

Journal of Organometallic Chemistry, 395 (1990) 69–84

Elsevier Sequoia S.A., Lausanne

JOM 20892

Gasphasen- und Kristall-Struktur sowie Reaktionen von Hexahydrido(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII), (η^5 -C₅Me₅)ReH₆: Elektronen- und Röntgenbeugung

Wolfgang A. Herrmann ^{*}, Helmut G. Theiler, Paul Kiprof

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

Janos Tremmel und Richard Blom ^{*}

Department of Chemistry, University of Oslo, P.O. Box 1033 Blindern, 0315 Oslo 3 (Norwegen)

(Eingegangen den 5. März 1990)

Abstract

The hexahydrido rhenium complex (η^5 -C₅Me₅)ReH₆ (1) has been studied by use of gas-phase electron diffraction (Oslo), while the derivative (η^5 -C₅Me₄Et)ReH₆ (1') has structurally been defined by a single-crystal X-ray diffraction study at 23 °C (Munich). The data confirm an earlier proposal based on NMR data, that both compounds have the rare pentagonal-bipyramidal geometry, with the five hydrido ligands adopting equatorial positions. The hydrogen-to-rhenium distances are 140–166 pm (X-ray) and 166.5(14) pm (electron diffraction), respectively. The umbrella-type configuration of the H'–ReH₅ structural unit (angle H'–Re–H 66–70 °; X-ray data) is probably due to the relatively large steric bulk of the (centrally π -bonded) ring ligand. Hydridic rather than protic H-ligands are chemically and structurally in evidence. The structural data obtained independently for the gas-phase and for the crystalline state are consistent with NMR data obtained for solution; the found T_1 values indicates that η^1 -H- rather than η^2 -H₂ ligands are present.

Zusammenfassung

Der Hexahydrido-Rheniumkomplex (η^5 -C₅Me₅)ReH₆ (1) wurde durch Gasphasen-Elektronenbeugung (Oslo), sein Derivat (η^5 -C₅Me₄Et)ReH₆ (1') durch Einkristall-Röntgenbeugung bei 23 °C (München) strukturchemisch definiert. In Bestätigung eines aus NMR-Daten resultierenden Strukturvorschlags liegt die seltene pentagonal-bipyramidale Geometrie mit fünf equatorialen Hydrid-Liganden vor, die in 140–166 pm (Röntgenbeugung) bzw. in 166.5(14) pm Abstand (Elektronenbeugung) vom Metallatom gefunden werden. Der große Raumspruch der (zentral π -gebundenen) Ringliganden erklärt die regenschirmartige Struktur der H'ReH₅-

Gruppe (Winkel H'-Re-H 66-70°; Röntgenbeugung). Chemische und strukturelle Argumente sprechen eher für hydridische als für protische H-Liganden. Die unabhängig voneinander ermittelten Strukturdaten in der Gasphase und im Kristall sind in voller Übereinstimmung mit den NMR-Spektren in Lösung: Nach T_1 -Messungen liegen η^1 -gebundene H-Liganden vor.

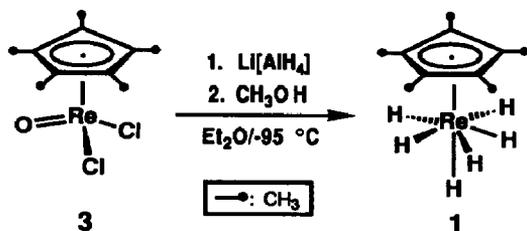
Einleitung

Polyhydride von Übergangsmetallen spielen in der modernen Anorganischen Chemie eine wichtige Rolle. Für viele katalytische Systeme fordert man Metallhydrid-Spezies als Zwischenstufen [1]. Besonders wichtig und intensiv untersucht sind dabei Rhenium-Verbindungen [2]. Strukturchemisch charakterisiert sind neben dem Lehrbuchbeispiel $K_2[ReH_9]$ hauptsächlich Phosphan-Komplexe $L_n ReH_x$ ($L = PR_3$; $n = 2-4$, $x = 2-7$). In unserer Arbeitsgruppe (München) gelang nun nach der Strukturaufklärung der zweikernigen Komplexverbindung $[(\eta^5-C_5Me_4Et)ReH_3]_2$ ($2'$) [3] eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der einkernigen Stammverbindung $(\eta^5-C_5Me_4Et)ReH_6$ ($1'$)*. Hierüber und über eine in Oslo durchgeführte Gasphasen-Elektronenbeugungsstudie von **1** sowie über einige Reaktionen berichtet die vorliegende Publikation.

Resultate

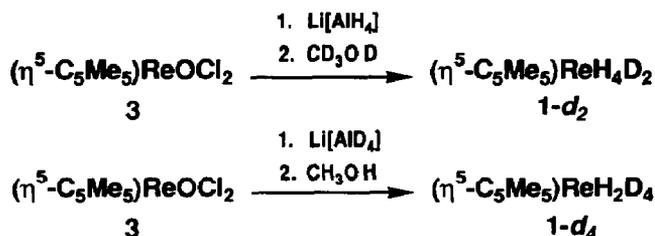
1. Mechanistische Hinweise

Die Synthese der Titelverbindung **1** erfolgt in zwei Stufen. Ausgehend vom grünen $(\eta^5-C_5Me_5)ReOCl_2$ (**3**) erhält man zunächst durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether bei tiefer Temperatur eine hellgelbe Zwischenverbindung, deren Methanolyse nach Schema 1 zum farblosen $(\eta^5-C_5Me_5)ReH_6$ (**1**) führt [4]. Wie Kreuzungsexperimente mit dem deuterierten Reduktionsmittel $Li[AlD_4]$ und mit nichtdeuteriertem Methanol CH_3OH einerseits sowie mit nichtdeuteriertem $Li[AlH_4]$ und deuteriertem Methanol CD_3OD andererseits zeigten, stammen von den sechs Hydrid-Liganden des Produkts **1** vier aus dem Lithiumaluminiumhydrid und zwei aus dem Methanol (Schema 2). Die Zusammensetzung des Intermediats ist unbekannt; wie in anderen Systemen kommen wohl auch hier Rhenium-Aluminium-Polyhydridspezies in Betracht [5].



Schema 1.

* Abkürzungen: Me = CH_3 , Et = C_2H_5 .



Schema 2.

2. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Von dem gut kristallisierenden und auf Grund der Unsymmetrie des Ringliganden kristallographisch besser geeigneten Derivat $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{ReH}_6$ (**1'**) konnte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bei Raumtemperatur angefertigt werden. Die Ethylgruppe macht den Ringliganden sperriger und legt damit die richtige Ordnung im Kristall eindeutig fest, weil der räumliche Aufbau der Ligandensphäre durch sie anisotrop wird. Zudem verhindert man dadurch den Aufbau von Überstrukturen im Kristall, die zu falschen Ergebnissen in der Strukturlösung führen können. Aufgrund der guten Qualität des Einkristalls war es hier möglich, alle Wasserstoffatome, insbesondere auch die hydridischen, in für erste Aussagen ausreichender Qualität zu finden.

Das Molekül besitzt die Struktur einer pentagonalen Bipyramide, wenn man dem η^5 -gebundenen Ethyltetramethylcyclopentadienyl-Liganden eine Polyederposition zuweist, wo er eine axiale Position einnimmt (s. Fig. 1 und 2). Fünf Wasserstoffatome liegen in einer Ebene um das Rheniumzentrum. Ein Hydridatom befindet

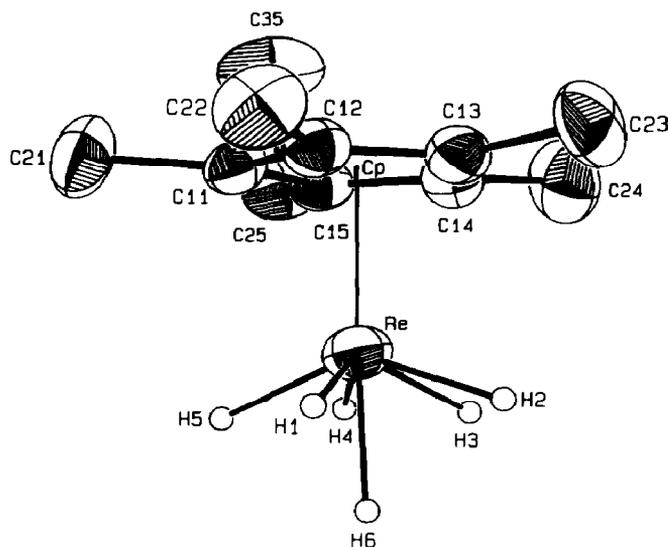


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des einkernigen Hexahydrido-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{ReH}_6$ (**1'**). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Radien der Wasserstoffatome sind willkürlich gewählt.

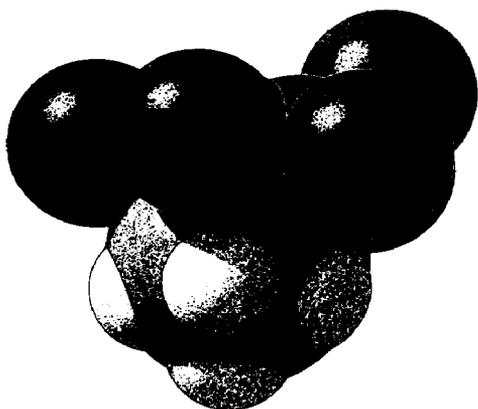


Fig. 2. Kalottenmodell (SCHAKAL-Darstellung) des Hexahydrido-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{ReH}_6$ ($1'$) nach der Röntgenstrukturuntersuchung. Es wurden folgende Kovalenzradien gewählt: Re 240 pm, C 160 pm und H 120 pm.

sich in vertikaler (apikaler) Position. Es ergibt sich somit eine regenschirmartige Struktur. Wenn man den Ersatz einer Methylgruppe gegen die Ethylgruppe ignoriert, ordnet sich das Molekül in die C_{5v} -Punktsymmetriegruppe ein (lokale Symmetrie). Die Struktur entspricht den Voraussagen, die wir aus $^1\text{H-NMR}$ -Tiefentemperaturmessungen abgeleitet hatten; in diesen Spektren ergeben sich bei -95°C zwei als Sextett bzw. Dublett aufgespaltene Re–H-Signalgruppen im Integralverhältnis 1 : 5 [4].

Die equatorialen H-Liganden befinden sich exakt in einer Ebene. Die Abweichung aus der Planarität beträgt maximal nur 6 pm. Es zeigt sich also kein wellenförmiger Ausgleichseffekt der Liganden. Wegen des sterisch sehr anspruchsvollen π -Liganden ist dieser Sachverhalt gut zu verstehen, denn ein Ausweichen in dessen Richtung ist nicht möglich. Im Gegenteil, alle fünf H-Atome sind kuppelförmig in die Gegenrichtung geklappt (Regenschirm-Konfiguration). Das Zentralmetall ragt aus der Ebene der fünf equatorialen H-Atome um 58 pm (!) in Richtung des Ringliganden heraus, die H'–ReH-Winkel im H'–ReH₅-Fragment betragen $66\text{--}70^\circ$.

Abgesehen vom Abstand Re–H(4) betragen die Re–H-Bindungslängen im Mittel 163 pm. Der Durchschnittswert aller bisher bekannten terminalen Rhenium–Wasserstoff-Bindungen beträgt 168 pm (gewonnen aus Neutronenbeugungsmessungen) [6]. Methodisch bedingt ist es nicht trivial, aus Röntgenbeugungsdaten ein Wasserstoffatom neben einem schweren Übergangsmetall korrekt und genau zu lokalisieren. Dennoch erlaubt unser Datenmaterial die Aussage, daß die Abstände der einzelnen Hydrid-Atome untereinander alle viel größer sind als für bindende Wechselwirkungen erforderlich. Der kleinste nichtbindende H ··· H-Abstand beträgt 133 pm. Wechselwirkungen zwischen H-Atomen liegen aber erst im Bereich zwischen 80 und 120 pm. Es liegen also sechs klassische η^1 -H- und keine η^2 -H₂-Liganden vor. Die Interpretation der T_1 -NMR-Messungen [3,7] ist somit in Übereinstimmung mit den Strukturdaten.

Der (C₅Me₄Et)-Ring liegt in einem Abstand von 195 pm zentrosymmetrisch über dem Metallatom. Die C–C-Abstände im C₅-Ring sind alle etwa gleich lang (142–143 pm), zudem ist die C₅-Einheit planar, so daß eine echte η^5 -Koordination vorliegt (Tab. 2). Die Abstände der Kohlenstoffatome innerhalb des π -gebundenen Ringli-

Tabelle 1

Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter B (\AA^2) von $1'$. B ist definiert als: $\frac{4}{3} [B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab \cos \gamma + B_{13}ac \cos \beta + B_{23}bc \cos \alpha]$. Cp^* symbolisiert das Zentrum des 1-Ethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl-Liganden

Atom	x	y	z	B
Re	0.44049(3)	0.19171(2)	0.33270(2)	3.641(4)
C11	0.5061(6)	0.1794(3)	0.1442(4)	3.2(1)
C12	0.6579(7)	0.1642(3)	0.2141(4)	3.3(1)
C13	0.6354(6)	0.0773(3)	0.2807(4)	3.4(1)
C14	0.4674(6)	0.0399(3)	0.2509(4)	3.3(1)
C15	0.3891(6)	0.1034(3)	0.1671(4)	3.0(1)
C21	0.4770(8)	0.2575(5)	0.0514(4)	5.3(1)
C22	0.8169(7)	0.2212(4)	0.2075(5)	5.0(1)
C23	0.7714(8)	0.0280(4)	0.3566(5)	5.2(1)
C24	0.3992(9)	-0.0539(4)	0.2950(5)	5.8(2)
C25	0.2215(7)	0.0847(4)	0.1015(5)	4.4(1)
C35	0.2474(8)	0.0222(5)	-0.0062(5)	6.8(2)
H1	0.559(6)	0.275(3)	0.377(4)	1.0(4) ^a
H2	0.521(6)	0.153(3)	0.457(3)	1.0 ^a
H3	0.326(6)	0.125(3)	0.411(3)	1.0 ^a
H4	0.264(6)	0.185(3)	0.328(4)	1.0 ^a
H5	0.308(6)	0.277(3)	0.282(3)	1.0 ^a
H6	0.382(6)	0.257(3)	0.443(3)	1.0 ^a
Cp^*	0.5311	0.1127	0.2113	

^a Mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinerte Atome.

ganden sowie jene zwischen den Kohlenstoffatomen und Rhenium verhalten sich so wie sie aus anderen Metallkomplexen mit dieser Einheit bekannt sind [8]. Die relative Orientierung der C-Atome zu den equatorialen H-Atomen ist bezüglich der

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsparameter der Verbindung $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{ReH}_6$ ($1'$)^a

Bindungsabstände (pm)		Bindungswinkel (Grad)	
Re-H(1)	155(2)	$\text{Cp}^*-\text{Re}-\text{H}(1)$	114
Re-H(2)	164(2)	$\text{Cp}^*-\text{Re}-\text{H}(2)$	109
Re-H(3)	161(2)	$\text{Cp}^*-\text{Re}-\text{H}(3)$	110
Re-H(4)	140(2)	$\text{Cp}^*-\text{Re}-\text{H}(4)$	111
Re-H(5)	165(2)	$\text{Cp}^*-\text{Re}-\text{H}(5)$	113
Re-H(6)	166(2)	$\text{Cp}^*-\text{Re}-\text{H}(6)$	174
Re- Cp^*	195.1	H(1)-Re-H(2)	76(1)
Re-C(11)	229.5(2)	H(2)-Re-H(3)	61(1)
Re-C(12)	230.2(3)	H(3)-Re-H(4)	52(1)
Re-C(13)	230.4(3)	H(4)-Re-H(5)	54(1)
Re-C(14)	229.9(3)	H(5)-Re-H(1)	88(1)
Re-C(15)	229.1(2)		
C(11)-C(12)	142.4(4)		
C(12)-C(13)	143.7(4)		
C(13)-C(14)	144.6(4)		
C(14)-C(15)	142.0(3)		
C(15)-C(11)	142.7(3)		

^a Cp^* symbolisiert das Zentrum des π -koordinierten Liganden 1-Ethyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl, der zentrisch an das Rheniumatom gebunden ist.

vertikalen Rotationsachse gestaffelt. Die Ebenen der fünf H-Liganden und des C_5 -Rings sind praktisch parallel; der Ebenenwinkel beträgt 2.7° .

In der Chemie der Metall-Polyhydride ist die pentagonale Bipyramide mit einer MH_5 -Einheit ein seltenes Strukturelement. Man hat sie bisher nur bei dem Iridium-Komplex $(PR_3)_2IrH_5$ ($R = i-C_3H_7$) gefunden. Die Synthese wird ähnlich der von **1** beschrieben als Umsetzung von $HIrCl_2[P(i-C_3H_7)_3]_2$ mit $Li[AlH_4]$ und anschließender Hydrolyse mit feuchtem THF [9]. Nach Röntgen- und Neutronenbeugungsstudien befinden sich alle fünf Wasserstoffatome mit dem Zentralmetall in einer Ebene innerhalb von 2 pm. Wegen der Zentrosymmetrie des Moleküls fehlt hier jeglicher Wölbungseffekt der IrH_5 -Einheit [9]. Insofern stellt die für **1'** gefundene Regenschirm-Geometrie des ReH_6 -Systems ein Novum dar.

3. Gasphasen-Elektronenbeugungsanalyse

Für Modellrechnungen wurde der Komplex $(\eta^5-C_5Me_5)ReH_6$ (**1**) als verzerrte pentagonale Bipyramide beschrieben, wobei der $(\eta^5-C_5Me_5)$ -Ligand eine Koordinationsstelle besetzt. Die Geometrie des ReH_6 -Fragments wurde im Einklang mit 1H -NMR-Tiefentemperaturmessungen [7] festgelegt, die zwei magnetisch und chemisch verschiedene Wasserstoffatomgruppen fordern. Ein H-Atom ist auf der Rotationsachse des Moleküls positioniert, die fünf anderen liegen so, daß sich für das ReH_6 -Fragment C_{5v} -Symmetrie ergibt. Für das $(\eta^5-C_5Me_5)Re$ -Fragment wurde C_{5v} -Symmetrie angenommen, und jede CCH_3 -Gruppe wurde mit C_{3v} -Symmetrie so fixiert, daß zwei Wasserstoffatome in Richtung des Rheniumatoms zeigen. Die Orientierung des ReH_6 -Fragments relativ zum $(\eta^5-C_5Me_5)$ -Ring ist so gewählt, daß die Ring-C-Atome und die equatorialen H-Atome gestaffelt sind. Die Gesamtsymmetrie ist somit C_{5v} .

Wenn man die Abstände aller Re-H-Bindungen als gleich annimmt, kann man die Molekülgeometrie mit sieben unabhängigen Parametern beschreiben: dem Re-H-Abstand, dem Abstand Re-Cp*, wobei Cp* das Zentrum des π -koordinierten Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden symbolisiert, dem C-H-Abstand, dem C-C(Me)-Abstand, dem C-C-H-Winkel, dem Winkel der Ebenen, die durch die fünf Ring-C-Atome und der C-C(Me)-Bindung definiert werden, sowie dem Winkel zwischen dem $(\eta^5-C_5Me_5)$ -Zentrum, Re und H_{equ} .

Diese Strukturparameter wurden zusammen mit sechs quadratischen Mittelwerten der Schwingungsamplituden (l-Werte) verfeinert, wobei nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die theoretische Molekülkurve an die zwei unabhängigen experimentellen Kurven angeglichen wurde. Die theoretische Kurve für das beste Molekülmodell und die experimentell ermittelten Werte sowie die Differenzen zwischen beiden Kurven sind in Fig. 3 gezeigt. Die korrespondierende experimentelle Radialverteilungskurve ist in Fig. 4 zusammen mit der Differenz zur theoretischen Kurve dargestellt.

Die aus der Gasphasen-Elektronenbeugungsanalyse ermittelten Daten (s. Tab. 3) für **1** sind mit dem oben beschriebenen Modell in vollem Einklang. Der mittlere Re-H-Bindungsabstand beträgt 166.5(14) pm (Tab. 3) und ist damit etwas länger als der Ir-H-Abstand von 160.3(4) pm, der aus der Neutronenbeugungsstudie des Komplexes $IrH_5(PR_3)_2$ ($R = i-C_3H_7$) stammt [9]. Die Bindungswinkel mit einem H-Re-Schenkel sind sehr fehlerbehaftet, weil sie nur aus den Streuungsbeiträgen der nichtbindenden $H \cdots H$ und $C \cdots H$ -Entfernungen bestimmt wurden. Aus der Verbreitung dieser Parameter wurde der Fehler des Winkels Cp*-Re-H abgeschätzt,

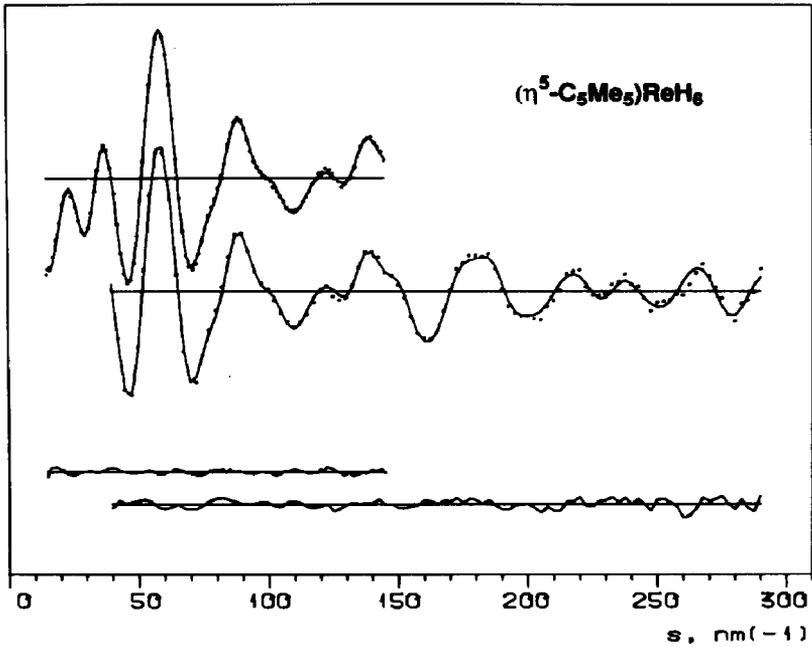


Fig. 3. Theoretische molekulare Intensitätskurve mit den experimentellen Punkten für den Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReH}_6$ (1). Im unteren Teil der Figur ist die Differenz zwischen den experimentellen und theoretischen Daten aufgezeichnet.

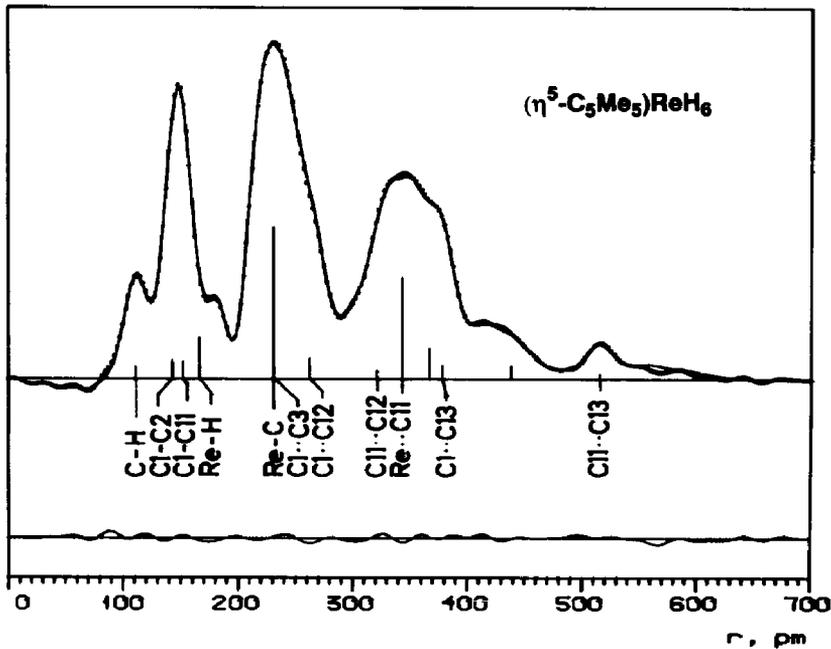


Fig. 4. Experimentelle Radialverteilungskurve für den Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReH}_6$ (1). Die Hauptabstände zwischen den Atomen sind als Striche angezeigt, deren Höhe ungefähr proportional zum Streubeitrag des Abstandes ist. Im unteren Teil der Figur ist die Differenz zwischen experimenteller und theoretischer Kurve aufgezeichnet. Die künstliche Dämpfungskonstante beträgt 20 pm^2 .

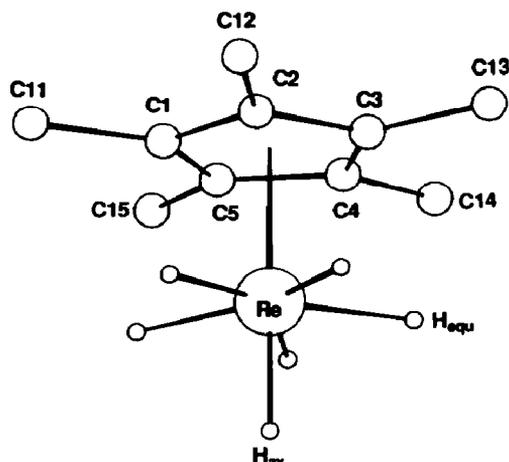


Fig. 5. Molekülstruktur des Hexahydrido-Komplexes **1** in der Gasphase (Elektronenbeugung). Die Wasserstoffatome am ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

wobei verschiedene, vernünftige l -Werte für die $\text{H}\cdots\text{H}$ - und $\text{C}\cdots\text{H}$ -Abstände benutzt wurden. Der endgültige Winkel von $95(5)^\circ$ weist auf eine pentagonal-bipyramidale Koordination am Rhenium hin, wenn man dem ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)-Liganden eine einzige Koordinationsstelle zuweist.

Die C-C-Bindungsabstände innerhalb des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sind normal (s. Tab. 3). Interessanterweise sind die Methylgruppen aus der C_5 -Ring-Ebene sowohl in der Gasphase als auch im Festkörper um ca. 5° vom

Tabelle 3

Geometrische Parameter und l -Werte für den Titelkomplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) ReH_6 (**1**) in der Gasphase ^a

Bindungsabstände (pm)					
	r_a	l		r_a	l
Re–H	166.5(14)	7.5(12)	C(1)–C(2)	142.6(6)	4.6(12) ^c
Re–Cp*	196.5(7)		C(1)–C(11)	152.6(7)	5.1(12) ^c
Re–C(Ring)	230.9(4)	7.1(4)	C–H	110.6(8)	7.1(9)
Nichtbindende Abstände (pm)					
	r_a	l		r_a	l
Re \cdots C(Me)	344	13.2(8)	C(11) \cdots C(12)	321	12.6 ^b
Re \cdots H(lang)	438	22 ^b	C(11) \cdots C(13)	514(2)	8.9(23) ^b
Re \cdots H(kurz)	366	30 ^b	H(1) \cdots H(2)	324	9.0 ^b
C(1) \cdots C(3)	231	6.6 ^b	H(2) \cdots H(3)	195	9.0 ^b
C(1) \cdots C(12)	263	7.7 ^b	H(2) \cdots H(4)	315	8.0 ^b
C(1) \cdots C(13)	378	8.0 ^b			
Winkel (Grad)					
C(5)–C(1)–C(11)	–4.9(6)				
C–C–H	110.5(12)				
Cp*–Re–H _{equ}	95(5) ^d				

^a Die Fehlergrenzen in Klammern sind die Least-Squares-Standardabweichungen multipliziert mit dem Faktor 3, zum Ausgleich systematischer Fehler, die durch Annahmen und die Unsicherheit in der s -Skala erhalten wurden. Cp* symbolisiert das Zentrum des ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)-Liganden. ^b Fixierte Werte. ^c Parameter mit gleichem Shift bei der Least-Squares-Verfeinerung. ^d Der Fehler dieses Wertes wurde aus der Halbwertsbreite der Parameter abgeschätzt, wobei verschiedene, sinnvolle l -Werte für die $\text{H}\cdots\text{H}$ - und $\text{C}\cdots\text{H}$ -Abstände benutzt wurden.

Rheniumzentrum weg gebogen. Bei den Strukturen des Trioxo-Komplexes ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)ReO}_3$ (Gasphase [10]) bzw. ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et)ReO}_3$ (Festkörper [11]) wurde dieses Phänomen nicht beobachtet. In beiden Phasen liegen die Methylgruppen mit dem C_5 -Ring in einer Ebene. Diese Unterschiedlichkeit könnte folgendermaßen erklärt werden: Die Einführung der Oxo-Liganden verlängert die Re-C -Distanz um ca. 10 pm von 230 pm bei **1** auf 240 pm bei ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)ReO}_3$. Nach ab initio-MO-Berechnungen (Hartree-Fock) an ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)Re(CO)}_3$ und ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)ReO}_3$ [12] liegt der Grund für die Verlängerung der Re-C -Abstände in letzterem Molekül * im höherem Metall- d -Charakter des LUMO beim ReO_3 -Fragment im Vergleich zum Re(CO)_3 -Fragment, wo man hauptsächlich p -Charakter hat. Der vorherrschende d -Charakter führt zu geringerer Überlappung mit dem π -System des Ringliganden, d.h. zu längerem Metall-Ring-Abstand. Die Re-C -Abstände in den Fällen ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)Re(CO)}_3$ und ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)ReH}_6$ haben ungefähr dieselbe Länge [13], so daß in beiden Verbindungen ähnliche Bindungsverhältnisse herrschen sollten. Die Abwinkelung der Methyl-Gruppen im Molekül **1** kann nach Jemmis und von Schleyer [14] als Konsequenz des hohen p -Anteils in der Re-C -Bindung angesehen werden. Die Überlappung des π -Systems vom ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)-Ring mit dem größeren Metall- p -System ist durch eine Abwinkelung der Methylgruppen weg vom Zentralmetall zu vergrößern. Die π -Orbitale des ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)-Liganden werden durch diese Abwinkelung direkter in Richtung auf das LUMO des ReH_6 -Fragments orientiert.

Die R -Werte ** der Elektronenbeugungsanalyse betragen $R(50) = 4.2$, $R(25) = 9.3$ und $R(\text{total}) = 5.2$. Die Abstände der Kohlenstoffatome untereinander (ca. 143 pm) sowie zum Metall (ca. 231 pm) entsprechen den Resultaten der Einkristall-Röntgenbeugung sehr gut, ebenso die Re-H -Abstände (Tab. 2 und 3). Die Geometrie des Moleküls **1** differiert also nicht zwischen Gasphase und Festkörper.

4. Protisch oder hydridisch?

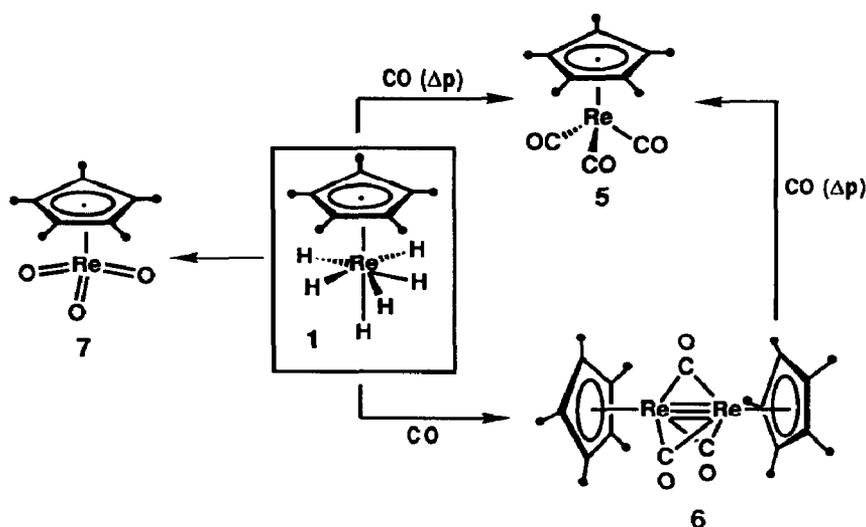
Die Frage nach der Polarität der Rhenium-Wasserstoff-Bindungen im Titelkomplex **1** läßt sich aus seinem Säure/Base-Verhalten beantworten. Mit Basen wie Lithiumhydroxid/THF, Natriummethanolat/Methanol oder Lithiumaluminiumhydrid erfolgt keine Reaktion. In Deuterierungsexperimenten sieht man keinen H/D-Austausch. Dagegen reagiert das Hexadeutero-Derivat ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)ReD}_6$ (**1-d₆**) mit Chlorwasserstoff/Diethylether-Lösung (Überschuß) in 3 Tagen zu ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{)ReCl}_4$ (**4**) [15].

Gleiche Beobachtungen kann man auch an den Phosphan-Komplexen $\text{ReH}_7(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$ und $\text{ReH}_5(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$ machen. Beide werden durch Zugabe von HCl zu $\text{ReCl}_4(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$ bzw. $\text{ReCl}_3(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$ und Wasserstoff umgesetzt. Die Reduktion erfolgt durch Eliminierung von Wasserstoff [16]. Setzt man das perdeuterierte $\text{ReD}_7(\text{PPh}_3)_2$ nur kurze Zeit (1 h) mit HCl in THF um, so beobachtet man die Bildung von $\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$ [16].

Wiederum gilt für **1-d₆** genau das Gleiche. Bricht man obige Reaktion von **1-d₆** mit HCl bereits nach 2 Stunden ab, so beobachtet man im IR-Spektrum nahezu vollständigen D/H-Austausch. Die hydridische Natur der rheniumständigen Was-

* Rechnung an ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{)ReO}_3$ [12], Kristallstruktur an ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et)ReO}_3$ [11].

** $R = [w(I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}})^2 / wI_{\text{obs}}^2]^{1/2}$.



Schema 3.

serstoffe deutet auch die auffällig hohe Elektronendichte an, die man bei der Röntgenstrukturanalyse findet.

5. Thermische Reaktionen

Chemisch ist der Komplex **1** nicht sehr reaktiv. Substitutionsreaktionen mit Trimethylphosphan erfolgen selbst in siedendem Toluol (110°C) nicht. Reduktive Carbonylierung erreicht man unter vollständigem Verlust der Hydrid-Liganden erst bei relativ hohen Temperaturen unter Druck ($160\text{--}180^\circ\text{C}$, 70 bar CO), wobei $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ (**5**) in guten Ausbeuten entsteht [3]. Bei einem CO-Druck von 5 bar erhält man nach Schema 3 orangefarbenes $(\mu\text{-CO})_3[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}]_2$ (**6**) [17] in 70–80% Ausbeute.

Die Einführung von Oxo-Liganden in die Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReH}_6$ (**1**) unter Darstellung einer Hydrido-oxo-Spezies mit milden Oxidationsmitteln wie *N*-Oxiden oder Alkylhydroperoxiden gelang nicht. **1** reagiert erst unter den sehr drastischen Bedingungen eines kochenden Zweiphasensystems Benzol/Perhydrol über mehrere Stunden. Dabei erhält man allerdings nur den wohlbekanntem Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3$ (**7**) [18,19].

Die Reaktionsträgheit der Titelverbindung findet ihre Entsprechung bei dem verwandten Komplex $[\text{HB}(\text{pz})_3]\text{ReH}_6$ (pz = pyrazolyl), der nicht mit Triphenylphosphan in siedendem Toluol reagiert und der selbst 3,3-Dimethylbuten(1) beim Erhitzen auf 110°C nicht hydriert [20].

5. Photochemische Reaktionen

Erst unter UV-Belichtung in einer Quarzapparatur reagiert $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReH}_6$ (**1**) auch bei niedrigeren Temperaturen. Bei 0°C in *n*-Hexan ergibt **1** in Anwesenheit von Phosphanen die Bis(phosphan)-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{PMe}_2\text{R})_2\text{H}_2$ (R = Me, Ph) [3]. Setzt man in solchen Lichtreaktionen Amine statt Phosphane als Donorliganden zu, erfolgt wie auch in reinem *n*-Hexan nur Dimerisierung zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReH}_3]_2$ (**2**). Wie man an der Umsetzung von gleichen Mengen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReD}_6$ (**1-d**₆) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{ReH}_6$ (**1'**) in *n*-Hexan erkennt, verliert das

Metallhexahydrid bei Lichteinwirkung zuerst Wasserstoff, bevor Weiterreaktion eintritt. Im FD-Massenspektrum erscheint bei diesem Kreuzungsexperiment neben den Ausgangsstoffen $1-d_6$ und $1'$ sowie den ungekreuzten Produkten $2-d_6$ und $2'$ nur noch $[(\eta^5-C_5Me_5)Re\equiv Re(\eta^5-C_5Me_4Et)D_4H_2]$ ($2-d_4$) und $[(\eta^5-C_5Me_5)Re\equiv Re(\eta^5-C_5Me_4Et)H_4D_2]$ ($2-d_2$). Gekreuzte D_6 -, D_3H -, H_6 -, DH_5 - und D_3H_3 -Isotopomere der Formel **2** fehlen. Man kann also davon ausgehen, daß jeweils ein $[H_4]$ - und ein $[H_2]$ -Monomer-Komplex (Typ **1**) zu einem dinuklearen Hexahydrid (Typ **2**) koppeln.

Schlußfolgerung

Die Titelverbindung $(\eta^5-C_5Me_5)ReH_6$ (**1**) besitzt im Kristall und in der Gasphase die gleiche Geometrie, charakterisiert durch eine regenschirmartige Anordnung der sechs H-Liganden. Hinweise für nichtklassische η^2-H_2 -Liganden ergeben sich nicht, ganz im Einklang mit T_1 -NMR-Messungen in Lösung: Mit $T_1(ax) = 290$ ms und $T_1(equ) = 618$ ms [7] muß der unabhängige Nachweis für das Vorliegen von sechs klassisch koordinierten H-Liganden als erbracht gelten. Das axiale H-Atom ist ohnehin einzeln, muß also klassisch koordiniert sein, und die equatorialen H-Liganden haben eine noch größere Relaxationszeit.

Experimenteller Teil

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Verwendung von absolutierten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln in standardisierten Glasapparaturen (Schlenkrohrtechnik) durchgeführt. Die Wasserfreiheit der Lösungsmittel wurde durch Karl-Fischer-Titration (Mitsubishi CA-06) sichergestellt. Die Startverbindungen **3** und **3'** wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert [21]. Käuflich erworben wurden $Li[AlH_4]$ (Fa. Merck, Nr. 805661), $Li[AlD_4]$ (Fa. Merck, Nr. 5664, 98% D) und CD_3OD (Fa. Merck, Nr. 6005, 99.5% D). Weitere Einzelheiten zur Arbeitstechnik und zur Aufnahme der spektroskopischen Daten finden sich in Ref. 3.

(1) Hexahydrido(η^5 -ethyltetramethylcyclopentadienyl)rhenium ($1'$)

Eine Suspension von 500 mg (1.2 mmol) $(\eta^5-C_5Me_4Et)ReOCl_2$ (**3'**) in 40 ml Diethylether wird auf $-95^\circ C$ abgekühlt. Unter kräftigem Rühren gibt man dann 450 mg (12 mmol) Lithiumaluminiumhydrid-Pulver zu. Im Verlaufe von 2 h erwärmt man auf Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch bekommt dabei eine olivgrüne Farbe. Nach erneutem Abkühlen auf $-95^\circ C$ werden 5 ml (0.12 mol) Methanol im gleichen Volumen Diethylether ganz langsam zugetropft. Anschließend erwärmt man auf Raumtemperatur und rührt dann noch ca. 2 h, bis die Gasentwicklung ganz aufgehört hat. Das jetzt bräunliche Reaktionsgemisch wird im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Aus dem Rückstand extrahiert man dreimal mit je 30 ml Toluol das Produkt. Der Extrakt wird im Vakuum auf etwa ein Zehntel seines Volumens reduziert und über eine kurze Säule aus Aluminiumoxid filtriert (Akt.-Stufe II–III, Merck Nr. 1077; $d = 2$ cm, $l = 10$ cm). Aus warmem n-Hexan kristallisiert man bei $-28^\circ C$ weißes $(\eta^5-C_5Me_4Et)ReH_6$ (**1'**). Ausbeute 250 mg (65%). Diese Arbeitsvorschrift lehnt sich an die Angaben von Ref. 4 an. Die Arbeitsvorschrift ist auf größere Ansätze ausdehnbar, allerdings können die Reinausbeuten dann geringer sein.

1': $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, 20°C , Toluol- d_8): $\delta = 2.38$ [q, $^3J(\text{H,H}) = 8$ Hz, 2H; CH_2CH_3], 2.01 [s, 6H, CH_3], 1.98 [s, 6H; CH_3], 0.70 [t, $^3J(\text{H,H}) = 8$ Hz, 3H; CH_2CH_3], -6.93 [s, br, 6H; ReH_6]. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, -90°C , Toluol- d_8): $\delta = 2.40$ [q, $^3J(\text{H,H}) = 8$ Hz, 2H; CH_2CH_3], 1.95 [s, 6H; CH_3], 1.86 [s, 6H; CH_3], 0.56 [t, $^3J(\text{H,H}) = 8$ Hz, 3H; CH_2CH_3], -5.07 [br, 1H; ReH], -7.00 [br, 5H; ReH]. $^{13}\text{C-NMR}$ (68 MHz, 20°C , Toluol- d_8): $\delta = 104.3, 99.0, 98.2$ [C_5]; 16.7 [CH_2]; 12.0, 11.7 [CH_3]; 1.4 [CH_2CH_3]. FD-MS (Toluol): $m/e = 342$ ($[M]^+$ bzgl. ^{187}Re).

Die Darstellung von **1** erfolgt analog obiger Vorschrift (vgl. Ref. 3).

1: IR (CH_2Cl_2 -Lösung, cm^{-1}): 2054 m, 2029 m, Sch, 2014 m, Sch [$\nu(\text{ReH})$]. Raman (THF-Lösung, cm^{-1}): 2028 polarisiert, ca. 2063 Schulter, polarisiert [$\nu(\text{ReH})$]. Weitere spektroskopische Daten sind in Ref. 3 und 4 enthalten.

(2) Kreuzungsexperimente zur Synthese von **1**

Die Experimente wurden analog Vorschrift 1 durchgeführt. Es wurden jeweils 100 mg (0.2 mmol) **3** in 20 ml Diethylether gelöst. Als Reagenzien wurden hier 80 mg (2 mmol) $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ und 0.8 ml (0.2 mol) CD_3OD bzw. 80 mg (2 mmol) $\text{Li}[\text{AlD}_4]$ und 0.8 ml (0.2 mol) CH_3OH eingesetzt. Man erhält jeweils ca. 40 mg (50%) Produkt, dessen Deuterierungsgrad über $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Messungen ermittelt wurde. Als interner Standard diente dabei das Singulett-Signal der ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)-Gruppe bei $\delta = 1.99$ ppm (in Benzol- d_6).

(3) Kreuzungsexperiment zur Dimerisierung von **1**

Jeweils 30 mg (0.1 mmol) **1-d₆** und **1'** werden in 30 ml n-Hexan gelöst und durch einen Quarzschacht in einer kühlbaren Tauchlampenapparatur [22] mit einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe TQ 150 (Quarzlampen GmbH, Hanau) 15 Minuten belichtet. Danach zieht man das Lösungsmittel ab und vermisst den Rückstand im Massenspektrometer mit der Felddesorptions-Ionisationsmethode (Lösungsmittel Toluol). Neben den Edukten findet man Peaks der richtigen Isotopenverteilung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReD}_3]_2$ (**2-d₆**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{ReH}_3]_2$ (**2'-d₀**), außerdem folgende Peaks: $m/e = 668/666$ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}\equiv\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{H}_2\text{D}_4]^+$, $664/662$ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}\equiv\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{H}_4\text{D}_2]^+$, zudem 667.

(4) Reduktive Carbonylierung von **1**

In einem 100 ml-Laborautoklaven mit Glaseinsatz werden 100 mg (0.3 mmol) **1** in 10 ml Toluol gelöst. Bei $160\text{--}180^\circ\text{C}$ preßt man 5 bar Kohlenmonoxid auf und läßt 4 h lang reagieren. Das orangefarbene Produkt, das man nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält, chromatographiert man an einer Säule, die mit silanisiertem Kieselgel (Merck Nr. 7719) gefüllt ist. Mit n-Pentan eluiert man den Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\mu\text{-CO})_3]_2$ ($\text{Re}\equiv\text{Re}$) (**5**). Die Charakterisierung erfolgte durch Literaturvergleich der $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten sowie massenspektrometrisch [17]. Ausbeute 85 mg (77%).

(5) Oxidation von **1**

Eine Lösung von 50 mg (0.2 mmol) **1** in 10 ml Benzol wird mit 2 ml Perhydrol (30% H_2O_2) versetzt und dann 6 h unter Rückfluß gekocht. Die gelbe, organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeeengt und schließlich an silanisiertem Kieselgel einer Säulenchromatographie unterworfen. Mit Toluol eluiert man ein gelbes Produkt, das durch Spektrenvergleich mit einer

authentischen Probe von 7 $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopische identifiziert wurde [15,19]. Ausbeute 20 mg (36%).

(6) *Umsetzung von 1 mit Basen*

30 mg (0.1 mmol) $1-d_6$ werden mit 10 ml einer gesättigten LiOH/THF-Lösung versetzt. Man läßt 3 d bei Raumtemperatur rühren. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum extrahiert man mit 20 ml Toluol praktisch quantitativ das Edukt $1-d_6$ ($^1\text{H-NMR}$). Gleiche Ergebnisse erhält man nach analoger Umsetzung mit einer NaOMe/MeOH-Lösung oder 40 mg (1.1 mmol) $\text{Li}[\text{AlH}_4]$.

(7) *Umsetzung von 1 mit Säuren*

30 mg (0.1 mmol) $1-d_6$ werden mit 5 ml (5 mmol) einer 1.0 M HCl/Diethylether-Lösung bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird dann IR-spektroskopisch vermessen. Es zeigt sich praktisch vollständiger D/H-Austausch. Läßt man das Gemisch mehrere Tage bei Raumtemperatur rühren, so färbt es sich violett. Man dekantiert ab und charakterisiert den Niederschlag IR-spektroskopisch (Re-Cl-Valenzschwingungen) als $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_4$ [15].

(8) *Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Titelkomplexes (1')*

Zur röntgenkristallographischen Untersuchung von $1'$ wurde ein farbloses Quaderbruchstück mit den Maßen $0.64 \times 0.43 \times 0.14$ mm verwendet (Tab. 4). $1'$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Int. Tab. Nr. 14; unkonventionelle Aufstellung) mit den Gitterkonstanten $a = 790.77(8)$, $b = 1366.9(2)$, $c = 1165.6(1)$ pm und $\beta = 93.53(1)^\circ$, bestimmt aus 74 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln ($45.85 \leq 2\theta \leq 49.70^\circ$). Die Datensammlung erfolgte auf einem CAD4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ pm) bei 23°C . Die Intensitätsdaten von 2417 Reflexen: $h(-9/9)$, $k(0/16)$, $l(0/13)$ im Winkelbereich für θ von 1.0 bis 25.0° wurden erfaßt. Es erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 97.53 \text{ cm}^{-1}$) mit 9 Reflexen bei χ -Werten größer 80° . Ein während der Messung eingetretener Intensitätsabfall des Kristalls von 18.9% innerhalb von 32.2 h Belichtungszeit wurde anisotrop korrigiert.

Mit Hilfe der Patterson-Methode konnte die Lage des Rheniumatoms bestimmt werden. Anschließende "Least-Squares"-Verfeinerungen und Differenz-Fouriersynthesen erbrachten die Lagen aller Kohlenstoffatome. Es konnten schließlich auch die Wasserstoffatome einschließlich der metallgebundenen gefunden werden. Alle Nichtwasserstoffatome sind mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Für die metallgebundenen Wasserstoffe wurde ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter eingesetzt. Die übrigen Wasserstoffatome wurden in idealisierter Position in die Strukturfaktorberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert. Zur Verfeinerung wurden alle unabhängigen Reflexe ($I/\sigma(I) > 0.0$) mit Ausnahme von drei offensichtlich intensitätsgeschädigten Reflexen verwendet. Die Strukturverfeinerung konvergierte bei $R = 0.029$ und $R_w = 0.025$.

Die Atomformfaktoren für Neutralatome wurden Ref. 23 entnommen, die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [24]. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten im Programmsystem STRUX-II [25] mit den Programmen ORTEP [26], SCHAKAL [27], auf den Rechnern der Typen VAX 11/730 bzw. VAX 8200 [34].

Tabelle 4

Kristallographische Daten des Hydridokomplexes 1'

<i>(a) Kristall-Parameter</i>	
Empirische Formel	$C_{11}H_{23}Re$
Formelgewicht	341.5 a.m.u.
Kristallfarbe und -format	Farblose Quader
Kristalldimensionen	$0.64 \times 0.43 \times 0.14$ mm
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Int. Tab. Nr. 14); unkonventionelle Aufst.
Kristallparameter	$a = 790.77(8)$ $b = 1366.9(2)$ $c = 1165.6(1)$ pm $\beta = 93.536(8)^\circ$ $V = 1257.7 \times 10^6$ pm ³
Z	4
ρ_{ber}	1.804 g cm ⁻³
$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$	97.53 cm ⁻¹
<i>(b) Meßparameter</i>	
Temperatur	$(23 \pm 3)^\circ$ C
Scan-Typus	ω -scan
Scan-Zeit	maximal 60 sec.
Scan-Breite	$(1.10 + 0.30 \times \text{tg } \theta)^\circ$
max. 2θ	50°
Gemessene Reflexe	2417
unabhängige Reflexe	2091, davon 2088 mit $I > 0.0$ zur Verfeinerung benutzt (NO)
<i>(c) Verfeinerung</i>	
Wasserstoffatome	alle gefunden, die hydridischen Wasserstoffatome wurden mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert, alle anderen wurden in idealer Geometrie in die Strukturfaktorberechnung einbezogen
verfeinerte Parameter (NV)	128
R^a	0.029
R_w^b	0.025
Goodness of fit ^c	3.61
Restelektronendichte	+0.57; 148 pm neben dem Schweratom Rhenium -1.14 bzw. -1.06 neben dem Schweratom Rhenium (69 bzw. 72 pm)
^a $R = \sum(F_o - F_c) / \sum F_o $. ^b $R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$. ^c $\text{GOF} = [\sum w(F_o - F_c)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2}$.	

(9) Gasphasen-Elektronenbeugung des Titelkomplexes (η^5 -C₅Me₅)ReH₆ (I)

Die Gasphasen-Elektronenbeugung der Verbindung 1 wurde an einem Balzers-Eldiograph KD-G2 [28] mit einer Beschleunigungsspannung von 42 kV angefertigt. Die Wellenlänge des Elektronenstrahls wurde auf das Beugungsmuster von Benzol ($r_a(\text{C}-\text{C}) = 139.75$ pm) mit einer Fehlergrenze von 0.1% geeicht. Es wurde eine Standarddüse aus rostfreiem Stahl benutzt [29]. Die experimentellen Bedingungen und die s -Limits zeigt Tab. 5. An den Platten wurde eine Lichtstärkenmessung vorgenommen, und die optischen Dichten wurden nach Standard-Operationen ausgewertet [30]. Der Untergrund ist nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch Polynom-Interpolation und Berechnung der theoretischen Intensität an die experimentell ermittelte Kurve angeglichen. Die Least-Squares-Verfeinerung der Strukturparameter wurde an den gemittelten Kurven für beide Kameraabstände ausgeführt. Komplexe atomare Streufaktoren $f'(s)$ und Phasenfaktoren $\eta(s)$ wurden für Kohlenstoff [31] anhand einer analytischen Darstellung des Hartree-Fock-Slater-Potentials und für Wasserstoff [32] aufgrund eines Bindungspotentials

Tabelle 5

Experimentelle Bedingungen und s -Daten für die Gasphasen-Elektronenbeugung des Hexahydrido-Komplexes 1

Datensatz-Nr.	I	II
Temperatur von Düse und Reservoir (K)	415(5)	418(5)
Kamera-Abstand (mm)	501.95	252.81
Anzahl der Platten	6	3
s_{\min} (nm ⁻¹)	15.0	40.0
s_{\max} (nm ⁻¹)	145.0	290.0
Δs	1.25	2.50

berechnet. Für Rhenium wurden tabellierte Streufaktoren benutzt [33]. Die molekularen Intensitäten wurden durch Multiplikation mit $s/|f'_{\text{Re}}| |f'_C|$ modifiziert.

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn-Bad Godesberg) und dem Fond der Chemischen Industrie (Frankfurt am Main) für finanzielle Unterstützung jener Forschungsarbeiten, deren Teilergebnisse in der vorliegenden Publikation beschrieben sind.

Literatur

- 1 Zusammenfassung: R.H. Crabtree, *Chem. Rev.*, 4 (1985) 245.
- 2 D. Baudry, E. Ephritikhine und H. Felkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 1243.
- 3 W.A. Herrmann, H.G. Theiler, E. Herdtweck und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, 367 (1989) 291; vgl. H.G. Theiler, Dissertation, Technische Universität München, 1990.
- 4 W.A. Herrmann und J. Okuda, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1109; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1092.
- 5 A.R. Barron und G. Wilkinson, *Polyhedron*, 5 (1986) 1897.
- 6 R.G. Teller und R. Bau, *Structure and Bonding*, Bd. 44, S. 1 ff., Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- 7 D.G. Hamilton, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 4126.
- 8 J. Okuda, E. Herdtweck und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1254, und dort zitierte Literatur.
- 9 L. Garlaschelli, S.I. Khan, R. Bau, G. Longoni und T.F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7212.
- 10 R. Blom, unveröffentlichte Ergebnisse, 1989.
- 11 J. Okuda, E. Herdtweck und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1254.
- 12 T. Szyperski und P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1271; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1228.
- 13 K.K. Joshi, R.H.B. Mais, F. Nyman, P.G. Owston und A.M. Wood, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 318.
- 14 E.D. Jemmis und P. von Rague Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4781.
- 15 W.A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J.K. Felixberger und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 297.
- 16 J. Chatt und R.S. Coffey, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 1963.
- 17 J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 27.
- 18 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) 1; (b) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1269; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1297; (c) W.A. Herrmann, *Comments Inorg. Chem.*, 7 (1988) 73; (d) W.A. Herrmann und J. Okuda, *J. Mol. Catal.*, 41 (1987) 109; (e) W.A. Herrmann, in A. deMeijere und H. tom Dieck (Hrsg.), *Organic Synthesis with Organometallic Compounds*, S. 121 ff., Springer-Verlag, Berlin, 1987; (f) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 111.

- 19 W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 364; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 383.
- 20 D.G. Hamilton, X.-L. Luo und R.H. Crabtree, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3198.
- 21 (a) W.A. Herrmann, U. Küsthardt, M. Flöel, J. Kulpe, E. Herdtweck und E. Voss, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 151; (b) W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, *Polyhedron* 6 (1987) 1165.
- 22 Eine Apparatebeschreibung findet sich in: W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann, K. Öfele, *Metallorganische Komplexverbindungen*, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 3, S. 1799 ff., Enke-Verlag, Stuttgart, 1981.
- 23 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Tab. 2.2.B., Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 24 D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Vol. IV, Tab. 2.3.1, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 25 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, E. Herdtweck und P. Kiprof, *STRUX-II*, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1987).
- 26 C.K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, National Laboratories, Oak Ridge/Tennessee (USA) 1965.
- 27 E. Keller: *SCHAKAL*, Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, Freiburg i. Br., 1986.
- 28 (a) W. Zeil, J. Haase und L. Wegmann, *Instrumentenk.*, 74 (1966) 84; (b) O. Bastiansen, R. Graber und L. Wegmann, *Balzers' High Vacuum Report*, 25 (1969) 1.
- 29 J. Tremmel und I. Hargittai, *J. Phys. E.*, 18 (1985) 148.
- 30 B. Andersen, H.M. Seip, T.G. Strand und R. Stølevik, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 3224.
- 31 (a) T.G. Strand und R.A. Bonham, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 1686; (b) A.C. Yates, *Comput. Phys. Commun.*, 2 (1971) 175.
- 32 R.F. Steward, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.
- 33 D.T. Cromer, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Tab. 2.5., Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 34 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54484, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.