule (30 · 1.5 cm). Als stationäre Phasen wurden entweder ausgeheiztes, stickstoffgesättigtes, *silanisiertes* Kieselgel (Akt. I, Merck Nr. 7719, 0.063–0.200 mm) oder neutrales, mit Wasser desaktiviertes Aluminiumoxid (Akt. II–III, Merck Nr. 1077) eingesetzt. Die Kristallisation der Komplexe erfolgte aus möglichst konzentrierten Lösungen durch Abkühlen auf  $-28^{\circ}\text{C}$ . Weitere Einzelheiten zur Arbeitstechnik finden sich in Ref. [19]. Die Startverbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert und gereinigt:  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$  [20],  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$  [20], Trimethylphosphan  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  [21], Dimethylphenylphosphan  $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  [22]. Käuflich erworben wurden: Silber-hexafluoroantimonat  $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$  (Fa. Aldrich, Nr. 22 773-0), Silbertrifluormethylsulfonat  $\text{Ag}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$  (Fa. Aldrich, Nr. 17 643-5), Lithiumtetrahydridoaluminat  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  (Fa. Merck, Nr. 805661), Lithiumtetraedeuteridoaluminat  $\text{Li}[\text{AlD}_4]$  (Fa. Merck, Nr. 5664, 98% D) und Methanol- $d_4$  (Fa. Merck, Nr. 6005, 99.5% D). *NMR-Spektren*: JEOL JMX-GX-270 und JEOL JMX-GX-400. *IR-Spektren*: Nicolet FT-5DX und Beckman-Infrarotgitterspektrometer 4240. *Massenspektren*: Varian MAT 311-A, Direkteinlaß. *ESR-Spektren*: Varian E 3. *UV-Spektren*: Cary 17D. Sämtliche *Elementaranalysen* wurden im institutseigenen mikroanalytischen Laboratorium durchgeführt.

### 1) Hexahydrido( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**1**)

Die Synthese erfolgt analog der Darstellungsvorschrift für **2** (Arbeitsvorschrift 2.A). Man geht von 1.00 g (2.45 mmol)  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReOCl}_2$  und 0.90 g (24 mmol)  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  aus. Die Alkoholyse erfolgt mit 9.6 ml (0.24 mol) absol. Methanol im gleichen Volumen Diethylether. **1** ist bei  $80^{\circ}\text{C}$  und  $10^{-3}$  torr sublimierbar. Ausb. 600 mg (75%). *UV* (n-Hexan):  $\lambda = 218$  nm ( $\epsilon = 2700$ ),  $\lambda = 280$  nm ( $\epsilon = 200$ ). Weitere spektroskopische Daten siehe Ref. [7,8]. *Elementaranalyse*: Gef.: C, 36.70; H, 6.60.  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Re}$  (327.48) ber.: C, 36.68, H, 6.46%.

\* Vgl. die Apparatebeschreibung bei: W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele in G. Brauer (Hrsgb.), "Metallorganische Komplexverbindungen", in Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Aufl., Band 3, S. 1799 ff., Enke-Verlag, Stuttgart 1981.

Tabelle 4

Positionsparameter des einkernigen Hydrido-Komplexes *trans*-( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Re(H)<sub>2</sub>[P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**5b**)<sup>a</sup>

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Re1	0.13827(1)	0.23768(<1)	0.44089(<1)	1.862(1)
P1	0.33718(6)	0.30706(4)	0.50180(3)	2.13(1)
P2	0.02910(6)	0.34664(4)	0.36712(3)	2.28(1)
C1	0.3291(3)	0.4197(2)	0.5299(2)	3.61(5)
C2	0.4983(3)	0.3130(2)	0.4536(1)	3.74(6)
C5	-0.0162(3)	0.3224(2)	0.2667(1)	3.64(5)
C6	-0.1462(3)	0.3843(2)	0.3889(2)	3.73(6)
C11	0.0902(3)	0.1132(2)	0.3787(1)	3.21(5)
C12	0.2005(3)	0.1002(1)	0.4414(2)	3.16(5)
C13	0.1362(3)	0.1148(1)	0.5086(1)	3.03(5)
C14	-0.0096(3)	0.1382(2)	0.4870(1)	3.20(5)
C15	-0.0383(2)	0.1358(1)	0.4078(1)	3.10(5)
C21	0.1021(4)	0.0929(2)	0.2973(2)	5.38(8)
C22	0.3462(3)	0.0626(2)	0.4372(2)	5.34(8)
C23	0.1954(4)	0.0931(2)	0.5880(2)	5.22(7)
C24	-0.1196(3)	0.1536(2)	0.5413(2)	5.65(7)
C25	-0.1857(3)	0.1456(2)	0.3640(2)	5.60(7)
C31	0.4140(2)	0.2612(1)	0.5929(1)	2.17(4)
C32	0.3572(2)	0.2826(2)	0.6590(1)	3.07(5)
C33	0.4127(3)	0.2487(2)	0.7277(1)	3.95(6)
C34	0.5251(3)	0.1915(2)	0.7322(1)	4.04(6)
C35	0.5818(3)	0.1681(2)	0.6674(2)	3.63(5)
C36	0.5267(2)	0.2027(2)	0.5984(1)	2.78(4)
C41	0.1224(2)	0.4491(1)	0.3578(1)	2.57(4)
C42	0.0846(3)	0.5249(2)	0.3905(1)	3.50(5)
C43	0.1609(3)	0.5997(2)	0.3847(2)	4.81(7)
C44	0.2773(3)	0.5995(2)	0.3451(2)	5.43(7)
C45	0.3177(3)	0.5258(2)	0.3123(2)	4.75(6)
C46	0.2416(3)	0.4503(2)	0.3182(1)	3.44(5)
H1	0.233(2)	0.257(1)	0.375(1)	1.1(4)*
H2	0.078(2)	0.304(1)	0.506(1)	1.1(4)*
H11	0.428(3)	0.440(2)	0.562(2)	4.2(8)*
H12	0.309(3)	0.458(2)	0.483(1)	3.0(7)*
H13	0.264(2)	0.425(1)	0.558(1)	1.1(5)*
H21	0.578(3)	0.338(2)	0.489(1)	1.7(6)*
H22	0.482(3)	0.351(2)	0.414(1)	1.8(6)*
H23	0.520(3)	0.258(2)	0.436(2)	2.5(6)*
H51	-0.055(2)	0.372(1)	0.238(1)	1.2(5)*
H52	-0.089(3)	0.276(2)	0.261(1)	2.4(6)*
H53	0.063(3)	0.306(2)	0.246(1)	2.6(6)*
H61	-0.192(3)	0.428(2)	0.348(1)	2.7(7)*
H62	-0.140(3)	0.403(2)	0.440(1)	2.3(6)*
H63	-0.211(3)	0.336(2)	0.387(1)	2.4(6)*
H211	0.074(3)	0.035(2)	0.287(2)	4.4(8)*
H212	0.205(3)	0.091(2)	0.294(1)	2.3(6)*
H213	0.038(4)	0.127(2)	0.260(2)	7(1)*
H221	0.345(3)	-0.002(2)	0.430(2)	3.1(7)*
H222	0.385(3)	0.07792)	0.392(1)	2.4(6)*
H223	0.413(3)	0.077(2)	0.479(2)	3.2(7)*
H231	0.161(3)	0.046(2)	0.602(2)	3.5(7)*
H232	0.299(3)	0.086(2)	0.591(1)	3.0(7)*
H233	0.176(3)	0.136(2)	0.628(2)	5.1(9)*
H241	-0.165(4)	0.097(2)	0.550(2)	7(1)*

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )
H242	-0.067(4)	0.178(2)	0.594(2)	7(1)*
H243	-0.200(3)	0.190(2)	0.512(2)	5.5(9)*
H251	-0.172(3)	0.158(2)	0.315(2)	5.5(9)*
H252	-0.232(3)	0.096(2)	0.362(2)	4.7(8)*
H253	-0.233(4)	0.194(2)	0.389(2)	7(1)*
H321	0.284(2)	0.320(1)	0.657(1)	1.3(5)*
H331	0.380(3)	0.265(2)	0.770(1)	2.2(6)*
H341	0.558(3)	0.168(2)	0.779(1)	2.1(6)*
H351	0.656(3)	0.130(2)	0.667(1)	2.0(6)*
H361	0.567(2)	0.187(1)	0.552(1)	0.2(4)*
H421	0.017(2)	0.527(1)	0.413(1)	1.2(5)*
H431	0.132(3)	0.652(2)	0.405(1)	2.5(6)*
H441	0.317(3)	0.650(2)	0.341(2)	3.7(7)*
H451	0.387(3)	0.522(2)	0.287(1)	1.9(6)*
H461	0.268(2)	0.401(1)	0.294(1)	0.6(5)*
Cp	0.0760	0.1200	0.4449	

<sup>a</sup> Die Positionen der Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert (\*).  $B_{\text{eq}}$  ist definiert als  $4/3[a^2B(1, 1) + \dots + ab(\cos \gamma)B(1, 2) + \dots]$ .

2) *Bis[dihydrido(μ-hydrido)(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)rhenium](Re≡Re) (2)*, *Bis[dideuterido(μ-deuterido)(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)rhenium](Re≡Re) (2-d<sub>6</sub>)* und *Bis[dihydrido(μ-hydrido)(η<sup>5</sup>-tetramethylethylcyclopentadienyl)rhenium](Re≡Re) (2')*

*Variante A [23].* Eine Suspension von 1.00 g (2.2 mmol) (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReCl<sub>4</sub> in 50 ml Diethylether wird auf -95 °C abgekühlt. Dann gibt man unter Rühren 820 mg (20 mmol) Li[AlH<sub>4</sub>] als Pulver zu und erwärmt im Verlauf von 2 h auf Raumtemperatur; dabei nimmt das violette Gemisch einen olivgrünen Farbton an. Anschließend tropft man zu der Suspension bei 0 °C langsam ein Gemisch aus 8.8 ml (0.2 mol) Methanol und 10 ml Diethylether. Die braune Reaktionslösung wird dann noch solange bei Raumtemperatur gerührt, bis die Gasentwicklung vollständig aufgehört hat (ca. 2 h). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum extrahiert man das Produkt **2** dreimal mit je 20 ml Toluol. Das Volumen des Extrakts wird im Vakuum auf etwa ein Zehntel reduziert. Die Abtrennung des einkernigen Komplexes (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReH<sub>6</sub> (**1**) erfolgt durch Säulenchromatographie an neutralem, desaktiviertem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II–III). Mit Toluol eluiert man zuerst wenig farbloses **1**, anschließend mit Diethylether/Toluol (1 + 4 Vol.- Teile) das braune Produkt **2**, das aus n-Hexan bei -28 °C umkristallisiert wird. Ausb. 250 mg (36%).

**2:** <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, 20 °C, Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 2.18 [s, 30H; CH<sub>3</sub>], -6.41 [s, 6H; ReH]. <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, -95 °C, Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 2.10 [s, 30H, CH<sub>3</sub>], -4.16 [s, 2H; Re(μ-H)Re], -7.29 [br, 4H; ReH]. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1985st [ν(ReH)], 1155s,br [ν(ReHRe)]. EI-MS (T<sub>0</sub> = 350 °C, 70 eV): m/e = 648 (rel. Int. 27%, [M]<sup>+</sup> bzgl. <sup>187</sup>Re), 644 (28%; [M - 2H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 642 (59%; [M - 3H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 640 (100%; [M - 4H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 638 (92%; [M - 5H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 636 (40%, [M - 6H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 319 (40%; [M/2 - 3H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>). *Elementaranalyse:* Gef.: C, 36.98; H, 5.47. C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>Re<sub>2</sub> (648.92) ber.: C, 37.00; H, 5.60%.

*Variante B.* 20 mg (0.06 mmol) **1** werden in einem geschlossenen Glasgefäß 30 min bei 200 °C thermolysiert. An die kühlere obere Hälfte des Gefäßes sublimiert rotbraunes **2**. Gaschromatographisch kann Wasserstoff nachgewiesen werden. Führt man den Versuch in Anwesenheit von 20 µl (0.16 mmol) 3,3-Dimethyl-buten(1) oder 30 µl (0.28 mmol) Penten(2) durch, so erhält man statt Wasserstoff Hexan-Isomere bzw. Pentan. Ausb. 10 mg (50%).

*Variante C.* 100 mg (0.30 mmol) **1** werden in 150 ml n-Hexan gelöst und durch einen Quarzschacht 1 h bei 0 °C mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Der Rückstand besteht laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus den Verbindungen **1** und **2** im Verhältnis 5/1. Weiteres mehrstündiges Bestrahlen führt zur Bildung eines unlöslichen Niederschlags unbekannter Zusammensetzung.

**2-d<sub>6</sub>** wird analog zu Variante A dargestellt: 200 mg (0.4 mmol) (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReCl<sub>4</sub> werden in 30 ml Diethylether mit 200 mg (4.8 mmol) Li[AlD<sub>4</sub>] umgesetzt und anschließend mit 2 ml (0.04 mol) Methanol-d<sub>4</sub> hydrolysiert. Ausb. 50 mg (35%).

**2-d<sub>6</sub>**: IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1450st [ν(ReD)], 800s [ν(ReDRe)].

**2'** wird analog zu Variante A dargestellt: Ausgehend von 1.00 g (2.1 mmol) (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)ReCl<sub>4</sub> erhält man nach Umsetzung mit 800 mg (2.1 mmol) Li[AlH<sub>4</sub>] und 8.5 ml (0.2 mol) CH<sub>3</sub>OH 300 mg **2'** (42%).

**2'**: <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, 20 °C, Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 2.57 [q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 2.22 [s, 12H, CH<sub>3</sub>], 2.15 [s, 12H, CH<sub>3</sub>], 0.83 [t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], -6.60 [s, 6H, ReH]. <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, -95 °C, Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 2.69 [br, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 2.06 [s, 12H, CH<sub>3</sub>], 2.00 [s, 12H, CH<sub>3</sub>], 0.63 [br, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], -4.14 [br, 2H, Re(μ-H)Re], -7.29 [br, 4H, ReH]. <sup>13</sup>C-NMR (67.8 MHz, 20 °C, Toluol-d<sub>8</sub>): δ = 98.6, 94.1, 92.5 [C<sub>5</sub>]; 22.4, 17.5 [CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]; 13.5, 13.4 [CH<sub>3</sub>]. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1980st, 1990st [ν(ReH)], 1160s [ν(ReHRe)].

*Elementaranalyse:* Gef.: C, 38.86; H, 6.09. C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>Re<sub>2</sub> (676.97) ber.: C, 39.03; H, 5.96%.

### 3) *trans*-Dihydrido(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhenium (**5a**) und *trans*-Dihydrido(η<sup>5</sup>-pentamethylcyclopentadienyl)bis(dimethylphenylphosphan)rhenium (**5b**)

In einer Bestrahlungsapparatur aus Quarzglas werden 150 mg (0.46 mmol) **1** in 150 ml n-Hexan gelöst, so daß der Quarzschacht gut in die Lösung eintaucht. Man setzt dann 0.4 ml (5.3 mmol) Trimethylphosphan zu und bestrahlt bei 0 °C 45 min lang. Sodann wird die braune Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand extrahiert man dreimal mit je 20 ml n-Pentan ein gelbbraunes Öl, das nach Aufkonzentration (Vakuum, Restvolumen 5 ml) an silanisierendem Kieselgel chromatographiert wird. Mit n-Pentan eluiert man das Produkt **5**, das aus n-Pentan bei -28 °C in orangebraunen Nadeln kristallisiert. Ausb. 120 mg (55%).

**5a**: <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, 20 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 2.08 [s, 15H; C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.51 [d, <sup>2</sup>J(H,P) = 7 Hz, 18H; P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], -11.90 [t, <sup>2</sup>J(H,P) = 44 Hz, 2H; ReH]. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (100.5 MHz, 20 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -38.54 [t, <sup>2</sup>J(P,H) = 42 Hz]. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1889st [ν(ReH)], 932st [ν(ReP)]. EI-MS (T<sub>0</sub> = 30 °C, 70 eV): m/e = 476 (rel. Int. 44%; [M]<sup>+</sup> bzgl. <sup>187</sup>Re), 474 (100%; [M - 2H]<sup>+</sup>).

*Elementaranalyse:* Gef.: C, 40.49; H, 7.46; P, 12.64. C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>P<sub>2</sub>Re (475.61) ber.: C, 40.41; H, 7.42; P, 13.02%.

**5b** wird nach obiger Vorschrift aus 150 mg (0.46 mmol) **1** und 0.3 ml (2.3 mmol) Dimethylphenylphosphan dargestellt. Ausb. 150 mg (54%).

**5b**:  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz, 20 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.7–7.2 [m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ], 1.81 [s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 1.65 [d, 12H,  $^2J(\text{H,H}) = 8$  Hz, 12H,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ], –11.62 [t,  $^2J(\text{H,H}) = 42$  Hz, 12H,  $\text{ReH}_2$ ].  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.5 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): –17.07 [t,  $^2J(\text{P,H}) = 40$  Hz]. *IR* (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1953m, 1881m [ $\nu(\text{ReH})$ ], 900sst [ $\nu(\text{ReP})$ ]. *EI-MS* ( $T_Q = 30$  °C, 70 eV):  $m/e = 600$  (rel. Int. 42%,  $[\text{M}]^+$  bzgl.  $^{187}\text{Re}$ ), 598 (100%,  $[\text{M} - 2\text{H}]^+$ ), 460 (40%,  $[\text{M} - \text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$ ), 445 (32%,  $[\text{M} - 2\text{H} - \text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH}_3]^+$ ).

*Elementaranalyse*: Gef.: C, 51.85; H, 6.45; P, 9.98.  $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{P}_2\text{Re}$  (599.75) ber.: C, 52.07; H, 6.55; P, 10.33%.

4) *trans-Chloro-hydrido*( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)*bis*(trimethylphosphan)rhenium (**6a**) und *trans-Chloro-hydrido*( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)*bis*(dimethylphenylphosphan)rhenium (**6b**)

In einer Bestrahlungsapparatur wird eine Lösung von 100 mg (0.31 mmol) **1** in 150 ml n-Hexan mit 0.3 ml (5.3 mmol) Trimethylphosphan und 0.3 ml (2.7 mmol) Methylenchlorid versetzt. Durch einen gut in die Lösung eintauchenden Quarzschacht bestrahlt man bei 0 °C 30 min. Von der gelben Lösung zieht man alles Flüchtige im Vakuum ab. Aus dem Rückstand extrahiert man dreimal mit je 20 ml n-Pentan ein hellgelbes Öl, das nach Aufkonzentration (Vakuum, Restvolumen 5 ml) an silanisierendem Kieselgel säulenchromatographiert wird. Mit n-Pentan entwickelt man zunächst rotes ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{Re}(\text{Cl})_2(\text{PMe}_3)_2$  (**7**), danach mit Toluol orangebraunes ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) $\text{Re}(\text{H})\text{Cl}(\text{PMe}_3)_2$  (**6**). Letzteres wird aus n-Pentan bei –28 °C umkristallisiert. Ausb. 50 mg (32%) **6** bzw. 50 mg (30%) **7**.

**6a**:  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.78$  [s, 15H;  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 1.39 [d,  $^2J(\text{H,P}) = 9$  Hz, 18H;  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ], –12.33 [t,  $^2J(\text{H,P}) = 46$  Hz, 1H;  $\text{ReH}$ ];  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.5 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -34.25$  [d,  $^2J(\text{P,H}) = 43$  Hz]. *IR* (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1998m [ $\nu(\text{ReH})$ ], 940sst, 954st [ $\nu(\text{ReP})$ ], 370m [ $\nu(\text{ReCl})$ ]. *EI-MS* ( $T_Q = 90$  °C, 70 eV):  $m/e = 510$  (rel. Int. 29%,  $[\text{M}]^+$  bzgl.  $^{35}\text{Cl}/^{187}\text{Re}$ ), 434 (45%,  $[\text{M} - \text{P}(\text{CH}_3)_3]^+$ ), 432 (100%,  $[\text{M} - \text{P}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2]^+$ ), 356 (33%,  $[\text{M} - 2 \text{P}(\text{CH}_3)_3 - \text{H}_2]^+$ ).

*Elementaranalyse*: Gef.: C, 37.39; H, 6.83; Cl, 6.80; P, 11.63.  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{ClP}_2\text{Re}$  (510.05) ber.: C, 37.68; H, 6.72; Cl, 6.95; P, 12.15%.

**6b** erhält man bei Umsetzung von 100 mg (0.3 mmol) **1** mit 0.3 ml (2.3 mmol) Dimethylphenylphosphan und 0.3 ml (2.7 mmol)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in 150 ml n-Hexan nach obiger Vorschrift. Ausb. 50 mg (25%).

**6b**:  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz, 20 °C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.6$ – $7.2$  [m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ], 1.7–1.5 [br, 12H,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.47 [s, 15H,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], –11.9 [br, 1H,  $\text{ReH}$ ].  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.5 MHz, 20 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -27.16$  [d,  $^2J(\text{P,H}) = 20$  Hz]. *IR* (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 907sst, 903sst [ $\nu(\text{ReP})$ ], 390m [ $\nu(\text{ReCl})$ ]. *EI-MS* ( $T_Q = 120$  °C, 70 eV):  $m/e = 634$  (rel. Int. 22%,  $[\text{M}]^+$  bzgl.  $^{35}\text{Cl}/^{187}\text{Re}$ ), 495 (100%,  $[\text{M} - \text{H} - \text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$ ), 356 (45%,  $[\text{M} - \text{H} - 2 \text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$ ).

*Elementaranalyse*: Gef.: C, 49.06; H, 5.92; P, 9.89.  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{ClP}_2\text{Re}$  (634.19) ber.: C, 49.24; H, 6.04; P, 9.77%.

5) [*trans-Dichloro*( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)*bis*(trimethylphosphan)rhenium]-hexafluoroantimonat (**8a**)

Eine Lösung von 52.2 mg (0.16 mmol) Silber-hexafluoroantimonat in 15 ml Methylenchlorid wird auf –95 °C abgekühlt, und dann tropfenweise mit einer

Methylenchlorid-Lösung versetzt, in der sich 85.5 mg (0.16 mmol) **6** befinden. Beim langsamen Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur bildet sich ab ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  an der Gefäßwand ein Silberspiegel; dabei nimmt die Reaktionslösung einen orangefarbenen Farbton an. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wäscht man den Rückstand mit n-Pentan. Das Produkt **8A** ist ohne weitere Umkristallisation analysenrein. Die Verbindung ist paramagnetisch (NMR). Ausb. 120 mg (95%).

*IR* (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 946sst [ $\nu(\text{ReP})$ ], 661sst [ $\nu(\text{SbF})$ ], 270sst [ $\nu(\text{ReCl})$ ].

*Elementaranalyse*: Gef.: C, 24.58; H, 4.21; Cl, 8.99; F, 14.83; P, 8.46.  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{P}_2\text{ReSb}$  (780.24) ber.: C, 24.63; H, 4.26; Cl, 9.09; F, 14.61; P, 7.94%.

6) [*trans-Chloro(hydrido)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhenium*]-hexafluoroantimonat (**9**)

Die Umsetzung erfolgt analog zu Vorschrift 5) mit 50 mg (0.1 mmol) **6a** und 33 mg (0.1 mmol)  $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ . Es entsteht dunkelrotes, in Methylenchlorid lösliches, paramagnetisches (NMR) **9**. Ausb. 60 mg (83%).

*IR* (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 962st, 950st [ $\nu(\text{ReP})$ ], 656sst [ $\nu(\text{SbF})$ ], 275m [ $\nu(\text{ReCl})$ ].

*Elementaranalyse*: Gef.: C, 25.23; H, 4.32; Cl, 4.73; P, 8.68.  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{ClF}_6\text{P}_2\text{ReSb}$  (745.79) ber.: C, 25.77; H, 4.60; Cl, 4.75; P, 8.31%.

7) [*trans-Dihydrido( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhenium*]-trifluormethansulfonat (**10**)

Die Umsetzung erfolgt analog zu Vorschrift 5) mit 65.8 mg (0.138 mmol) **5a** und 35.0 mg (0.136 mmol)  $\text{Ag}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Aus der dunkelroten Lösung fällt elementares Silber aus. Das Produkt wird aus Methylenchlorid/n-Pentan (2 + 1 Vol. Teile) umkristallisiert. Das sehr luftempfindliche **10** ist paramagnetisch (NMR). Ausb. 30 mg (35%).

*IR* (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 951st [ $\nu(\text{ReP})$ ].

*Elementaranalyse*: Gef.: C, 31.10; H, 5.25.  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{F}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{ReS}$  (624.68) ber.: C, 31.69; H, 5.65%.

8) [*trans-Dichloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhenium*]-iodid (**8B**)

Eine Lösung von 50 mg (0.09 mmol) **6** in 20 ml Methylenchlorid wird bei  $-90^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit 10 ml einer gesättigten Iod-Lösung (ebenfalls Methylenchlorid) versetzt und dann 20 min gerührt. Schließlich läßt man auf Raumtemperatur erwärmen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein dunkelroter, in n-Pentan unlöslicher Feststoff zurück, den man von anhaftendem Iod durch Waschen mit reichlich n-Pentan befreit (ca. 100 ml). Das Produkt ist ohne weitere Umkristallisation bereits analysenrein. **8B** ist paramagnetisch (NMR). Ausb. 55 mg (90%).

*IR* (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 967sst, 953st [ $\nu(\text{ReP})$ ], 387s, 325m, 275sst, [ $\nu(\text{ReCl})$ ]. *ESR* ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung, gemessen im X-Bandenbereich):  $\langle g \rangle = 2.129$ ;  $\langle A \rangle = 329 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

*Elementaranalyse*: Gef.: C, 28.41; H, 5.03; Cl, 10.59; I, 18.62; P, 8.87.  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{IP}_2\text{Re}$  (671.40) ber.: C, 28.62; H, 4.95; Cl, 10.56; I, 18.90; P, 9.23%.

9) [*trans-Dichloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhenium*]-tetrafluoroborat (**8C**)

Eine Lösung von 20 mg **6** in 10 ml Methylenchlorid wird bei  $-90^{\circ}\text{C}$  mit der

äquivalenten Menge an Ferricinium-tetrafluoroborat (10 mg; 0.04 mmol) versetzt. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung dunkelrot. Nach Abziehen des Lösungsmittels wäscht man mit ca. 50 ml n-Pentan. **8C** ist paramagnetisch (NMR). Ausbeute quantitativ.

*IR* (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1065sst [ $\nu(\text{BF})$ ], 953st [ $\nu(\text{ReP})$ ], 313s, 279 [ $\nu(\text{ReCl})$ ].

10) *Bis[dichloro( $\mu$ -hydrido)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium] (3) und Bis[dichloro( $\mu$ -hydrido)( $\eta^5$ -tetramethylethylcyclopentadienyl)rhenium] (3')*

Bei  $-70^\circ\text{C}$  tropft man zu einer Lösung von 200 mg (0.59 mmol) **1** in 10 ml Toluol ein Gemisch aus 10 ml Toluol und 0.29 ml (2.29 mmol) Tetrachlorkohlenstoff. Beim langsamen Erwärmen auf  $25^\circ\text{C}$  wird die Reaktionslösung braun. Man rührt bei dieser Temperatur noch 1 h und stellt das Reaktionsgefäß dann in die Kühltruhe ( $-28^\circ\text{C}$ ). Über Nacht fällt eine braune Substanz aus, die nach nochmaliger Umkristallisation aus Methylenchlorid ( $-28^\circ\text{C}$ ) reines **3** ergibt. Ausb. 50 mg (21%).

**3**:  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.14$  (s, 15H;  $\text{CH}_3$ ),  $-2.47$  (s, 1H; ReH). *IR* (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1190s, br [ $\nu(\text{ReHRe})$ ], 308m [ $\nu(\text{ReCl})$ ]. *EI-MS* ( $T_Q = 200^\circ\text{C}$ , 70 eV):  $m/e = 784$  (rel. Int. 41%, [ $M - \text{H}$ ] $^+$  bzgl.  $^{35}\text{Cl}/^{187}\text{Re}$ ), 748 (8%, [ $M - \text{HCl}$ ] $^+$ ), 712 (9%, [ $M - 2 \text{HCl}$ ] $^+$ ), 392 (20%, [ $M/2 - \text{H}$ ] $^+$ ), 356 (100%, [ $M/2 - \text{HCl}$ ] $^+$ ).

*Elementaranalyse*: Gef.: C, 30.52; H, 4.15; Cl, 18.15.  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{Re}_2$  (786.70) ber.: C, 30.54; H, 4.10; Cl, 18.03%.

**3'** wird analog dargestellt. Man setzt 200 mg (0.59 mmol) ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ) $\text{ReH}_6$  (**1'**) mit 0.29 ml (2.9 mmol) Tetrachlorkohlenstoff in 10 ml Toluol um. Ausb. 50 mg (21%).

**3'**:  $^1\text{H-NMR}$ : (270 MHz,  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 2.45$  (q,  $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.18 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.99 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.13 (t,  $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $-2.52$  (s, 2H, ReH). *IR* (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1190s [ $\nu(\text{ReHRe})$ ], 332m, 290m [ $\nu(\text{ReCl})$ ]. *EI-MS* ( $T_Q = 170^\circ\text{C}$ , 70 eV):  $m/e = 812$  (rel. Int. 52%, [ $M - 2\text{H}$ ] $^+$  bzgl.  $^{187}\text{Re}/^{35}\text{Cl}$ ), 777 (17%, [ $M - \text{Cl}$ ] $^+$ ), 406 (24%, [ $M/2 - \text{H}$ ] $^+$ ), 368 (100%, [ $M/2 - \text{Cl} - 2 \text{H}_2$ ] $^+$ ).

*Elementaranalyse*: Gef.: C, 32.18; H, 4.44; Cl, 17.58.  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{Re}_2$  (407.38) ber.: C, 32.43; H, 4.45; Cl, 17.41%.

11) *Bis[( $\mu$ -iodo)(diiodo)( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium] (4)*

*Variante A.* Bei Raumtemperatur tropft man zu einer Toluol-Lösung (10 ml) von 34.0 mg (0.10 mmol) **1** eine ebensolche Lösung von 79.0 mg (0.30 mmol) Iod und rührt 30 min. Es fällt ein voluminöser, brauner Niederschlag aus. Man dekantiert ab und wäscht den Rückstand mit viel n-Pentan (ca. 100 ml). Das Produkt ist in Methylenchlorid nur schlecht löslich. Ausb. 70 mg (96%).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $27^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.12$  [s]. *EI-MS* ( $350^\circ\text{C}$ , 70 eV):  $m/e = 1023$  (rel. Int. 6%, [ $M - 3\text{I}$ ] $^+$ ), 896 (1%, [ $M - 4\text{I}$ ] $^+$ ), 769 (1%, [ $M - 5\text{I}$ ] $^+$ ), 703 (59%, [ $M/2$ ] $^+$ ), 576 (57%, [ $M/2 - \text{I}$ ] $^+$ ), 448 (100%, [ $M/2 - 2 \text{I} - \text{H}$ ] $^+$ ).

*Elementaranalyse*: Gef.: C, 17.31; H, 2.30.  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{I}_6\text{Re}_2$  (1404.30) ber.: C, 17.11; H, 2.15%.

*Variante B.* Belichtet man 60 mg (0.18 mmol) **1** in Anwesenheit von 70  $\mu\text{l}$  (1.1 mmol) Methyljodid in einer n-Hexan-Lösung, so bildet sich ebenfalls quantitativ der Iodo-Komplex **4** als brauner Niederschlag.

12) *trans*-Dichloro( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)rhenium (**7a**)

*Variante A* [24,25]. In eine Suspension von 200 mg (0.44 mmol) ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReCl<sub>4</sub> in 20 ml Toluol gibt man 0.1 ml (1.2 mmol) Trimethylphosphan und 100 mg (1.5 mmol) Zinkstaub. Die Suspension rührt man 15 h. Dann filtriert man und extrahiert das Produkt dreimal mit je 20 ml n-Pentan. Beim langsamen Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum kristallisiert **7a** in schönen dunkelroten Nadeln aus. Ausb. 200 mg (82%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 20 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.51 [s, 15H; C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>], 1.37 [d, <sup>2</sup>J(H,P) = 7 Hz, 18H; PMe<sub>3</sub>]. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 942sst [ $\nu$ (ReP)], 355s [ $\nu$ (ReCl)]. EI-MS (T<sub>0</sub> = 30 °C, 70 eV): m/e = 544 (rel. Int. 21%, [M]<sup>+</sup> bzgl. <sup>35</sup>Cl/<sup>187</sup>Re), 468 (80%, [M - P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 432 (65%, [M - P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - HCl]<sup>+</sup>), 392 (26%, [M - 2P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 356 (100%, [M - 2P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> - Cl]<sup>+</sup>).

*Variante B*. 10 ml einer THF-Suspension von 50 mg (0.06 mmol) **8A** oder 50 mg (0.07 mmol) **8B** rührt man 1 h bei Raumtemperatur über ca. 3 g 2%igem Natriumamalgam. Die orangerote Lösung dekantiert man ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert das Produkt **7a** mit n-Pentan. Ausb. 30 mg (86% aus **8A**) bzw. 40 mg (98% aus **8B**).

*Variante C*. Eine Suspension von 50 mg (0.06 mmol) **8a** in 10 ml THF wird bei -95 °C mit ca. 50 g (1.3 mmol) Li[AlH<sub>4</sub>] versetzt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels extrahiert man **7a** dreimal mit jeweils 20 ml n-Pentan. Der Extrakt wird im Vakuum zur Trockne gebracht. Ausb. 20 mg (57%).

13) Tricarbonyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium (**II**)

In einem 100 ml-Laborautoklaven mit Glaseinsatz werden 100 mg (0.3 mmol) **I** in 10 ml Toluol gelöst. Es wird bei 160 °C 70 bar Kohlenmonoxid aufgepreßt und so 24 h gerührt. Nach Reaktionsende zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und kristallisiert den weißen Rückstand aus n-Hexan bei -28 °C um. Die Verbindung wurde durch Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-, IR- und Massenspektren mit den Daten einer authentischen Probe charakterisiert [26]. Ausb. 60 mg (51%).

14) Cyclovoltammetrie

Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte an einem Potentiostaten des Typs EG&G-173/276, der von einem Rechner des Typs Apple IIa gesteuert wurde. Die Datenausgabe erfolgte an einem Plotter HP 7090-A. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in einer 0.1 M Lösung von Tetra(n-butyl)ammoniumhexafluorophosphat in Dichlormethan, worin jeweils 0.05 mmol von **7a** bzw. **8A** gelöst waren, durchgeführt. Die 50 ml-Zelle war mit einer Standard-Dreielektrodenanordnung ausgestattet. Arbeits- und Gegenelektroden waren aus Platinblech gefertigt (geometrische Oberfläche ca. 2 cm<sup>2</sup>). Als Bezugs elektrode diente ein Ag/AgCl-Element in Zweikammerbauweise mit Schliffdiaphragma (Metrohm Nr. 6.0726.100). Den Zwischenelektrolyten bildete die reine Leitsalzlösung. Unter den gegebenen Bedingungen wurde das Redoxpaar Ferrocen/Ferricinium bei 455 mV (vs. Ag/AgCl) beobachtet.

15) Röntgenstrukturanalyse des zweikernigen Hydrido-Komplexes [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et)Re(H)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**2'**)

Kleine, im Durchlicht rotbraune Kristalle, die zwar verzwilligt waren, aber homogene Bereiche besaßen. Ein Kristallbruchstück mit unregelmäßigen Bruchkan-

ten und Bruchflächen wurde präpariert, das Format nicht vermessen. Raumgruppe triklin  $P\bar{1}$  (Int. Tab. Nr. 2); Gitterkonstanten:  $a$  765.5(3),  $b$  836.5(2),  $c$  1063.1(2) pm,  $\alpha$  80.85(2),  $\beta$  70.84(2),  $\gamma$  65.10(1)°;  $V$  2294 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Summenformel: C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>Re<sub>2</sub> (677.0 a.m.u.),  $Z = 1$ ;  $F_{000} = 322$ ;  $\rho(\text{ber.})$  1.928 g · cm<sup>-3</sup>; CAD-4 (Enraf-Nonius, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung;  $\lambda = 71.073$  pm, Graphit-Monochromator);  $T$  23 ± 1° C; Meßbereich: 2.0° ≤  $\theta$  ≤ 25.0°;  $\omega$ -scan; scan-Breite: (2.20 + 0.25 · tg  $\theta$ )° ± 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung;  $t$ : max. 90 s, 4050 gemessene Reflexe ( $\pm h$ ,  $+k$ ,  $\pm l$ ), 2026 unabhängige Reflexe, 27 Reflexe mit  $I < 0.0 \sigma(I)$  unterdrückt; 189 Parameter "full-matrix" verfeinert;

$$R = \sum \| |F_o| - |F_c| \| / \sum |F_o| = 0.015;$$

$$R_w = \left[ \sum w (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2 \right]^{1/2} = 0.011,$$

$$GOF = \left[ \sum w (|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV) \right]^{1/2} = 1.658$$

$$w = 1/\sigma^2(F_o).$$

Die Strukturlösung erfolgte unter Zuhilfenahme der Patterson-Methode mit angeschlossenen Differenz-Fourier-Synthesen. Es erfolgte empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 105.2$  cm<sup>-1</sup>). Zersetzung wurde nicht beobachtet; alle Nichtwasserstoffatome anisotrope Temperaturfaktoren; Wasserstofflagen sukzessive aus den Differenzfourier-Synthesen entnommen und mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert; anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Shift/err < 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte +0.48 e<sup>-</sup>/Å<sup>3</sup>, und zwar 113 pm neben dem Rheniumatom.

#### 16) Röntgenstrukturanalyse des einkernigen Hydrido-Komplexes ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Re(H)<sub>2</sub>-[P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> (5b)

Weißer Quader der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Int. Tab. Nr. 14); Gitterkonstanten:  $a$  940.16(9),  $b$  1561.7(1),  $c$  1791.0(1) pm,  $\beta$  97.03(1)°;  $V$  2610 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Summenformel: C<sub>26</sub>H<sub>39</sub>P<sub>2</sub>Re (599.7 a.m.u.),  $Z = 4$ ;  $F_{000} = 1200$ ;  $\rho(\text{ber.})$  1.526 g · cm<sup>-3</sup>; CAD-4 (Enraf-Nonius, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung;  $\lambda = 71.073$  pm, Graphit-Monochromator); Meßtemp. -50° C; systemat. Auslöschungen:  $h0l$  ( $l = 2n + 1$ ),  $0k0$  ( $k = 2n + 1$ ); Meßbereich: 2.0° ≤  $\theta$  ≤ 30.0°;  $\omega$ -scan; Scan-Breite: (1.00 + 0.25 · tg  $\theta$ )° ± 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung;  $t$ : max. 60 s 8913 gemessene Reflexe ( $\pm h$ ,  $+k$ ,  $+l$ ), 6890 unabhängige Reflexe, 318 Reflexe mit  $I < 0.0 \sigma(I)$  unterdrückt; 417 Parameter "full-matrix" verfeinert;

$$R = \sum \| |F_o| - |F_c| \| / \sum |F_o| = 0.025;$$

$$R_w = \left[ \sum w (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2 \right]^{1/2} = 0.018;$$

$$GOF = \left[ \sum w (|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV) \right]^{1/2} = 2.016$$

$$w = 1/\sigma^2(F_o).$$

Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Methode mit angeschlossenen Differenzfourier-Synthesen; empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 48.5$  cm<sup>-1</sup>). Es wurde geringfügige Zersetzung des Kristalls beobachtet (-1.7%). Alle Nichtwas-

serstoffatome haben anisotrope Temperaturfaktoren; Wasserstoffatomlagen sukzessive aus den Differenzfourier-Synthesen entnommen und mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die rheniumständigen Wasserstoffatome wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert; anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Shift/err < 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichten  $\pm 0.61 e_0^-/\text{\AA}^3$  bzw.  $-1.09 e_0^-/\text{\AA}^3$ , und zwar jeweils neben dem Rheniumatom.

*Atomfaktoren für Neutralatome:* Ref. [27], anomale Dispersion berücksichtigt [28]. Die Rechnungen für beide Strukturermittlungen (vgl. auch 15) erfolgten im Programmsystem "STRUX-II" [29] mit den Programmen "ORTEP" [30], "PARAM" [31], "SCHAKAL" [32], "SDP" [33] auf den Rechnern der Typen VAX 11/730 bzw. VAX 8200.

## Dank

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm und Bereitstellung der Elektrochemie-Ausrüstung), den Fonds der Chemischen Industrie, das Bundesministerium für Forschung und Technologie und die Degussa AG, wofür wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen. Herrn Dipl.-Chem. R.A. Fischer danken wir für die Durchführung der elektrochemischen Messungen, Herrn Dr. U. Küsthardt für die Aufnahme der ESR-Spektren, Herrn Professor R.H. Crabtree (Yale University, Connecticut/USA) für die  $T_1$ -Messungen.

## Literatur

- 1 W.A. Herrmann und D.W. Marz, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) C5.
- 2 Zusammenfassende Darstellungen über Hydrido-Komplexe der Übergangsmetalle: (a) D.S. Moore und S.D. Robinson, *Chem. Soc. Rev.*, 12 (1983) 415; (b) H.D. Kaesz und R.B. Saillant, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 245; (c) M.L.H. Green und D.J. Jones, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 7 (1965) 11.
- 3 Polyhydrido-Komplexe: (a) G.G. Hlatky und R.H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, 65 (1985) 1; (b) A.P. Borisov, V.D. Makhaev und K.N. Semenenko, *Sov. J. Coord. Chem.*, 6 (1980) 549.
- 4 (a) M.L.H. Green und D. O'Hare, *Pure Appl. Chem.*, 12 (1985) 1897; (b) R.H. Crabtree, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 245.
- 5 D. Baudry, E. Ephritikhine und H. Felkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 1243.
- 6 W.A. Herrmann und J. Okuda, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1092.
- 7 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1297; (b) W.A. Herrmann und J. Okuda, *J. Mol. Catal.*, 41 (1987) 109.
- 8 Vgl. D.G. Hamilton und R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 4126.
- 9 J. Chatt und R.S. Coffey, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 1963.
- 10 W. Wagner und W.A. Herrmann, unveröffentlichte Ergebnisse 1987.
- 11 (a) R.D. Peacock, A.J.E. Welch und L.F. Wilson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 2901; (b) G. Rouschias, *Chem. Rev.*, 74 (1974) 531.
- 12 R.G. Bergman, P.F. Seidler und T.T. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4358.
- 13 M.R. Detty und W.D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5666.
- 14 W.A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 55.
- 15 B.E. Bursten und R.H. Cayton, *Organometallics*, 7 (1988) 1349.
- 16 Übersichtsartikel zur Strukturchemie von Hydrido-Komplexen der Übergangsmetalle: R.G. Teller und R. Bau, *Structure and Bonding*, Band 44, S. 1 ff., Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- 17 H. Suzuki, H. Omori, D.H. Lee, Y. Yoshida und Y. Morooka, *Organometallics*, 7 (1988) 2243.

- 18 A.I. Kitaigorogsky: *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, London, 1973.
- 19 R.A. Fischer, H.-J. Kneuper und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 365.
- 20 W.A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J.K. Felixberger und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 297.
- 21 M.L. Luetkens Jr., W.L. Elsesser und A.P. Sattelberger, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1718.
- 22 J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, *Liebigs Ann. Chem.*, 449 (1926) 213.
- 23 Vgl. E. Voss, Dissertation, S. 71, Technische Universität München 1986.
- 24 Weitere Darstellungsmethoden: (a) W.A. Herrmann, E. Voss, U. Küsthardt und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) C37; (b) W.A. Herrmann, R.A. Fischer und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 329 (1987) C1.
- 25 Vgl. W.A. Herrmann, R.A. Fischer, J.K. Felixberger, R.A. Paciello, P. Kiprof und E. Herdtweck, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 1391.
- 26 A.T. Patton, C.E. Strouse, C.B. Knobler und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5804.
- 27 D.T. Cromer und J.T. Waber: *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Tab. 2.2.B., Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 28 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Tab. 2.3.1., Kynoch Press, Birmingham (England) 1974.
- 29 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa und E. Herdtweck und P. Kiprof: STRUX-II, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1987).
- 30 C.K. Johnson: ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA) 1965.
- 31 "XRAY76-SYSTEM", Programm "PARAM", angepaßt an die VAX 11/730 von M. Birkhahn und E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Technische Universität München (1986).
- 32 E. Keller: SCHAKAL, Ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg i. Br. 1986.
- 33 B.A. Frenz: The ENRAF Nonius CAD4 SDP SYSTEM, *Computing in Crystallography*, S. 64–71, Delft University Press, Delft (Holland) 1978.