

JOM 23865

Chalkogen-Verbrückte Derivate des Pentamethylcyclopentadienylrhenium-Halbsandwich-Fragments (Cp*Re)⁺ Bildung und Molekülstruktur der Selenkomplexe Cp*₂Re₂(/z-Se)₄ 2 und Cp*₂Re₂O₂(-Se)₂ ***

Max Herberhold, Guo-Xin Jin und Wolfgang Milius

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 101251, D-95440 Bayreuth (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Mai 1993)

Abstract

Starting from the half sandwich compound Cp*Re(O)Cl₂, the chalcogen-bridged binuclear complexes Cp*₂Re₂(/x-E)₄ (E = S, Se), Cp*₂Re₂O₂(/z-E)(/x-E)₂ (E = S, Se) and Cp*₂Re₂O₂(/I,-E)₂ (E = Se, Te) have been prepared by reaction with oligochalcogenides and subsequent chalcogen abstraction using tertiary phosphanes, PR₃. The molecular structures in the crystalline state of three selenium compounds have been determined by X-ray structure analyses" in contrast to the oxo complexes, the oxygen-free compounds Cp*₂Re₂(/t-E)₄ are distinguished by a strong intramolecular Re-Re interaction (d(Re=Re) 2.692(1) Å in Cp*₂Re₂(/t-Se)₄, d(Re - Re) 4.32 Å and 3.77 Å in Cp*₂Re₂O₂(/i,-Se)(-Se)₂ and Cp*₂Re₂O₂(P,-Se)₂, respectively). The reactions of Cp*Re(O)Cl₂ with either NaES₄ or (NEt₄)₂Se₆ lead initially to the mononuclear cyclo-tetrachalcogenide compounds Cp*Re(O)(E)₄ (E = S, Se), which can then be converted into the binuclear complexes. However, Cp*₂Re₂O₂(X-Te)₂ was directly formed in the reaction between Cp*Re(O)Cl₂ and (NBu₄)₂Te₅.

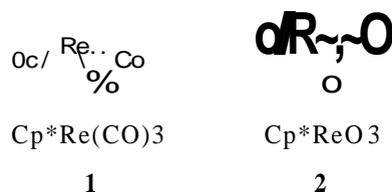
Zusammenfassung

Ausgehend von der Halbsandwich-Verbindung Cp*Re(O)Cl₂ wurden durch Umsetzung mit Oligochalkogeniden und nachfolgende Chalkogen-Abspaltung mit tert. Phosphanen (PR₃) die chalkogen-verbrückten Zweikern-Komplexe Cp*₂Re₂(/~-E)₄ (E = S, Se), Cp*₂Re₂O₂(/~-E)(br-E)₂ (E = S, Se) und Cp*₂Re₂O₂(/~-E)₂ (E = Se, Te) dargestellt. Die Molekülstrukturen der drei Selenverbindungen im Kristall wurden durch Röntgenstrukturanalysen bestimmt; im Gegensatz zu den Oxokomplexen zeichnen sich die sauerstoff-freien Verbindungen Cp*₂Re₂(/~-E)₄ durch eine starke Re-Re-Wechselwirkung aus (d(Re=Re) 2.692(1) Å in Cp*₂Re₂(/L,-Se)₄, d(Re •••Re) 4.32 Å und 3.77 Å in Cp*₂Re₂O₂(P,-Se)₂ bzw. Cp*₂Re₂O₂(-Se)₂). Bei der Umsetzung von Cp*Re(O)Cl₂ mit NaES₄ oder (NEt₄)₂Se₆ entstehen primär die einkernigen cyclo-Tetrachalkogenido-Komplexe Cp*Re(O)(E)₄ (E = S, Se), die sich in die Zweikern-Komplexe umwandeln lassen. Bei der Reaktion von Cp*Re(O)Cl₂ mit (NBu₄)₂Te₅ wurde jedoch direkt Cp*₂Re₂O₂(X-Te)₂ gebildet.

1. Einleitung

Chalkogenkomplexe, die sich formal von den Pentamethylcyclopentadienylrhenium-Halbsandwich-Verbindungen Cp*Re(CO)₃ (1) [1] und Cp*ReO₃ (2) [2-5] ableiten lassen, eignen sich besonders gut zur Unter-

suchung von Umwandlungen der Chalkogenliganden in der schützenden Koordinationssphäre des Cp*Re-Fragments:

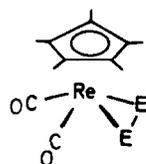


Correspondence to: Professor M. Herberhold.

* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

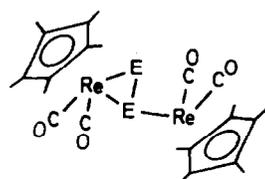
** Abkürzungen: Cp = η⁵-Cyclopentadienyl (η⁵-CsH₅), Cp* = η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl (η⁵-CsMes). E wird verwendet für die Chalkogene Schwefel (a), Selen (b) oder Tellur (c).

Bei der Umsetzung der Chalkogene Schwefel, Selen oder Tellur mit dem solvens-stabilisierten 16-Elektronen-Komplexfragment $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2](\text{THF})$, das bei der Photolyse von **1** in Tetrahydrofuran-Lösung (THF) gebildet wird [3,6–8], können einkernige (**3a**, **b**) und – bei begrenzter Chalkogen-Zufuhr – zweikernige (**4a–c** bzw. **5a–c**) Komplexe entstehen. Die Reaktion wurde ausführlich an Beispiel des Systems $\text{S}_8/[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2](\text{THF})$ bzw. $\text{S}_8/[\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_2](\text{THF})$ ($\text{M} \approx \text{Mn, Re}$) untersucht und als nukleophiler Abbau des Schwefelrings durch die koordinativ ungesättigten Komplexfragmente interpretiert [8].



3a: E = S [8,9]

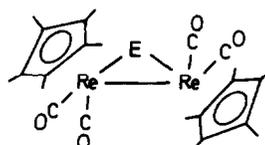
3b: E = Se



4a: E = S [8]

4b: E = Se

4c: E = Te [10]



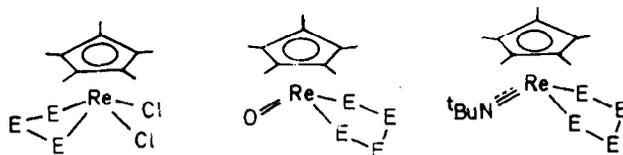
5a: E = S [8]

5b: E = Se [7]

5c: E = Te [7]

Formal und willkürlich läßt sich dem Zentralmetall Rhenium in Komplexen des Typs **3** und **4** die niedrige Oxidationszahl +I (Cp^*-1 , E_2 neutrales Heteroolefin), in den Monochalkogenid-verbrückten Komplexen des Typ **5** die Oxidationszahl +II (Cp^*-1 , $\text{E}-2$) zuordnen. Für **3a** [11], **4c** [10] und **5b** [7] wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, in allen Fällen liegt das 16-Elektronen-Komplexfragment unversehrt vor [8].

Das dem Trioxid **2** entsprechende Trisulfid "Cp* ReS_3 " (Oxidationszahl des Rheniums +VII) ist bisher nicht bekannt. Vor kurzem konnte jedoch eine Reihe von einkernigen Cp*Re-Chalkogenid-Komplexen mit Rhenium in der Oxidationszahl +V erhalten werden [12,13], die sich von Cp* ReCl_4 und Cp* $\text{Re}(\text{O})\text{Cl}_2$ bzw. Cp* $\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ ableiten lassen. Dazu gehören die Trichalkogenide Cp* $\text{ReCl}_2(\text{E}_3)$ (**6a**, **b**) [13], die Tetrachalkogenide Cp* $\text{Re}(\text{O})(\text{E}_4)$ (**7a**, **b**) und Cp* $\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{E}_4)$ (**8a**, **b**) [13] sowie das "Heptasulfid" Cp* $\text{Re}(\mu\text{-S}_4)(\mu\text{-S}_3)$ (**9a**) [12].



6a: E = S [13]

7a: E = S [12,14]

8a: E = S [13]

6b: E = Se [13]

7b: E = Se [13]

8b: E = Se [13]

Die beiden Oxokomplexe **7a**, **b** lassen sich mit Tri(ⁿbutyl)phosphan gezielt zu zweikernigen Cp*Re-Komplexen dechalkogenieren, wobei das verbleibende Chalkogen (E = S, Se) die Brückenfunktionen übernimmt (Schema 1). Im folgenden wird eine Übersicht über die ein- und zweikernigen Komplexe gegeben, die ausgehend von der Halbsandwich-Verbindung Cp* $\text{Re}(\text{O})\text{Cl}_2$ [4,15] bei der Umsetzung mit Oligochalkogeniden wie Na_2S_4 , $(\text{NEt}_4)_2\text{Se}_6$ [16] oder $(\text{N}^n\text{Bu}_4)_2\text{Te}_5$ [17] erhalten wurden. Am besten untersucht ist die Reihe der Selenkomplexe, wo drei definierte Zweikernverbindungen **10b**, **11b** und **12b** isoliert und strukturanalytisch charakterisiert werden konnten.

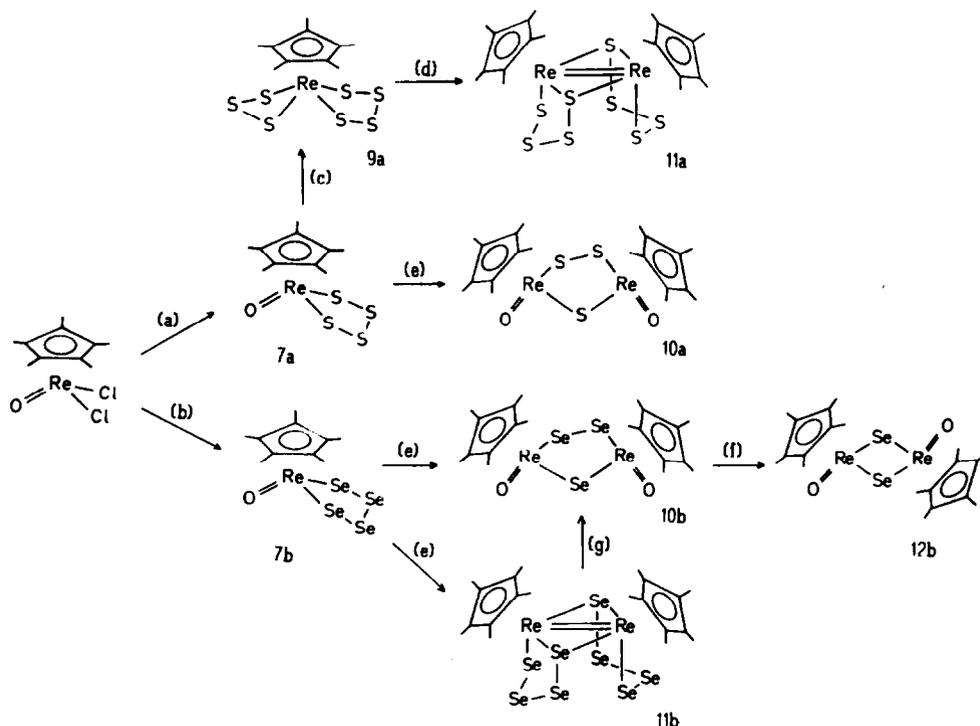
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Selenkomplexe

Bei der Umsetzung von Cp* $\text{Re}(\text{O})\text{Cl}_2$ mit $(\text{NEt}_4)_2\text{Se}_6$ im Molverhältnis 1:1 in Dimethylformamid (DMF) entsteht nahezu quantitativ der einkernige, schwarze cyclo-Tetraselenido-Komplex Cp* $\text{Re}(\text{O})(\text{Se}_4)$ (**7b**), dessen Molekülstruktur röntgenographisch bestimmt wurde [13]. Durch anschließende Behandlung von **7b** mit Tri(ⁿbutyl)phosphan, P^nBu_3 , können entweder Selen oder Sauerstoff abstrahiert werden, die gebildeten Zweikernkomplexe Cp* $_2\text{Re}_2\text{O}_2(\mu\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)$ (**10b**) und Cp* $_2\text{Re}_2(\mu\text{-Se}_4)_2$ (**11b**) lassen sich durch Säulenchromatographie an Silicagel trennen. Das bevorzugt entstehende Produkt **10b** besitzt nach einer vorläufigen Röntgenstrukturanalyse eine Selenido- und eine Diselenido-Brücke (Abb. 1).

Der zentrale Re_2Se_3 Metallacyclus hat eine "Envelope"-Konformation, er ist entlang des Vektors $\text{Re}(1) \cdots \text{Re}(2)$ um 24.0° abgewinkelt (Diederwinkel $\text{Re}(1)\text{-Se}(1)\text{-Re}(2)/\text{Re}(1)\text{-Se}(2)\text{-Se}(3)\text{-Re}(2)$ 156°). Die Atomabstände im Fünfring sind erstaunlich ähnlich und deutlich kleiner als die transannularen Abstände $\text{Se}(1) \cdots \text{Se}(2)$ (3.47 Å) und $\text{Se}(1) \cdots \text{Se}(3)$ (3.46 Å). Eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung ($\text{Re}(1) \cdots \text{Re}(2)$ 4.32 Å) kann ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz zu **10b** enthält das sauerstoff-freie Nebenprodukt Cp* $_2\text{Re}_2(\mu\text{-Se}_4)_2$ (**11b**) einen planaren Re_2Se_2 -Vierring mit Metall-Metall-Wechselwirkung, der Re-Re Abstand (2.692(1) Å) liegt noch in dem für



Schema 1. (a) Na_2S_4 (1 : 1), CHCl_3 oder CH_2Cl_2 ; (b) $(\text{NEt}_4)_2\text{Se}_6$ (1 : 1), DMF; (c) Na_2S_4 (2 bis 10-facher Überschuß), CHCl_3 oder CH_2Cl_2 ; (d) PPh_3 (5 : 1), CHCl_3 oder CH_2Cl_2 ; (e) P^nBu_3 (3 : 1), CHCl_3 , 1 h; (f) P^nBu_3 (5 : 1), CHCl_3 , 16 h; (g) Luft, CHCl_3 oder CH_2Cl_2 .

Re=Re-Doppelbindungen typischen Bereich (ca. 2.35–2.75 Å) [6,20]. Formal wirken die beiden Se_4^{2-} Chelatliganden als Vierelektronenliganden, da jeweils eines der an Re gebundenen Selenatome (Se(1) bzw. Se(5)) zusätzlich als Brücke fungiert. Somit ist **11b** – im Gegensatz zu den 16-Elektronen Re^{V} -Komplexen **7b**, **10b** und **12b** – ein 18-Elektronen-Komplex, in dem das Metall formal die Oxidationsstufe +III hat.

Die transannuläre Wechselwirkung der beiden Rheniumatome in **10b** kommt auch in den großen Winkeln Se(1)–Re(1)–Se(2) 112.0(1)° und Se(1)–Re(2)–Se(2) 111.9(1)° zum Ausdruck, während an den Selenatomen des zentralen Re_2Se_2 Vierings erwartungsgemäß spitze Winkel (Re(1)–Se(1)–Re(2) 67.9(1)° und Re(1)–Se(2)–

Re(2) 68.2(1)°) beobachtet werden, der transannuläre Abstand Se(1)···Se(2) beträgt 3.469 Å. Die *cisoid*e Anordnung der beiden Cp*-Ringe und der beiden Se_3^{2-} -Chelatliganden bewirkt, daß sich Se(3) und Se(5) sowie Se(4) und Se(6) bis auf 3.543 bzw. 3.531 Å annähern; diese Abstände sind deutlich kleiner als die Summe der Van der Waals-Radien (4.0 Å). Die Se–Se-Abstände innerhalb der Liganden liegen in dem für Einfachbindungen üblichen Bereich von 2.30–2.40 Å,

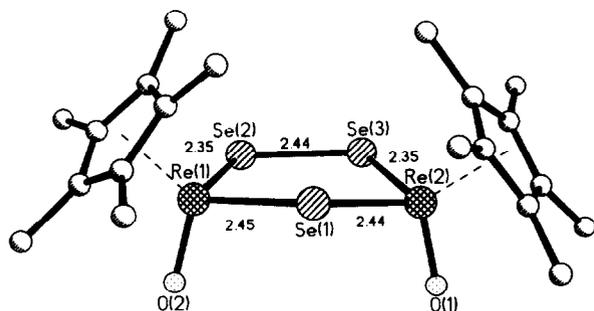


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{Cp}^*_2\text{Re}_2\text{O}_2(\mu\text{-Se})(\mu\text{-Se}_2)$ (**10b**).

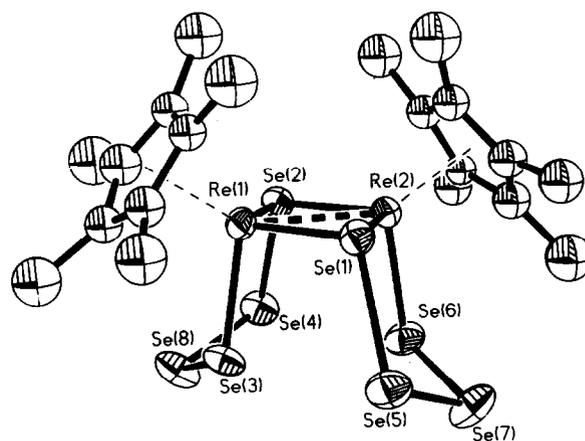


Abb. 2. Molekülstruktur von $\text{Cp}^*_2\text{Re}_2(\mu\text{-Se}_4)_2$ (**11b**). (Wichtige Bindungsabstände und -winkel vgl. Tabelle 1.)

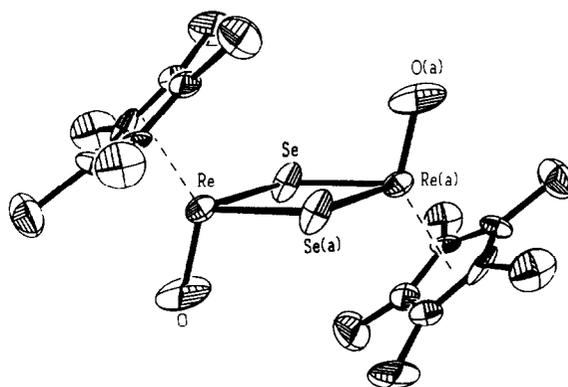
TABELLE 1. Ausgewählte Abstände (Å) und Bindungswinkel (°)

$Cp^*_2Re_2(\mu-Se_4)_2$ (11b)			
Re(1)–Re(2)	2.692(1)	Re(1)–Cp*	1.971
Re(1)–Se(1)	2.415(3)	Re(2)–Cp*	1.963
Re(1)–Se(2)	2.395(3)	Se(1)–Se(5)	2.560(5)
Re(2)–Se(1)	2.406(3)	Se(5)–Se(7)	2.304(4)
Re(2)–Se(2)	2.408(3)	Se(7)–Se(6)	2.381(5)
Re(1)–Se(3)	2.407(3)	Se(2)–Se(4)	2.558(5)
Re(2)–Se(6)	2.402(4)	Se(4)–Se(8)	2.303(4)
		Se8–Se3	
Se(1)–Re(1)–Se(2)	112.0(1)	Se(3)–Se(8)–Se(4)	101.9(2)
Se(1)–Re(2)–Se(2)	111.9(1)	Se(8)–Se(4)–Se(2)	97.5(1)
Re(1)–Se(1)–Re(2)	67.9(1)	Re(2)–Se(6)–Se(7)	106.2(2)
Re(1)–Se(2)–Re(2)	68.2(1)	Se(6)–Se(7)–Se(5)	102.0(2)
Re(1)–Se(3)–Se(8)	106.1(2)	Se(7)–Se(5)–Se(1)	97.2(1)
$Cp^*_2Re_2O_2(\mu-Se)_2$ (12b)			
Re–Se	2.469(2)	Re–O	1.658(12)
Re–Se(a)	2.458(2)	Re–Cp*	2.005
Re ··· Re(a)	3.769		
Se–Re–Se(a)	80.2(1)	Cp*–Re–Se	109.5
Re–Se–Re(a)	99.8(1)	Se–Re–O	102.7(4)
Cp*–Re–O	110.1	Se(a)–Re–O	103.5(5)

nur die von den brückenständigen Selenatomen Se(1) und Se(2) ausgehenden Selen–Selen-Bindungen sind erheblich länger (Se(1)–Se(5) 2.560(5) Å und Se(2)–Se(4) 2.558(5) Å).

Der Zweikernkomplex **11b** entsteht auch in geringer Ausbeute (ca. 10%) bei der Reaktion von Cp*Re(O)Cl₂ mit Selenwasserstoff, H₂Se, der *in situ* aus Al₂Se₃ in feuchtem Tetrahydrofuran (THF) als Solvens erzeugt werden kann.

Die Eliminierung eines weiteren Selenatoms aus Cp*₂Re₂O₂(μ-Se)(μ-Se₂) (**10b**) mit Hilfe von überschüssigem PⁿBu₃ verläuft nur langsam, das schwarze Endprodukt Cp*₂Re₂O₂(μ-Se)₂ (**12b**) läßt sich nach einem Tag in ca. 50% Ausbeute isolieren. Der Komplex **12b** ist zentrosymmetrisch, der Re ··· Re Abstand

Abb. 3. Molekülstruktur von Cp*₂Re₂O₂(μ-Se)₂ (**12b**). (Wichtige Bindungsabstände und -winkel vgl. Tabelle 1.)

von 3.769 Å ist zu lang, als daß eine direkte Metall–Metall-Wechselwirkung angenommen werden dürfte. Damit steht in Einklang, daß der Se–Re–Se-Winkel im planaren Re₂Se₂-Vierring (80.2(1)°) in **12b** spitz und der transannulare Abstand der beiden Se-Atome auf 3.173 Å reduziert ist.

Erwartungsgemäß zeigt **12b** im IR-Spektrum nur eine einzige ν(Re=O)-Valenzabsorption bei 937 cm⁻¹, während bei **11b** zwei ν(Re=O)-Banden bei 905 und 897 cm⁻¹ (CsI-Verreibung) beobachtet werden. Bei beiden Komplexen läßt sich in den ¹H- und ¹³C-NMR-Lösungsspektren bei Raumtemperatur jedoch nur eine Sorte von Cp*-Ringliganden erkennen (Tabelle 2).

2.2. Tellurkomplexe

Bei der Reaktion von Cp*Re(O)Cl₂ mit (NⁿBu₄)₂Te₅ in DMF-Lösung konnte nur das zweikernige Endprodukt Cp*₂Re₂O₂(μ-Te)₂ (**12c**) erhalten werden. Tellur-reichere Vorstufen ließen sich – zumindest bei Raumtemperatur – nicht isolieren. Allerdings entsteht ein einkerniger Komplex der Zusammensetzung

TABELLE 2. Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe

No.	Komplex	Farbe ^a	IR ^b (cm ⁻¹) ν(Re=O)	¹ H-NMR ^c δ(Cp*)	¹³ C-NMR ^c δ(Cp*)
2	Cp*ReO ₃ [2–4]	gelb	909, 878	2.16	10.2; 120.4
7a	Cp*Re(O)(S ₄) [12,14]	d'rot	904	2.08	11.3; 110.8
7b	Cp*Re(O)(Se ₄) [13]	schwarz	907	2.11	13.3; 109.9
9a	Cp*Re(S ₃)(S ₄) [12]	grün		1.90	11.3; 104.4
10a	Cp* ₂ Re ₂ O ₂ (μ-S)(μ-S ₂)	schwarz	902, 898	1.97	11.1; 107.9
10b	Cp* ₂ Re ₂ O ₂ (μ-Se)(μ-Se ₂)	schwarz	905, 897	1.94	12.2; 106.8
11a	Cp* ₂ Re ₂ (μ-S ₄) ₂ [12]	schwarz		2.02	11.5; 100.6
11b	Cp* ₂ Re ₂ (μ-Se ₄) ₂	schwarz		1.91	13.5; 98.8
12b	Cp* ₂ Re ₂ O ₂ (μ-Se) ₂	schwarz	937	2.06	12.4; 107.8
12c	Cp* ₂ Re ₂ O ₂ (μ-Te) ₂	schwarz	933	2.13	12.9; 100.9
13a	Cp* ₂ Re ₂ O ₂ S ₅	schwarz	911, 875	2.13	10.4; 102.4

^a im Kristall. ^b CsI-Verreibung. ^c CDCl₃-Lösung.

Cp*ReTe₄ [13] bei der Umsetzung von Cp*ReCl₄ mit (NⁿBu₄)₂Te₅.

2.3. Schwefelkomplexe

Wie in einer früheren Arbeit [12] gezeigt, bilden sich bei der Umsetzung von Cp*Re(O)Cl₂ mit Na₂S₄ nacheinander die beiden einkernigen Komplexe Cp*Re(O)(S₄) (**7a**) und Cp*Re(S₃)(S₄) (**9a**). Der mit überschüssigem Na₂S₄ aus Cp*Re(O)Cl₂ oder **7a** fast quantitativ zugängliche, dunkelgrüne Komplex **9a** läßt sich mit Triphenylphosphan (PPh₃) zum Zweikernkomplex Cp*₂Re₂(μ-S₄)₂ (**11a**) desulfurieren (Schema 1). Für **7a** [14], **9a** [12] und **11a** [12] liegen Röntgenstrukturanalysen vor. Während **7a** und **11a** den analogen Selenkomplexen **7b** [13] und **11b** (s.o.) entsprechen, ist ein zu **9a** analoger Komplex mit Selen oder Tellur bisher nicht bekannt.

Die Desulfurierung von **7a** mit überschüssigem PⁿBu₃ in Chloroform-Lösung führt praktisch ausschließlich zum braunschwarzen Komplex **10a**, für den nach den ν(Re=O) Absorptionen im IR-Spektrum (902 und 898 cm⁻¹) und dem Fragmentierungsverlauf im EI-Massenspektrum eine zu **10b** analoge Molekülstruktur Cp*₂Re₂O₂(μ-S)(μ-S₂) anzunehmen ist. Die Bildung von **11a** wurde bei dieser Umsetzung nicht beobachtet. Darüberhinaus gelang es auch nicht, den in Analogie zu **12b** erwarteten Schwefelkomplex ("**12a**") durch gezielte Eliminierung eines Schwefelatoms aus **10a** oder durch Behandeln von **11a** mit Luftsauerstoff zu erhalten. Ein Komplex des Typs "**12a**" (vgl. [18]) konnte bisher nicht eindeutig charakterisiert werden.

Ein schwefelreicherer Zweikernkomplex der Zusammensetzung Cp*₂Re₂O₂S₅ (**13a**) wurde bei der Reaktion von Cp*ReO₃ (**2**) mit B₂S₃ in THF-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Im EI-Massenspektrum dominiert der schrittweise Verlust von Schwefelatomen, Basispeak (100%) ist das Fragment Cp*₂Re₂O₂S₃⁺, das der Zusammensetzung von **10a** entspricht. Es ist denkbar, daß **13a** eine Molekülstruktur mit einer S₂- und einer S₃-Brücke besitzt, wie sie für Cp₂Re₂(CO)₂(μ-S₂)(μ-S₃) röntgenographisch ermittelt wurde [19].

3. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter trockenem Argon in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Die Lösungsmittel Hexan, Toluol und THF wurden über Na/K-Legierung, Dichlormethan und Chloroform über P₄O₁₀, DMF über Molekularsieb getrocknet und jeweils vor Gebrauch im Argon-Strom abdestilliert. Die Trennung der Produktgemische und die Reinigung der Verbindungen erfolgte routinemäßig über Säulenchromatographie, das verwendete Kieselgel (Merck 60, 0.06–

0.2 mm) war zuvor bei 600°C aktiviert und beim Abkühlen mit Argon beladen worden.

Die Halbsandwich-Komplexe Cp*Re(CO)₃ [**lc**], Cp*ReO₃ [2–4], Cp*ReCl₄ [4] und Cp*Re(O)Cl₂ [4,15] wurden ebenso wie die Oligochalkogenid-Salze (NEt₄)₂Se₆ [16] und (NⁿBu₄)₂Te₅ [17] nach Literaturvorschriften erhalten. Die Länge der Oligochalkogenid-Kette E_n²⁻ (n = 3–10) hat praktisch keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der gebildeten Komplexe.

Folgende Spektrometer standen zur Verfügung: IR-Spektren: Perkin-Elmer 983G. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: JEOL FX90Q und Bruker AC 300. EI-Massenspektren: Varian MAT 8500 (Ionisierungsenergie 70 eV), FD-Massenspektren: Varian MAT 311A.

3.1. Synthesen

3.1.1. Cp*Re(O)(S₄) (**7a**)

Eine Lösung von 0.24 g (0.58 mmol) Cp*Re(O)Cl₂ und 0.10 g (0.58 mmol) Na₂S₄ in 80 ml CHCl₃ wurde 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens wurde das Produktgemisch an Silicagel chromatographiert. Bei Elution mit CH₂Cl₂/Pentan (3:1) entwickelten sich zwei Zonen: die erste (grüne) Bande enthielt 0.03 g (9.3%) Cp*Re(S₃)(S₄) (**9a**) [12], die zweite (dunkelrote) 0.22 g (81.5%) Cp*Re(O)(S₄) (**7a**). Kristallisation aus CHCl₃/Hexan-Gemischen bei –25°C ergab dunkelrote Prismen vom Schmp. 163–164°C (Lit. 146–147°C [14]). EI-MS: m/e = 466 (M⁺; 24%), 434 (M⁺ – S; 24%), 402 (M⁺ – 2S; 31%), 386 (M⁺ – 2S – O; 40%), 370 (M⁺ – 3S; 6%), 134 ((Cp* – H)⁺; 100%).

3.1.2. Cp*Re(O)(Se₄) (**7b**)

In 40 ml DMF wurden 0.50 g (1.23 mmol) Cp*Re(O)Cl₂ und 0.90 g (1.23 mmol) (NEt₄)₂Se₆ gelöst, und die Lösung wurde 2 h bei 60°C gerührt. Bei der Chromatographie an Silicagel ließ sich mit CH₂Cl₂/Pentan (5:1) eine dunkelbraune Zone eluieren, aus der durch Kristallisation (CHCl₃/Hexan, –25°C) schwarze Prismen von **7b** erhalten wurden. Ausbeute 0.73 g (90.8%). Schmp. 190°C. EI-MS: m/e = 654 (M⁺; 27%), 576 (M⁺ – Se; 26%), 496 (M⁺ – 2Se; 64%), 480 (M⁺ – 2Se – O; 8%), 135 ((Cp*)⁺; 70%), 119 ((Cp* – CH₄)⁺; 100%).

3.1.3. Cp*₂Re₂O₂(μ-S)(μ-S₂) (**10a**)

Zu einer Lösung von 0.27 g (0.58 mmol) Cp*Re(O)(S₄) (**7a**) in 50 ml CHCl₃ wurden langsam 0.59 g (2.90 mmol) Tri(ⁿbutyl)phosphan zugegeben; dabei verfärbte sich die Lösung von rot nach braun. Es wurde 30 Minuten bei 25°C gerührt und dann chromatographisch aufgearbeitet. Bei der Elution mit

CH₂Cl₂/THF (5:1) wurde eine schwarze Zone aufgefangan, die 0.14 g (62.6%) **10a** enthielt. Umkristallisation aus Toluol/Hexan bei -25°C ergab dunkelbraune Kristalle. Schmp. 175–176°C. FD-MS: $m/e = 770$ (M⁺). EI-MS: $m/e = 770$ (M⁺; 21%), 738 (M⁺-S; 2%), 722 (M⁺-S-O; 3%), 706 (M⁺-2S oder M⁺-S-2O; 15%), 635 (M⁺-Cp*; 100%).

3.1.4. Cp*₂Re₂O₂(μ-Se)(μ-Se₂) (**10b**) und Cp*₂Re₂(μ-Se₄)₂ (**11b**)

Zur Abspaltung von Selen aus Cp*Re(O)(Se₄) (**7b**) (0.35 g, 0.54 mmol) wurde ein dreifacher Überschuß an PⁿBu₃ (0.32 g, 1.62 mmol) verwendet. Die Reaktionslösung (100 ml CHCl₃) färbte sich sofort dunkel. Nach 1 h Rühren wurde das Solvens abgezogen und das Produktgemisch an Silicagel chromatographiert. Mit CH₂Cl₂/Pentan (3:1) wurde zuerst ⁿBu₃PSe (farblos) ausgewaschen. Mit CH₂Cl₂/THF (5:1) ließ sich das Hauptprodukt **10b** (dunkelbraun), mit CHCl₃/THF (1:1) das Nebenprodukt **11b** (schwarz) eluieren. Umkristallisation jeweils aus CHCl₃/Hexan-Gemischen. Cp*₂Re₂O₂(μ-Se)(μ-Se₂) (**10b**), dunkelbraune Nadeln, Schmp. 207–208°C. Ausbeute 0.12 g (48.8%). FD-MS: 912 (M⁺); EI-MS: $m/e = 912$ (M⁺; 54%), 834 (M⁺-Se; 52%), 777 (M⁺-Cp*; 100%), 754 (M⁺-2Se; 58%), 697 (M⁺-Cp*-Se; 52%). Cp*₂Re₂(μ-Se₄)₂ (**11b**), schwarze Prismen, kein Schmelzpunkt bis 250°C. Ausbeute 0.06 g (17.5%). EI-MS: $m/e = 1038$ (M⁺-3Se; 11%), 960 (M⁺-4Se; 100%), 880 (M⁺-5Se; 20%), 825 (M⁺-4Se-Cp*; 22%), 800 (M⁺-6Se; 40%), 745 (M⁺-5Se-Cp*; 22%).

3.1.5. Cp*₂Re₂O₂(μ-Se)₂ (**12b**)

Eine CHCl₃-Lösung (30 ml) mit 0.20 g (0.22 mmol) **10b** und 0.22 g (1.10 mmol) PⁿBu₃ wurde über Nacht (16 h) bei Raumtemperatur gerührt. Das nach Abziehen des Solvens und der flüchtigen Komponenten i. Hochvak. zurückbleibende schwarze Rohprodukt **12b** wurde an Silicagel chromatographiert (Elution mit CH₂Cl₂/THF (5:1)). Ausbeute 0.09 g (49.2%), Schmp. 214–215°C nach Umkristallisation aus CHCl₃/Toluol/Hexan-Gemischen. EI-MS: $m/e = 834$ (M⁺; 100%), 818 (M⁺-O; 16%), 754 (M⁺-Se; 10%), 699 (M⁺-Cp*; 78%), 417 (M²⁺; 30%).

3.1.6. Cp*₂Re₂O₂(μ-Te)₂ (**12c**)

Eine Lösung von 0.14 g (0.34 mmol) Cp*Re(O)Cl₂ und 0.56 g (0.50 mmol) (NⁿBu₄)₂Te₅ in 20 ml DMF wurde 2 h bei 60°C gerührt und dann zur Trockne gebracht. Bei der chromatographischen Aufarbeitung konnte mit CH₂Cl₂ eine schwarze Zone eluiert werden. Beim Verdampfen von CH₂Cl₂/Pentan-Gemischen kristallisierte **12c** in Form von schwarzen

Nadeln aus. Ausbeute 0.10 g (62.5%). Schmp. 246–248°C. EI-MS: $m/e = 932$ (M⁺; 100%), 914 (M⁺-H₂O; 4%), 796 (M⁺-Cp*H; 90%), 778 (M⁺-Cp*H-H₂O; 20%), 608 (21%), 466 (M²⁺; 20%).

3.1.7. Cp*₂Re₂O₂S₅ (**13a**)

Zu einer gelben Lösung von 0.21 g (0.57 mmol) Cp*ReO₃ in 60 ml THF wurden 0.10 g (0.85 mmol) B₂S₃ zugegeben, dabei wurde die Farbe zunehmend dunkler. Das schwarze Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt und dann zur Trockne gebracht. Bei der Chromatographie an Silicagel ließ sich mit CH₂Cl₂/THF (1:1) eine schwarze Zone eluieren, aus der 0.05 g (21.1%) schwarze Mikrokristalle von **13a** erhalten wurden. Schmp. 187–189°C. FD-MS: $m/e = 836.0$ (M⁺). EI-MS: $m/e = 836$ (M⁺; 5%), 804 (M⁺-S, 18%), 772 (M⁺-2S; 100%), 740 (M⁺-3S; 66%), 708 (M⁺-4S; 62%).

3.2. Röntgenstrukturuntersuchungen

C₂₀H₃₀Re₂Se₈ (**11b**): Diffraktometer Siemens P4 (Mo Kα, λ = 0.71073 Å, Graphit-Monochromator); Monoklin; P2₁/c, a = 18.398(4), b = 12.798(3), c = 17.233(3) Å. β = 110.07(3)°, Z = 4, dunkelgraues Prisma mit den Abmessungen 0.15 × 0.15 × 0.22 mm³. Meßbereich: 3° < 2θ < 45°; hkl and hkl̄; T = 301 K; gemessene Reflexe: 6581; unabhängige Reflexe: 4927, davon beobachtet (F > 2.0σ(F)). 3734; Strukturlösung mittels direkter Methoden (System SHELXTL PLUS); Anzahl der verfeinerten Parameter: 194; R = 0.079; wR = 0.054 (w⁻¹ = σ²(F)); max/min Restelektronendichte: 3.38/-2.21 eÅ⁻³; Kohlenstoffatome und die Atome des Lösungsmittelmoleküls wurden isotrop verfeinert.

C₂₀H₃₀O₂Se₂Re₂ (**12b**): Diffraktometer wie oben. Tetragonal, P4₂/n, a = 16.503(2), c = 8.538(2) Å, Z = 4, schwarzes Plättchen der Dimension 0.28 × 0.25 × 0.10 mm³. Meßbereich: 2° < 2θ < 55°; vermessene Oktantanten: hkl; T = 296 K; gemessene Reflexe: 3844; unabhängige Reflexe: 2648, davon beobachtet (F > 2.0σ(F)): 2648; empirische Absorptionskorrektur (ψ-Scan), min/max. Transmissionsfaktoren: 0.0666/0.3327 (μ_{Mo} = 135.5 cm⁻¹); Strukturlösung mittels direkter Methoden (System SHELXTL PLUS); Anzahl der verfeinerten Parameter: 119; R = 0.087, wR = 0.044 (w⁻¹ = σ²(F)); max/min. Restelektronendichte: 1.97/-3.32 eÅ⁻³.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57377, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Für die Förderung unserer Untersuchungen sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sehr dankbar. G-X. Jin dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Literatur

- 1 (a) R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, **8** (1967) 287; (b) R.B. King, M.Z. Iqbal und A.D. King, *J. Organomet. Chem.*, **171** (1979) 53; (c) A.T. Patton, C.E. Strouse, C.B. Knobler und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 5804.
- 2 A.H. Klahn-Oliva und D. Sutton, *Organometallics*, **3** (1984) 1313.
- 3 W.A. Herrmann, R. Serrano und H. Bock, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 364; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23** (1984) 383.
- 4 W.A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J.K. Felixberger und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, **355** (1988) 297.
- 5 W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, *Polyhedron*, **6** (1987) 1165.
- 6 W.A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M.L. Ziegler und E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.*, **272** (1984) 55.
- 7 M. Herberhold, B. Schmidkonz, U. Thewalt, A. Razazi, H. Schöllhorn, W.A. Herrmann und C. Hecht, *J. Organomet. Chem.*, **299** (1986) 213.
- 8 M. Herberhold und B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.*, **358** (1988) 301.
- 9 M. Herberhold und B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.*, **308** (1986) 35.
- 10 W.A. Herrmann, C. Hecht, E. Herdtweck und H.J. Kneuper, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 158; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26** (1987) 55.
- 11 U. Thewalt, unveröffentlicht; vgl. B. Schmidkonz, *Diplomarbeit*, Univ. Bayreuth, 1984.
- 12 M. Herberhold, G.X. Jin und W. Milius, *Angew. Chem.*, **105** (1993) 127; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32** (1993) 85.
- 13 M. Herberhold, G.X. Jin und W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 14 J. Kulpe, E. Herdtweck, G. Weichselbaumer und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **348** (1988) 369.
- 15 W.A. Herrmann, U. Küsthardt, M. Flöel, J. Kulpe, E. Herdtweck und E. Voss, *J. Organomet. Chem.*, **314** (1986) 151.
- 16 J. Adel, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **548** (1987) 125.
- 17 R.G. Teller, L.J. Krause und R.T. Haushalter, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1809.
- 18 W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **382** (1990) 1.
- 19 M. Herberhold, D. Reiner, U. Thewalt, T. Debaerdemaeker und K. Ackermann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1199.
- 20 G. Böhm, K. Wieghardt, B. Nuber und J. Weiss, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 832; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29** (1990) 787.