

Abb. 2. ESR- (oben) und ^{13}C -ENDOR-Spektren (unten) von $^{13}\text{C}_2\text{-2b}^{\ominus\ominus}$ in glasieriger Lösung. Lösungsmittel: 2-Methyltetrahydrofuran; Gegenion: K^+ ; $T = 113\text{ K}$. Das Dreieck im ESR-Spektrum markiert die Position für das ENDOR-Experiment. Aufgenommen mit einem Varian-ESR-E9-Spektrometer und einem angeschlossenen Varian-ENDOR-1700-System.

Widerspruch zu den Aussagen der MO-Modelle^[3,4] dahingehend interpretiert werden, daß die „hyperkonjugativen Fähigkeiten“ der C–C- deutlich kleiner sind als die der C–H-Bindungen? Oder handelt es sich bei den Radikalionen $1\text{a}, \text{b}^{\ominus\ominus}$, $2\text{a}, \text{b}^{\ominus\ominus}$ und $3\text{a}, \text{b}^{\ominus\ominus}$ um einen Spezialfall, so daß die Ergebnisse nicht zu allgemein gültigen Schlußfolgerungen berechtigen? Um diese Fragen zu beantworten, sind weitere Untersuchungen notwendig.

Eingegangen am 5. Oktober 1984,
in veränderter Fassung am 15. März 1985 [Z 1029]

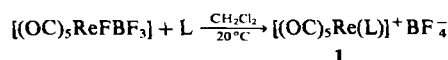
- [1] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 339.
- [2] L. Radom, *Prog. Theor. Org. Chem.* 3 (1982) 64.
- [3] L. Radom, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5935.
- [4] Y. Apeloig, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5095.
- [5] D. N. Rao, H. Chandra, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 1201.
- [6] F. Gerson, W. Huber, J. Lopez, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5808.
- [7] W. Huber, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 625.
- [8] a) C. Elschenbroich, F. Gerson, V. Boekelheide, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1245; b) F. Gerson, E. Heilbronner, V. Boekelheide, *ibid.* 47 (1964) 1124.
- [9] D. H. Whiffen, *Mol. Phys.* 6 (1963) 223; siehe auch K. Scheffler, H. B. Stegmann: *Elektronenspinresonanz*, Springer, Berlin 1970, S. 173 f.
- [10] Wir danken Prof. R. H. Mitchell, Victoria, Kanada, für eine Probe von 3b .
- [11] Die markierte Verbindung $^{13}\text{C}_2\text{-2b}$ erhielt man aus dem Dianion des Dicyclopentadienylheptalens 4 und $^{13}\text{CH}_3\text{Br}$ nach einem Verfahren, das für die Synthese von 2b aus 4^{2-} und Me_2SO_4 beschrieben ist. W. Huber, T. Meul, K. Müllen, *Angew. Chem.* 93 (1981) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 391.
- [12] Nach der Theorie müssen alle in dieser Zuschrift vorkommenden Hyperfeinindaten wie $a(^1\text{H})$, $a(^{13}\text{C})$ und $B(^{13}\text{C})$ ein positives Vorzeichen haben.
- [13] Siehe zum Beispiel: F. Gerson, G. Plattner, A. J. Ashe III, G. Märkl, *Mol. Phys.* 28 (1974) 601; M. C. R. Symons: *Chemical and Biochemical Aspects of Electron Spin Resonance Spectroscopy*, Wiley, New York 1978, Kap. 4.
- [14] Übersicht über ENDOR-Spektroskopie: H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 173. – Wir danken Dr. R. Biehl, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, D-7512 Rheinstetten, für die Aufnahme dieses ENDOR-Spektrums.
- [15] J. R. Morton, K. F. Preston, *J. Magn. Reson.* 30 (1978) 577.
- [16] R. Beringer, M. A. Heald, *Phys. Rev.* 95 (1954) 1474.

Pentacarbonyl-olefin- und -diolefinrhenium-Komplexkationen; Synthese und Struktur des 2-Buten-1,4-diyl-verbrückten Carbonyldirhenium-Komplexes $\text{trans-}[(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Re}(\text{CO})_5]^+ \text{BF}_4^-$

Von Wolfgang Beck*, Klaus Raab, Ulrich Nagel und Wolfgang Sacher

Professor Helmut Behrens zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Umsetzung von Pentacarbonyltetrafluorobororhenium(I) mit Ethen und Propen liefert unter sehr milden Bedingungen (1 bar, 20°C) die Olefin-Komplexe $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{olefin})]^+ \text{BF}_4^-$ ^[1]. Wir fanden nun, daß sich die Lewis-Säure „ $\text{Re}(\text{CO})_5$ “ an die C=C-Bindung von Mono- und Diolefinen addieren läßt.



a, L = 1-Penten; b, L = Cyclohexen; c, L = 1,5-Cyclooctadien;
d, L = 1,3-Butadien; e, L = 1,4-Cyclohexadien

Mit 1,5-Hexadien und 1,5-Cyclooctadien konnten wir auch die Diolefin-verbrückten Komplexe 2 isolieren, die sich aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in Aceton von den monomeren Verbindungen 1 abtrennen lassen. Gegenüber den $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Banden der freien Olefine sind die der koordinierten Olefine im IR-Spektrum von 1 und 2 wie erwartet um ca. 100 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben (Tabelle 1).

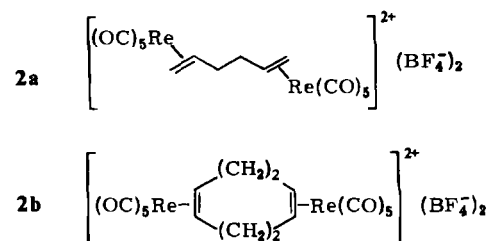


Tabelle 1. IR-Daten [cm^{-1}] von $1\text{--}4$ (in Nujol).

	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1a	2168 m, 2105 w, sh, 2057 vs, br	1530 m
1b	2174 m, 2055 vs, br	1530 w
1c	2170 m, 2050 vs, br	1530 m, 1642 w
1d	2168 m, 2104 w, 2055 vs, br	1529 m, 1628 w
1e	2165 m, 2040 vs, br	1539 m, 1660 vw
2a	2165 m, 2055 vs, br	1535 m
2b	2165 m, 2040 vs, br	1529 w
3 [a]	2132 m, 2082 m, 2067 vw, 2037 s, 2017 sh, 2007 sh, 1981 vs, 1932 sh, 1920 s/m	1514 w, 1595 m ($>\text{C}=\text{O}$)
4 [a]	2120 m, 2030 sh, 1993 vs, 1960 s, 1923 vw	

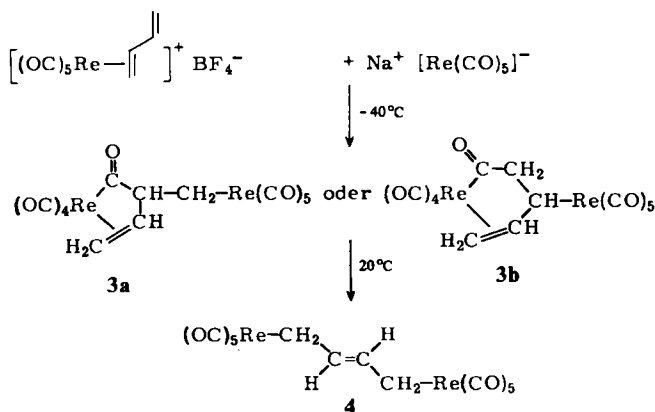
[a] in KBr.

Die Addition von Nucleophilen an das koordinierte Olefin in Komplexkationen ist ein – auch technisch – wichtiges Reaktionsprinzip^[2]. Mit Carbonylmetallaten als Nucleophile konnten auf diese Weise erstmals Ethandiyl-verbrückte Komplexe hergestellt werden^[1,3]. Ein neues

* Prof. Dr. W. Beck, Dr. K. Raab, Dr. U. Nagel, W. Sacher
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

** Metallorganische Lewis-Säuren, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 16. Mitteilung: K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.*, im Druck.

Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die Addition von Pentacarbonylrhenat(1-) an das η^2 -koordinierte 1,3-Butadien in **1d**, die zum 2-Buten-1,4-diyl-verbrückten Komplex **4** als stabiles Produkt führt.



Bei tiefen Temperaturen (-40°C) entsteht zunächst ein Komplex **3**, der nach dem IR- und ^1H -NMR-Spektrum^[4] als Produkt der kinetisch kontrollierten 1,2-Addition mit CO-Insertion^[5] formuliert werden kann. Die Strukturen **3a** und **3b** sind beide mit den spektroskopischen Daten von **3** in Einklang. **3** isomerisiert in Lösung bereits bei Raumtemperatur zu **4**. Eine Eliminierung von CO tritt bei diesen milden Bedingungen nicht auf. Bei der direkten photochemischen Reaktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Butadien wurden die CO-ärmeren Verbindungen $[(\text{OC})_5\text{MC}_4\text{H}_6\text{M}(\text{CO})_4]$ und $[(\text{OC})_4\text{MC}_4\text{H}_6\text{M}(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$)^[6,7] isoliert; hier fungiert Butadien als σ - η^1 , π - η^3 - bzw. η^2 , η^2 -Brücke. In **4** ist der noch fehlende σ - η^1 , σ - η^1 - C_4H_6 -Brückentyp realisiert.

4 (Abb. 1) hat ein Symmetriezentrum, das einem kristallographischen Symmetriezentrum entspricht. Die vier C-Atome der *trans*-2-Buten-Brücke liegen in einer Ebene,

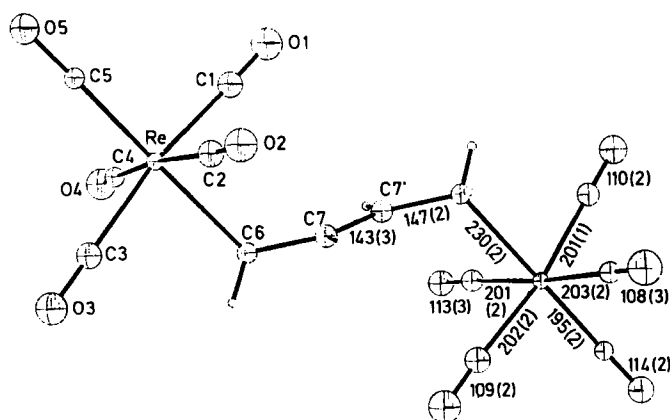


Abb. 1. Tieftemperatur-Molekülstruktur (bei -90°C) von **4**, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (H-Atome nur schematisch), Atomabstände [pm]. $P1$, $a = 612.6(3)$, $b = 660.1(3)$, $c = 1244.0(6)$ pm, $\alpha = 83.44(4)$, $\beta = 88.85(4)$, $\gamma = 61.47(3)^\circ$, $V = 0.4387(3)$ nm³, $Z = 1$. $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.069$ pm; ω -Scan, $\Delta\omega = 0.8^\circ$, $2\theta < 29.3^\circ$ min⁻¹; $4^\circ < 2\theta < 55^\circ$; 4299 gemessene, 2001 unabhängige ($I > 2\sigma(I)$) Reflexe, 53 Parameter. Die Absorption ($\mu = 140.2$ cm⁻¹) wurde korrigiert (Kristallgröße 0.08–0.3–0.3 mm³). Indices der Fläche: $\{001\}$ 72 Friedelpaare als Meßwerte. $R = 0.111$, $R_w = 0.115$, $w = [\sigma^2(F_o) + 0.001 F_o^2]^{-1} \cdot (1 - \exp[-5(\sin \theta / \lambda)^2])$. Die Wasserstoffatome sind in berechnete Lagen eingesetzt und nicht verfeinert. Eine Verfeinerung der Struktur mit anisotropen thermischen Parametern ergab $R = 0.072$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51195, der Autoren und des Zeitschriftenzitiats angefordert werden.

von der die Rheniumatome 198 pm entfernt sind; das entspricht einem Torsionswinkel $\text{C}7'\text{-C}7\text{-C}6\text{-Re}$ von 109° . Die $\text{C}7\text{-C}7'$ -Bindung erscheint gegenüber normalen $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen verlängert, die $\text{C}6\text{-C}7$ -Bindungen gegenüber C-C -Bindungen verkürzt. Die Winkel $\text{C}7'\text{-C}7\text{-C}6$ ($124(2)^\circ$) und $\text{C}7\text{-C}6\text{-Re}$ ($114(1)^\circ$) sind aufgeweitet; dies kann wie bei $[(\text{CO})_5\text{Re-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Re}(\text{CO})_5]$ ^[1] durch den Raumbedarf der $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Einheiten erklärt werden.

Arbeitsvorschriften:

1d: Ein Schlenkrohr mit 0.58 g (1.40 mmol) $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{BF}_3)]$ [8] wird evakuiert und mit wasserfreiem 1,3-Butadien-Gas (1 bar) gefüllt. Im Butadien-Gegenstrom werden 10 mL CH_2Cl_2 zugegeben und die Suspension 2 d bei 1 bar gerührt. Das farblose **1d** wird abzentrifugiert, zweimal mit je 10 mL CH_2Cl_2 gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 96%. **3**, **4**: 1.24 g (2.65 mmol) **1d** werden in ca. 30 mL Acetonitril (vorgekühlt auf -40°C) bei -40°C unter Rühren gelöst. Dazu wird eine Tetrahydrofuran (THF)-Lösung von $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ (hergestellt aus 0.89 g (1.36 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und 2.5 mL 0.8proz. Natriumamalgam in 7 mL THF bei 0°C , Reaktionszeit 90 min) getropft. Nach kurzer Zeit beginnt ein gelber Niederschlag auszufallen. Die Temperatur wird langsam auf -45°C gesenkt und nach dem Zutropfen bei -50 bis -45°C gehalten. Nach 3 h Rühren wird der Niederschlag bei derselben Temperatur abzentrifugiert oder durch eine Fritte abfiltriert, zweimal mit Acetonitril/THF (4:1; vorgekühlt auf -50 bis -45°C) bei ca. -50°C gewaschen und im Hochvakuum erst bei -40°C , dann bei Raumtemperatur getrocknet. Die gelbe Substanz besteht hauptsächlich aus **3**. Ausbeute 42–63%. **3** und **4** werden chromatographisch bei -10°C getrennt (stationäre Phase: Silicagel 60). Mit CH_2Cl_2 wird das gelbe **4** vollständig eluiert. Danach wird das ebenfalls gelbe **3**, das in CH_2Cl_2 praktisch nicht wandert, mit Aceton eluiert.

Eingegangen am 23. November 1984,
in veränderter Fassung am 10. Januar 1985 [Z 1087]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 1466.
- [2] Vgl. zum Beispiel J. P. Collman, L. S. Hegedus: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA 1980, S. 604.
- [3] W. Beck, B. Olgemöller, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) C45; B. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.* 114 (1981) 867.
- [4] Das ^1H -NMR-Spektrum von **3** (AMPXYZ-Spinsystem) stimmt gut mit dem simulierten Spektrum überein.
- [5] Die CO-Insertion bzw. die Decarbonylierung ist bei Alkyl- bzw. Acylcarbonylrhenium-Komplexen selten (vgl. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 4, Pergamon, Oxford 1982, S. 228). Jedoch verläuft die Decarbonylierung von Pentacarbonyl(2-cyclopropen-1-carbonyl)rhenium schon bei 20°C über eine Allyl-Zwischenstufe, die auch für **3** möglich erscheint (P. J. Desrosiers, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5593).
- [6] H. E. Sasse, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 392 (1972) 167; M. Zöller, M. L. Ziegler, *ibid.* 425 (1976) 265; C. G. Kreiter, W. Lipps, *Chem. Ber.* 115 (1982) 973; K. H. Franzreb, C. G. Kreiter, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1058.
- [7] E. Guggolz, F. Oberdorfer, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1060.
- [8] K. Raab, B. Olgemöller, K. Schlöter, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 214 (1981) 81; K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3169.

NaGe bei hohen Drücken auch im NaPb-Typ**

Von Jürgen Evers*, Gilbert Oehlinger, Gerhard Sextl und Armin Weiß

Die 1:1-Verbindungen der Alkalimetalle Na, K, Rb und Cs mit Si, Ge, Sn und Pb kristallisieren bei Normaldruck (ND) in vier Strukturtypen. 6:6-Koordination liegt im monoklinen NaSi^[1], im monoklinen NaGe^[1] und im kubischen KGe-Typ^[2] vor, 7:7-Koordination dagegen im tetragonalen NaPb-Typ^[3]. Kürzlich gelang es, von den sechs Verbindungen des KGe-Typs durch hohe Drücke (maxi-

[*] Dr. habil. J. Evers, G. Oehlinger, Dipl.-Chem. G. Sextl, Prof. Dr. A. Weiß
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.