

## Metallorganische Lewis-Säuren, XVI<sup>1)</sup>

### Reaktionen von Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium(I) mit einfachen und komplexen Anionen

Klaus Raab und Wolfgang Beck\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 9. November 1984

Eine Reihe von monomeren Komplexen  $(OC)_5ReX$  **1b–h** ( $X = SCN, SeCN, ONO_2, NO_2, O_2CH, p\text{-}SC_6H_4NO_2, CN$ ) und von Ligand-verbrückten Komplexen  $(OC)_5ReXRe(CO)_5$  **4–6** ( $X =$ Oxalat, Quadratat, Tetrathioquadratat),  $[(OC)_5ReXRe(CO)_5]^+BF_4^-$  **11, 12** ( $X = CN, OC(H)O$ ) wird aus  $(OC)_5ReFBF_3$  erhalten. Die Umsetzung von  $(OC)_5ReCH_3$  mit  $Ph_3C^+PF_6^-$  oder  $HPF_6 \cdot Et_2O$  führt zu  $[(OC)_5ReFRe(CO)_5]^+PF_6^-$  (**3**), dessen Fluorobrücke mit Acetonitril unter Bildung von  $(OC)_5ReF$  (**1a**) und  $[(OC)_5Re(NCCH_3)]^+PF_6^-$  gespalten wird. Die Lewis-Säure „ $(OC)_5Re^{++}$ “ lässt sich an das N- bzw. S-Atom von Cyano- bzw. Isothiocyanato-Komplexen addieren, wobei  $NCAuCNRe(CO)_5$  (**7**),  $[(OC)_5ReNCAuCNRe(CO)_5]^+BF_4^-$  (**8**),  $(NC)_2Pt[CNRe(CO)_5]_2$  (**9**) und  $[\text{Pt}[CNRe(CO)_5]_4]^{2+}(BF_4)_2$  (**10**) sowie  $(SCN)_3Cr[NCSRe(CO)_5]$ , (**13**) isoliert wurden. Die Umsetzung von  $(OC)_5ReFBF_3$  mit wässriger Alkali-Lösung liefert einen tetrameren  $\mu_3$ -Kohlendioxid-verbrückten Komplex  $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_5]_2$  (**15**). Der Dihydrogensulfid-Komplex  $[(OC)_5Re(SH_2)]^+BF_4^-$  (**2**) bildet sich aus  $(OC)_5ReFBF_3$  und  $H_2S$ .

### Organometallic Lewis Acids, XVI<sup>1)</sup>

#### Reactions of Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium(I) with Simple and Complex Anions

A series of monomeric complexes  $(OC)_5ReX$  **1b–h** ( $X = SCN, SeCN, ONO_2, NO_2, O_2CH, p\text{-}SC_6H_4NO_2, CN$ ) and of ligand bridged complexes  $(OC)_5ReXRe(CO)_5$  **4–6** ( $X =$ oxalate, quadratate, tetrathioquadratate),  $[(OC)_5ReXRe(CO)_5]^+BF_4^-$  **11, 12** ( $X = CN, OC(H)O$ ) has been obtained from  $(OC)_5ReFBF_3$ . Reaction of  $(OC)_5ReCH_3$  with  $Ph_3C^+PF_6^-$  or  $HPF_6 \cdot Et_2O$  yields the fluoro bridged complex  $[(OC)_5ReFRe(CO)_5]^+PF_6^-$  (**3**) which reacts with acetonitrile to produce  $(OC)_5ReF$  (**1a**) and  $[(OC)_5Re(NCCH_3)]^+PF_6^-$ . The Lewis acid „ $Re(CO)_5^+$ “ can be added to the N- or S-atom of cyano- and isothiocyanato complexes to give  $NCAuCNRe(CO)_5$  (**7**),  $[(OC)_5ReNCAuCNRe(CO)_5]^+BF_4^-$  (**8**),  $(NC)_2Pt[CNRe(CO)_5]_2$  (**9**),  $[\text{Pt}[CNRe(CO)_5]_4]^{2+}(BF_4)_2$  (**10**), and  $(SCN)_3Cr[NCSRe(CO)_5]$  (**13**), respectively. From the reaction of  $(OC)_5ReFBF_3$  with aqueous alkali a tetrameric  $\mu_3$ -carbon dioxide bridged complex  $[(OC)_5Re(CO_2)Re(CO)_5]_2$  (**15**) has been obtained. The dihydrogen sulfide complex  $[(OC)_5Re(SH_2)]^+BF_4^-$  (**2**) is formed from  $(OC)_5ReFBF_3$  and  $H_2S$ .

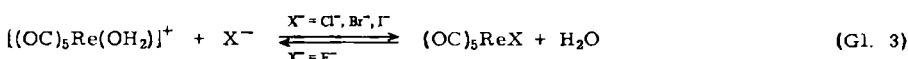
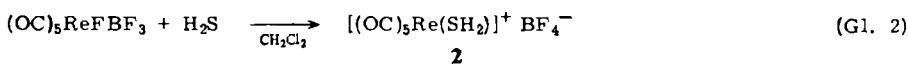
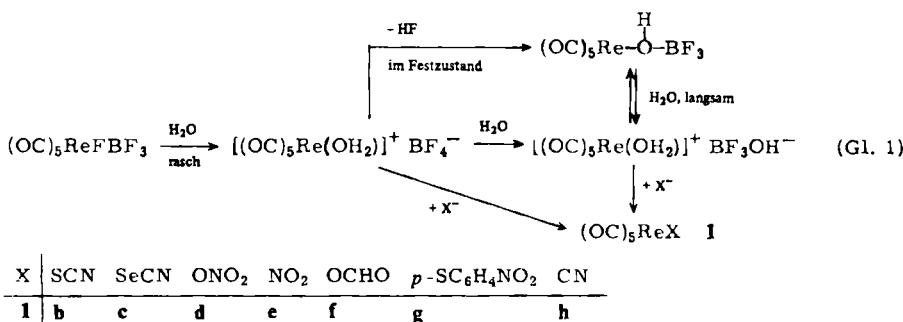
Metallkomplexe mit einem „weichen“, an Kohlenmonoxid oder anderen  $\pi$ -Acceptorliganden gebundenen Metallatom in niedriger Oxidationsstufe und einem „harten“ anionischen Liganden wie Tetrafluoroborat bezeichnen wir als metallorganische Lewis-Säuren<sup>2)</sup>. Besonders einfache Beispiele sind die Mangan- und Rheniumverbindungen  $(OC)_5MY$  ( $M = Mn, Re; Y = FAsF_3$ <sup>3)</sup>,  $OCIO_3$ <sup>4)</sup>,  $OPOF_2$ <sup>4)</sup>,  $OSO_2CF_3$ <sup>5)</sup>,  $FBF_3$ <sup>6,7,8)</sup>,  $OTeF_5$ <sup>9)</sup>), die sich wie

koordinativ und elektronisch ungesättigte Lewis-Säuren  $M(CO)_5^+$  verhalten; die nach dem HSAB-Prinzip<sup>10)</sup> harten, ausgezeichneten Abgangsgruppen Y lassen sich leicht durch weichere Liganden substituieren. Im folgenden berichten wir über Reaktionen von Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium mit zahlreichen anionischen N-, O- und S-Donoren.

## 1. Pentacarbonylrheniumderivate $(OC)_5ReX$ (1)

Die Darstellung der Verbindungen **1** gelingt im allgemeinen sehr einfach durch Umsetzung von  $(OC)_5ReFBF_3$  oder  $(OC)_5ReOHBF_3$ <sup>6)</sup> mit den Anionen  $X^-$  in wäßriger Lösung (Gl. 1). Dabei bildet sich zunächst der Aqua-Komplex  $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ ; das koordinierte Wasser wird durch das Anion  $X^-$  ersetzt. Die Hydrolyse des Tetrafluoroborats stört die Reaktion mit den Anionen  $X^-$  nicht. Das Kation  $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$  ist in wäßriger Lösung auch an Luft tagelang stabil. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurde in  $CD_2Cl_2$  ein Gleichgewicht  $[(OC)_5Re(OH_2)]^+ BF_4^- \rightleftharpoons (OC)_5ReFBF_3 + H_2O$  festgestellt<sup>11)</sup>. Für wasserfreie (Tetrafluoroborato)molybdän-Komplexe konnte durch das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum die Koordination von  $BF_4^-$  eindeutig nachgewiesen werden<sup>12)</sup>.

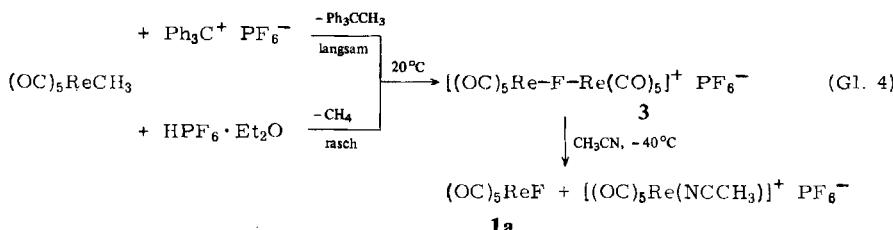
Die neutralen Monosubstitutionsprodukte  $(OC)_5ReX$  fallen aus der wäßrigen Lösung aus; eine Substitution von Kohlenmonoxid tritt nicht auf.



Aus einer wäßrigen Lösung von  $(OC)_5ReFBF_3$  wird nach mehreren Stunden und Abziehen des Wassers hauptsächlich der Trifluorohydroxoborato-Komplex  $(OC)_5ReOHBF_3$ , aus frischen Lösungen der Aqua-Komplex  $[(OC)_5Re(OH_2)]^+ BF_4^-$  isoliert. Auch im Festzustand wandelt sich der Aqua-Komplex  $[(OC)_5Re(OH_2)]^+ BF_4^-$  unter Schutzgas oder an Luft nach 1–7 Tagen unter Abspaltung von HF in  $(OC)_5ReOHBF_3$  um<sup>6)</sup>. Dagegen ist das Hexafluoroarsenat-Salz  $[(OC)_5Re(OH_2)]^+ AsF_6^-$ , das von Mews et al.<sup>3)</sup> beschrieben und dessen Struktur (mit H-Brücken zwischen koordiniertem Wasser und dem  $AsF_6^-$ -Ion) vor kurzem von Snow et al.<sup>11)</sup> bestimmt wurde, offenbar stabiler.

Die nach Gl. 2 erhaltene, analoge Schwefelwasserstoffverbindung  $[(OC)_5Re(SH_2)]^+BF_4^-$  (2)<sup>13)</sup> ist im Festzustand unter Wasserausschluß stabil und spaltet kein HF ab. Umsetzungen von  $(OC)_5MnFBF_3$ <sup>8)</sup> in wäßriger Lösung liefern selbst mit rasch reagierenden Anionen  $X^-$  (z. B.  $X^- = Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) die Komplexe  $(OC)_5MnX$  nur in mäßigen Ausbeuten. Ursache ist die langsame Zersetzung der wäßrigen Lösung von  $[(OC)_5Mn(OH_2)]^+$ <sup>14)</sup> unter Bildung der IR-spektroskopisch in der Gasphase nachgewiesenen Produkte CO,  $CO_2$  und  $HMn(OC)_5$ <sup>8)</sup>.

Harte Anionen wie  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$  vermögen den Aqua-Liganden in  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+$  nicht zu verdrängen. Im Fall des Rheniumpentacarbonylfluorids (**1a**) findet anders als bei den übrigen Rheniumpentacarbonylhalogeniden ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) in wäßriger Lösung nur die Rückreaktion, also die Hydrolyse statt (Gl. 3). **1a** wurde aus  $(\text{OC})_5\text{ReCl}$  durch wiederholte Umsetzung mit HF erhalten<sup>15)</sup>. **1a** bildet sich auch nach Gl. 4.



Die beiden nach der Stöchiometrie im ersten Reaktionsschritt zu erwartenden Verbindungen  $\text{PF}_5$  und  $\text{F}_5\text{P} \cdot \text{OEt}_2^{16)}$  konnten nicht sicher nachgewiesen werden. 1,1,1-Triphenylethan wurde isoliert, Methan wurde IR-spektroskopisch identifiziert. Werden anstatt der  $\text{PF}_5^-$ -Verbindungen in Gl. 4 die  $\text{BF}_4^-$ -Verbindungen eingesetzt, so entsteht ( $\text{OC}_2\text{ReFBF}_3$ )<sup>6,8)</sup>

Das koordinierte  $\text{BF}_4^-$ -Ion in  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$  und das koordinierte  $\text{AsF}_6^-$ -Ion in dem von Mews dargestellten Komplex  $(\text{OC})_5\text{ReFAsF}_5^{(3)}$  wirken gegenüber „ $\text{Re}(\text{CO})_5^+$ “ nicht als F<sup>-</sup>-Donoren. Auch wenn die Umsetzung nach Gl. 4 bei –40 bis –50°C durchgeführt wird, entsteht nicht  $(\text{OC})_5\text{ReFPF}_5$ , sondern der kationische, Fluoro-verbrückte Komplex 3. Dessen Fluorobrücke wird von Donorsolvantien L (L = Aceton oder Acetonitril) unter Bildung von Komplexen mit koordiniertem Aceton bzw. Acetonitril gespalten. Das bei Raumtemperatur in Lösung nicht stabile zweite Spaltprodukt 1a kann bei tiefer Temperatur isoliert werden. Bei der Bildung von  $[(\text{OC})_3\text{ReF}]_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  aus  $(\text{OC})_5\text{ReBr}$  und  $\text{AgF}$  tritt 1a als Zwischenprodukt auf<sup>17)</sup>. Chlоро- und Bromo-verbrückte Komplexe des Typs  $[(\text{OC})_5\text{Re}-\text{Hal}-\text{Re}(\text{CO})_5]^+\text{AsF}_6^-$  konnten aus  $(\text{OC})_5\text{ReHal}$  und  $[(\text{OC})_5\text{Re}-(\text{SO}_2)]^+\text{AsF}_6^-$  erhalten werden<sup>18)</sup>. Vor kurzem wurde von Horn und Snow<sup>17b)</sup> über die Darstellung und Struktur verschiedener Rhenium(I)-Carbonyl-Komplexe mit koordiniertem Fluorid berichtet. Ein weiterer Fluoro-verbrückter Dirhenium-Komplex ist  $(\text{OC})_5\text{ReFReF}_5^{(17c)}$ .

Ambidente Anionen werden bevorzugt über die weichen Atome an die  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Einheit gebunden.  $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{SCN}$  (**1b**) und  $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{SeCN}$  (**1c**) liegen im Festzustand nach IR-spektroskopischen Daten<sup>19)</sup> als S- bzw. Se-gebundene Isomere vor. Nur für  $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{SCN}$  lässt sich in Aceton-Lösung  $^{14}\text{N}$ -NMR-spektroskopisch<sup>20)</sup> auch 8% des N-gebundenen Isomeren nachweisen. Auch die entspre-

chende Manganverbindung  $(OC)_5Mn - SCN$  liegt in festem Zustand als Thiocyanato-Komplex vor; in Lösung stellt sich – abhängig vom Lösungsmittel – ein Gleichgewicht zwischen den Bindungsisomeren ein<sup>21)</sup>. Obwohl die Lösung von  $(OC)_5Re - SCN$  aus zwei Isomeren besteht, zeigen die IR-Spektren (in  $CCl_4$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3CN$ ) nur ein typisches  $\nu(CO)$ -Pentacarbonyl-Muster mit schwach erlaubter  $B_1$ -Schwingung.

$[(OC)_5Re(OH_2)]^+$  und  $OCN^-$  reagieren zum Isocyanato-Komplex  $(OC)_5Re - NCO$ , der bereits früher durch Umsetzung von  $[Re(CO)_6]^+$  mit  $N_3^-$  erhalten wurde<sup>22)</sup>. Das Reaktionsprodukt mit  $NO_2^-$  oder  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$  besteht im Festzustand aus einem Gemisch (**1e**) von  $(OC)_5Re - NO_2$  und  $(OC)_5Re - ONO$ . In Lösung wandelt sich ein Teil des Nitro-Isomeren  $(OC)_5Re - NO_2$  in das Nitrito-Isomere  $(OC)_5Re - ONO$  um, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat.

Die Isomerisierung kann IR-spektroskopisch verfolgt werden. Zwei der vier  $\nu(NO_2)$ -Valenzschwingungen von **1e** gewinnen in  $CH_2Cl_2$ -Lösung an Intensität (bei 1435 und  $1045\text{ cm}^{-1}$ ;  $Re - ONO$ ), die beiden anderen werden schwächer (bei 1377 und  $1323\text{ cm}^{-1}$ ;  $Re - NO_2$ ). Nach Abziehen des Lösungsmittels ist in dem ausgesunkenen Rückstand das Nitrito-Isomere nicht angereichert. Das Isomerenverhältnis ist dasselbe wie im festen Ausgangskomplex **1e**. Wird der ausgesunkene Rückstand erneut gelöst, so kann wiederum die Isomerisierung eines Teils des Nitro-Isomeren in das Nitrito-Isomere beobachtet werden. Wie bei **1b** geben auch bei **1e** die  $\nu(CO)$ -Banden im IR-Spektrum der Lösung keinen Hinweis auf das Vorliegen von zwei Isomeren.

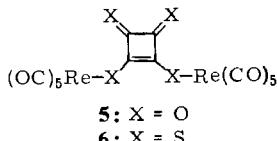
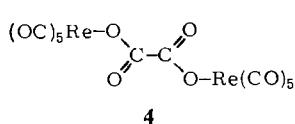
Die Umsetzung von  $(OC)_5ReFBF_3$  mit einer wäßrigen  $KNO_3$ -Lösung liefert den Nitrito-Komplex  $(OC)_5Re - ONO_2$  (**1d**), der früher aus  $Re_2(CO)_{10}$  und  $N_2O_4$  erhalten wurde; dabei entstehen  $(OC)_5ReONO$  und  $(OC)_5ReNO_2$  als Zwischenprodukte<sup>23)</sup>.

Mit Ameisensäure/Natriumformiat bzw. mit 4-Nitrothiophenol reagiert  $(OC)_5ReFBF_3$  in wäßriger Lösung zu  $(OC)_5Re - OCHO$  (**1f**) bzw.  $(OC)_5Re - SC_6H_4NO_2(p)$  (**1g**). Die  $\eta^1$ -Koordination<sup>24)</sup> der Formiat-Einheit in **1f** folgt aus der Lage der  $\nu(C=O)$ -Bande ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) und aus der großen Wellenzahlendifferenz der beiden  $\nu(C-O)$ -Banden ( $328\text{ cm}^{-1}$ ) des Formiat-Liganden. Ein entsprechender, auf anderem Weg zugänglicher Acetato-Komplex  $(OC)_5ReO_2CCH_3$  ist bekannt<sup>25)</sup>. Die monomeren Pentacarbonyl-Derivate  $(OC)_5Re - SR$  können isoliert werden, wenn R eine elektronenziehende Gruppe ist (z. B. R =  $CF_3$ ,  $C_6F_5$ )<sup>26)</sup>. Vor allem wenn R nicht elektronenziehend wirkt, bleibt das Schwefelatom nucleophil. Aus  $(OC)_5Re - SR$  entstehen dann leicht unter CO-Substitution mehrkernige Komplexe vom Typ  $(OC)_4Re(\mu-SR)_2Re(CO)_4$  und  $[(OC)_3Re(\mu-SR)]_4$ <sup>26)</sup>. Aus der Molmassenbestimmung und den typischen Pentacarbonyl-IR-Schwingungen geht hervor, daß **1g** monomer ist.

## 2. Ligandverbrückte Komplexe

In den Reaktionsprodukten von  $(OC)_5ReFBF_3$  mit Dianionen wie Oxalat, Quadrat oder Tetrathioquadrat fungieren die Anionen als Brückenliganden.

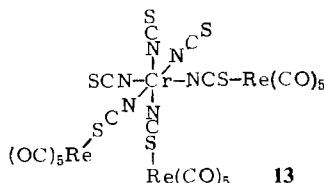
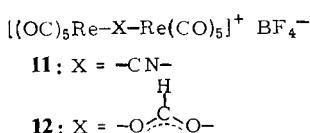
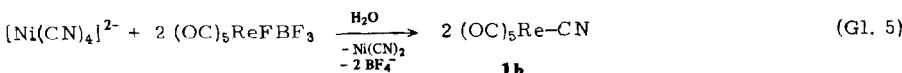
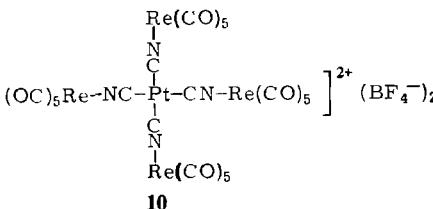
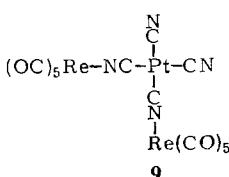
Für den Oxalat-Liganden in **4** und  $[(H_3N)_2Co(\mu-C_2O_4)Co(NH_3)_5]^{4+}$ <sup>27)</sup> werden zwei starke IR-aktive  $\nu(C-O)$ -Valenzschwingungen gefunden. Die IR-Banden der



7



8



Quadrat-Einheit in 5 liegen bei 1788 vw, 1667 m, 1532 s und 1447 s (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ). Für den verbrückenden Quadrat-Liganden des durch Röntgenstrukturanalyse gesicherten Komplexes (*en*) $\text{Cu}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}_4\text{O}_4)\text{Cu}(\text{en})$  werden drei IR-Banden bei 1640, 1530 und 1450  $\text{cm}^{-1}$  angegeben<sup>28</sup>.  $\mu$ -Dithiooxalato(*S,S'*)-bis(pentacarboxylylmangan) wurde früher beschrieben<sup>29</sup>.

Komplexe mit Brückenliganden bilden sich auch, wenn  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$  mit Koordinationsverbindungen umgesetzt wird, deren Liganden nucleophile Atome besitzen. Mit Cyano-Komplexen können so molekulare CN-verbrückte Verbindungen hergestellt werden. Aus  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  und  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$  entsteht der Komplex  $\text{NC}-\text{Au}-\text{CN}-\text{Re}(\text{CO})_5$  (7), der mit der metallorganischen Lewis-Säure „ $\text{Re}(\text{CO})_5^+$ “ zu dem ionischen Komplex 8 weiterreagieren kann. 7 zeigt zwei, 8 zwei IR-aktive  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung.

Mit  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  reagiert  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ , in wäßriger Lösung zu dem *cis*-konfigurierten Komplex  $(\text{NC})_2\text{Pt}[(\mu\text{-CN})\text{Re}(\text{CO})_5]_2$  (9). In einer Aceton-Lösung von 9 treten vier IR-aktive  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungen auf, zwei bei hoher Frequenz (2194 und 2177  $\text{cm}^{-1}$ , mehr Cyano-Brücken-Charakter) und zwei bei niedrigerer Frequenz (2148 und 2139  $\text{cm}^{-1}$ , terminale Cyano-Liganden). Mit dem Triflato-Komplex  $(\text{H}_3\text{C})(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClIrOSO}_2\text{CF}_3$  und  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  wurde dagegen der *trans*-Komplex  $(\text{H}_3\text{C})(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClIr}-\text{NC}-\text{Pt}-\text{CN}-\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{CH}_3)$

erhalten<sup>30)</sup>. Durch Umsetzung von **9** mit zwei weiteren mol  $(OC)_5ReBF_3$  ist der Komplex **10** zugänglich, bei dem alle vier CN-Gruppen als Brückenliganden wirken. Im symmetrischen **10** ist wie erwartet nur eine  $\nu(CN)$ -Schwingung bei  $2192\text{ cm}^{-1}$  (in  $CH_2Cl_2$ ) IR-aktiv.

Die metallorganische Lewis-Säure  $Re(CO)_5^+$  lässt sich in ihrem Verhalten gegenüber Cyano-Komplexen anderen Lewis-Säuren wie  $BR_3$ ,  $SiF_4$ ,  $AlR_3$  an die Seite stellen, die sich an die Cyano-Liganden zahlreicher Cyano-Komplexe addieren lassen<sup>31)</sup>. Auch die Lewis-Säure  $(\pi-C_5H_5)_2Zr^{2+}$  addiert sich an die Cyano-Liganden von  $[Pt(CN)_4]^{2-}$  unter Bildung eines Koordinationspolymeren<sup>32)</sup>.

$[Ni(CN)_4]^{2-}$  ist in der schwach sauren wäßrigen Lösung von  $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$  ( $pK_s \approx 4.3$ ) nicht genügend stabil (HCN-Geruch) und statt eines Cyano-verbrückten Komplexes wird  $(OC)_5ReCN$  (**1h**) isoliert (Gl. 5). Derselbe Komplex entsteht auch aus dem Di- $\mu$ -cyano-[gold(I)]bis(pentacarbonylrhenium)-Kation **8** in Gegenwart von Thiosulfat- oder Cyanid-Ionen. Bei einem Angriff des Thiosulfat-Ions auf das Goldatom in **8** wäre als Austrittsgruppe der Isocyano-Komplex  $(OC)_5Re - NC$  zu erwarten. Die Stabilität des Endprodukts **1h** in Lösung spricht dafür, daß Isomerisierung zum C-gebundenen Isomeren stattfindet.

Isocyano-Komplexe können als instabile Zwischenstufen bei „inner-sphere“-Redox-Reaktionen von Cyano-Komplexen auftreten. Der Isocyano-Komplex  $(H_2O)(dimethylglyoxim)_2Co - NC$  wurde isoliert<sup>33)</sup>. Dieser lagert sich thermisch oder photochemisch in das Cyano-Isomere um.

Analog zu der Darstellung von **8** konnten auch die Cyano- und Formiatoverbrückten Dirhenium-Komplexe **11** und **12** gewonnen werden.

Das  $^1H$ -NMR-Signal von **12** liegt bei 7.85 ppm(s) und ist verglichen mit dem von **1f** ( $\delta = 7.71$ , beide Messungen in  $CD_2Cl_2$ , int. TMS) kaum verschoben. Zugabe von Nucleophilen wie  $Cl^-$  setzt aus der Lösung von **12** den Komplex  $(OC)_5ReOCHO$  (**1f**) wieder frei.

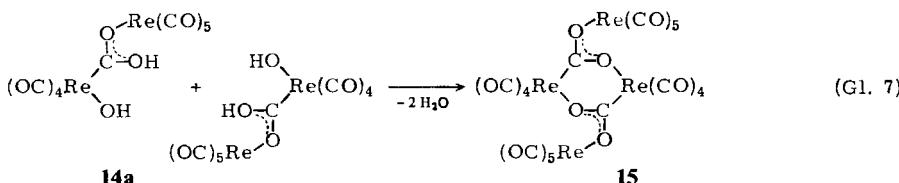
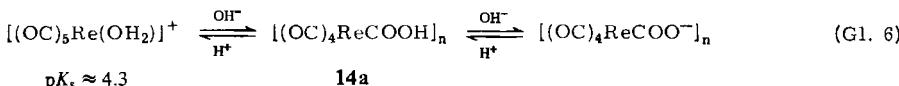
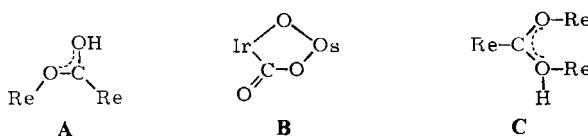
Die IR-spektroskopischen Daten des aus Hexaisothiocyanatochromat(III) und  $(OC)_5ReBF_3$  erhaltenen **13** sprechen eher für die angegebene faciale Struktur ( $C_{3v}$ -Symmetrie). Für sie werden vier IR-aktive  $\nu(CN)$ -Schwingungen vorausgesagt, für die meridionale Struktur ( $C_{2v}$ -Symmetrie) von **13** dagegen sechs. Von den vier zu erwartenden  $\nu(CN)$ -Schwingungen von **13** wird eine wahrscheinlich von den  $\nu(CO)$ -Banden verdeckt. Wie allgemein bei Komplexen mit SCN-Brücken gefunden wird<sup>34)</sup>, sind die  $\nu(CN)$ -Banden von **13** gegenüber **1b** nach größeren Wellenzahlen verschoben.

### 3. Reaktion mit Hydroxid

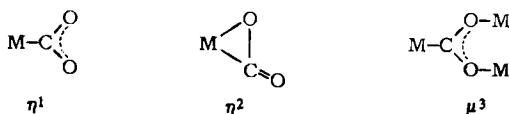
Versetzt man eine wäßrige Lösung von  $(OC)_5ReBF_3$  mit einem Moläquivalent Natronlauge, so fällt ein farbloses Produkt der analytischen Zusammensetzung „ $(OC)_5ReOH$ “ (**14a**) aus. Diese Verbindung entsteht auch, wenn statt Natronlauge alkalisch reagierende wäßrige Lösungen von Salzen (z. B.  $KCN$ ,  $NaN_3$ ,  $CH_3CO_2Na$ , bei konzentrierten Lösungen auch z. B.  $NaF$  oder  $KOCN$ ) eingesetzt werden. Bei der Umsetzung mit  $NaOD$  in  $D_2O$  bildet sich die deuterierte Verbindung „ $(OC)_5ReOD$ “ (**14b**). Die IR-Spektren von **14a** und **14b** beweisen, daß diesen

Komplexen nicht die Struktur  $(OC)_5Re-OH(D)$  zukommt. **14a** und **14b** zeigen intensive IR-Banden bei 1460, 1180 und  $1160\text{ cm}^{-1}$ ; diese Banden sind wegen des fehlenden Isotopeneffekts keine Deformationsschwingungen  $\delta(ReOH)$ . Wir ordnen diese  $\nu(C-O)$ -Banden dem Strukturelement **A** zu. Die Carboxylgruppe entsteht durch die seit langem bekannte *Hieber-Basenreaktion*<sup>35)</sup> des Metallcarbonyls, d. h. durch nucleophilen Angriff des Hydroxid-Ions an einem CO-Liganden. Bei der Thermolyse ( $130^\circ\text{C}$ ) von festem **14a** oder **14b** entsteht CO, sehr wenig  $Re_2(CO)_{10}$  sowie als Hauptprodukt die bereits beschriebene Verbindung  $[(OC)_3ReOH]_4$  bzw.  $[(OC)_3ReOD]_4$ <sup>36)</sup>. **14a** löst sich in verd. Schwefelsäure unter Rückbildung des Aqua-Komplexes  $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ , mit verd. Salzsäure entsteht  $(OC)_5ReCl$ . Letztere Reaktionen sind typisch für die Metallacarboxylgruppe  $M-CO_2R$  ( $R = H, \text{Alkyl}$ )<sup>37)</sup>. Auch verd. Natronlauge löst **14a**; aber nur aus einer frisch hergestellten Lösung von **14a** in Natronlauge lässt sich der ursprüngliche Komplex **14a** durch Zugabe von verd. Schwefelsäure wieder fällen.

In organischen Lösungsmitteln (Aceton, Dichlormethan, Tetrahydrofuran) lagert sich **14a** unter Wasserabspaltung in den vierkernigen,  $\mu_3\text{-CO}_2$ -verbrückten Komplex  $[(OC)_5Re(\mu_3\text{-CO}_2)Re(CO)_4]_2$  (**15**) um. Als Nebenprodukte entstehen  $[(OC)_3ReOH]_4$  und ein weiterer, wahrscheinlich ebenfalls  $\mu_3\text{-CO}_2$ -verbrückter Komplex, dessen Struktur nicht aufgeklärt wurde. In der Bildungsgleichung (Gl. 7) für **15** ist versuchsweise ein Strukturvorschlag für **14a** ( $n = 2$ ) angegeben.



Eine Molmassenbestimmung von **14a** war wegen der Schwerflüchtigkeit und der Instabilität dieser Verbindung in Lösung nicht möglich. Der stabile Komplex **15** wurde durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert<sup>38)</sup> und ist als Metallacarboxylat aufzufassen, das analog wie z. B. Acetat zwei weitere Metallatome über die O-Atome verbrückt. Ebenso wie der Komplex  $[HOs_3(CO)_{10}(\mu_3\text{-CO}_2)Os_6(CO)_{17}]^{39)}$  gehört **15** dem  $\mu_3\text{-CO}_2$ -Typ an. Auch  $\mu_3\text{-CS}_2$ -verbrückte Komplexe sind bekannt<sup>40)</sup>. Folgende Koordinationsarten von CO<sub>2</sub> am Metall sind durch Röntgenstrukturanalyse gesichert<sup>41)</sup>.



Zu den  $\eta^1$ -CO<sub>2</sub>-Komplexen gehören  $[(n\text{-Pr}-\text{salen})\text{Co}(\text{CO}_2)]\text{K}(\text{THF})^{42)}$  und  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2]_2\text{ClRh}(\text{CO}_2)^{43)}$ . In dem Co-CO<sub>2</sub>-Komplex<sup>42)</sup> wechselwirken beide Sauerstoffatome des CO<sub>2</sub>-Liganden mit K<sup>+</sup>-Ionen. Ein Vergleich der C—O-Abstände und vor allem der  $\nu(\text{CO}_2)$ -IR-Banden dieses Komplexes mit denen von **15** spricht aber gegen die Zuordnung des Co-CO<sub>2</sub>-Komplexes zum  $\mu^3$ -CO<sub>2</sub>-Typ.  $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO}_2)^{44)}$  und  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Nb}(\text{CO}_2)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)^{45)}$  sind  $\eta^2$ -CO<sub>2</sub>-Komplexe. Von einem  $\mu^2$ -CO<sub>2</sub>-Komplex mit dem Strukturelement **B** wurde ein Reaktionsprodukt durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt<sup>46)</sup>.

Für die Lage der  $\nu(\text{CO}_2)$ -Valenzschwingung bei hoher Frequenz gilt:  $\nu(\eta^2\text{-CO}_2) > \nu(\eta^1\text{-CO}_2) > \nu(\mu^3\text{-CO}_2)$ .  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\mu^3\text{-CO}_2)\text{Re}(\text{CO})_4]_2$  (**15**) weist diese IR-Bande bei nur 1379 cm<sup>-1</sup> auf, bei den  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -CO<sub>2</sub>-Komplexen liegt sie bei 1610–1740 cm<sup>-1</sup>.  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -CO<sub>2</sub>-Komplexe können CO<sub>2</sub> reversibel oder irreversibel binden; in den beiden  $\mu^3$ -CO<sub>2</sub>-Komplexen ist CO<sub>2</sub> irreversibel gebunden.

Der Re—CO<sub>2</sub>-Abstand in **15**<sup>38)</sup> ist mit 220 pm länger als in Re<sub>3</sub>(CO)<sub>14</sub>COOH<sup>47)</sup> mit dem Strukturelement C (213 pm) und als in Rhenium-Carben-Komplexen<sup>47)</sup>, jedoch kürzer als die Re—C-Einfachbindung von (OC)<sub>5</sub>Re—CH<sub>3</sub> (231 pm)<sup>48)</sup> und weist somit auf einen geringen Re=C<<sub>O</sub>>-Doppelbindungsanteil hin.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für die Förderung unserer Arbeiten. Herrn Dipl.-Chem. R. Grenz danken wir für wertvolle Mitarbeit, den Chemischen Werken Hüls, Marl, für die großzügige Überlassung von Chemikalien.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 325. — NMR-Spektren: Varian FT 80 A, Jeol FX 90 Q, Bruker WP 200.

Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium, (OC)<sub>5</sub>ReFBF<sub>3</sub>, wurde durch Umsetzung von (OC)<sub>5</sub>ReCH<sub>3</sub> mit Tetrafluoroborsäure-etherat bzw. mit Ph<sub>3</sub>CBF<sub>4</sub> dargestellt<sup>6,49)</sup>. Mit Ausnahme der Reaktionen in wäßriger Lösung müssen alle Umsetzungen in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt werden. Zur Arbeitstechnik vgl. Lit.<sup>8,49)</sup>.

### Pentacarbonyl(dihydrogensulfid)rhenium-tetrafluoroborat (2)

a) 0.27 g (0.65 mmol) (OC)<sub>5</sub>ReFBF<sub>3</sub> werden in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und unter einer statischen Schwefelwasserstoffatmosphäre (100 ml, 1 bar, 20°C) 1 d gerührt. Der farblose, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nur schwerlösliche Komplex wird abzentrifugiert, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 267 mg (92%).

b) Auch wenn festes (OC)<sub>5</sub>ReFBF<sub>3</sub> 4 Wochen unter einer Schwefelwasserstoffatmosphäre aufbewahrt wird, entsteht **2**. Ausb. quantitativ.

**2** nimmt an Luft rasch Wasser auf und die  $\nu(\text{SH})$ -Bande verschwindet. — IR (Nujol): 2510 m br (vSH); 2172 w, 2100 sh, 2035 s br (vCO); 1055 cm<sup>-1</sup>, s br (vBF<sub>4</sub>).

### $\mu$ -Fluoro-bis(pentacarbonylrhenium)-hexafluorophosphat (3)

a) Zu 390 mg (1.14 mmol) (OC)<sub>5</sub>ReCH<sub>3</sub> und 444 mg (1.14 mmol) Ph<sub>3</sub>CPF<sub>6</sub> werden 8 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben und die orangegelbe Lösung gerührt. Nach 2–3 d wird der hellgelbe Nie-

derschlag abzentrifugiert, mit je 4 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  6–8 mal gründlich gewaschen und der farblose Komplex i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 330 mg (71%). Schmp. ab ca. 120–125 °C unter Zersetzung und Gasentwicklung.

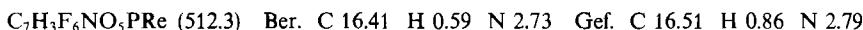
Das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  der Mutterlauge wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand, wie bei der Darstellung von  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ <sup>6,49)</sup> beschrieben, aufgearbeitet. Auch hier wird 1,1,1-Triphenylethan isoliert und spektroskopisch nachgewiesen. Triphenylmethan wird nicht gefunden. **3** löst sich kaum in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . In koordinierenden Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril ist der Komplex nicht stabil.

b) 1.08 g (3.16 mmol)  $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$  werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 0.55 ml (3.2 mmol) Hexafluorophosphorsäure-etherat ( $\text{HPF}_6 \cdot \text{OEt}_2$ ) zugesetzt. Sofort setzt starke Methanentwicklung ein, und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Er wird nach 15–30 min Röhren abzentrifugiert, ca. 8mal mit je 6–8 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.84–1.17 g (65–91%). — IR (Nujol): 2169 w, 2107 m, 2075 s, 2045 m, 2030 m, 1984 vs, 1946 vw, sh (vCO); 860 sh, 851 s, 828  $\text{cm}^{-1}$ , s (vPF<sub>6</sub>). — <sup>31</sup>P-NMR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , ext. 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = -139.2$  (sept),  $J(\text{P}-\text{F}) = 706.8$  Hz (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>).

*Reaktion von 3 mit NaCl:* 170 mg (0.21 mmol) **3** werden mit 15 ml dest. Wasser ca. 40 min gerührt, die Lösung filtriert und das Filtrat mit einer wäßrigen NaCl-Lösung (0.2 g NaCl) versetzt. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, abgenutscht und getrocknet. Er wird als  $(\text{OC})_5\text{ReCl}$  identifiziert. Ausb. 105 mg (70%).

*Pentacarbonylfluororhenium (1a):* 0.59 g (0.72 mmol) **3** werden bei –40 °C in 8 ml Acetonitril (vorgekühlt auf –40 °C) unter Röhren gelöst. Nach ca. 10–20 min beginnt ein farbloser Niederschlag aus der Lösung auszufallen. Es kann vorkommen, daß der Niederschlag bereits ausfällt, bevor **3** sich vollständig gelöst hat und somit dauernd eine Suspension vorliegt. Nach 6–7 h wird das ausgefallene **1a** bei –40 °C abzentrifugiert und zweimal mit je 5 ml Acetonitril (vorgekühlt auf –40 °C) bei –40 °C gewaschen. Der Komplex wird, bis er trocken ist, bei –40 °C, danach bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.21 g (84%). Das farblose **1a** ist im Festzustand zumindest einen Tag bei Raumtemp. an Luft stabil. In Lösung (Dichlormethan, Acetonitril, Aceton) dagegen beginnt sich der Komplex bei Raumtemp. nach wenigen Minuten zu zersetzen. Soll der Komplex für längere Zeit aufbewahrt werden, empfiehlt sich Lagerung unter Schutzgas bei –20 °C. — IR (Nujol): 2156 w, 2087 w, 2060 m, 2023 vs, 1960 s, 1935 s, 1895  $\text{cm}^{-1}$ , vw (vCO); (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , sofort nach dem Lösen vermessen): 2154 vw, 2043 s, 1977 m; 473 m, 460  $\text{cm}^{-1}$ , m (vReF; in Nujol). — MS (EI, 70 eV, 50 °C):  $m/e = 346$  (27, M), 318 (11, M – CO), 290 (56, M – 2 CO), 262 (69, M – 3 CO), 234 (69, M – 4 CO), 206 (92, M – 5 CO) sowie  $m/e$  für  $\text{Re}(\text{CO})_n$  ( $n = 0–5$ ),  $\text{Re}_2\text{F}_2(\text{CO})_n$  ( $n = 0–8$ ),  $\text{Re}_2\text{F}_n$  ( $n = 0, 1$ ). Die Re- bzw.  $\text{Re}_2$ -Fragmente besitzen Isotopenmuster mit der Intensitätsverteilung 38:62 bzw. 14:47:39. Hier wurde nur der intensivste Isotopenpeak angegeben. Die  $\text{Re}_2\text{F}_2(\text{CO})_n$ -Fragmente entstehen durch thermische Dimerisierung im Massenspektrometer.

Die gesammelten Acetonitrillösungen werden bei Raumtemp. auf ca. 1/4 des Volumens eingeengt und mit etwa 30 ml Diethylether versetzt. Der bekannte<sup>50)</sup> farblose Komplex  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{NCCH}_3)]^+\text{PF}_6^-$  wird abzentrifugiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.27–0.32 g (72–86%).



*Allgemeine Vorbemerkung zu den Reaktionen von  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$  mit Anionen in Wasser:* Die meisten der folgenden Reaktionen in Wasser wurden sowohl mit  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$  als auch mit  $(\text{OC})_5\text{ReOHBF}_3$  durchgeführt. Ausbeuten und Reaktionszeiten unterscheiden sich praktisch nicht.  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$  löst sich rasch in Wasser, während  $(\text{OC})_5\text{ReOHBF}_3$  erst nach

15–30 min Röhren in Lösung geht. Bei fast allen Umsetzungen von  $(OC)_5ReFBF_3$  oder  $(OC)_5ReOHBF_3$  in wäßriger Lösung kann auf Schutzgas verzichtet werden.

*Aquapentacarbonylrhenium-tetrafluoroborat,  $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ :* Wenn festes  $(OC)_5ReFBF_3$  etwa 10–30 min der Luft oder einer feuchten Argonatmosphäre ausgesetzt wird, entsteht  $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ . Der Aqua-Komplex ist weder an Luft noch unter trockenem Argon stabil. Er wandelt sich unter HF-Abspaltung im Laufe von 1–7 d in  $(OC)_5ReOHBF_3$  um. Beim Verreiben mit KBr und Pressen einer KBr-Tablette (2 min bei 200 bar) entsteht aus dem Aqua-Komplex  $(OC)_5ReBr$ .

*Pentacarbonyl(trifluorohydroxoborato)rhenium,  $(OC)_5ReOHBF_3$ :* 0.40 g (0.97 mmol) festes  $(OC)_5ReFBF_3$  werden etwa 1 Woche (manchmal ist die Reaktion auch nach 1 d bereits vollständig) offen an Luft liegengelassen oder unter Argon mit gasförmigem Wasser umgesetzt. Wird die Reaktion im geschlossenen Gefäß durchgeführt, so kann die freiwerdende Fluorwasserstoffsäure in der Gasphase nachgewiesen werden.  $(OC)_5ReOHBF_3$  wird i. Hochvak. getrocknet. Ausb. quantitativ. Analyse, IR- und NMR-Daten siehe Lit.<sup>6)</sup>. Schmp. 175–177°C. –  $(OC)_5ReOHBF_3$  löst sich kaum in  $CH_2Cl_2$  oder Ether, sehr gut in Aceton oder Acetonitril. Der Komplex kann aus wenig Aceton mit  $CH_2Cl_2$  umgefällt werden. Er entsteht auch, wenn  $(OC)_5ReFBF_3$  in Wasser gelöst und nach 2–3 h das Wasser i. Vak. abgezogen wird, oder wenn bei der Umsetzung von  $(OC)_5ReCH_3$  und  $Ph_3CBF_4$  Wasser vorhanden ist.

*Potentiometrische Titration von  $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$  mit Natronlauge:* 584 mg (1.41 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  werden in 25 ml  $CO_2$ -freiem dest. Wasser gelöst und mit 0.1 N NaOH titriert. Der pH-Wert wird mit Hilfe eines pH-Meters verfolgt. Ab pH 4–5 beginnt ein farbloser Niederschlag von  $[(OC)_4ReCOOH]_n$  auszufallen, der ab pH 10.5–11 wieder allmählich in Lösung geht. Der pH-Wert bei Halbtitration und damit der  $pK_s$ -Wert von  $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$  beträgt etwa 4.3. Im Äquivalenzpunkt (bei pH 7.5) wurden für 1 mol  $(OC)_5ReFBF_3$  1.03 mol NaOH verbraucht.

*Verhalten von  $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$  in siedendem Wasser:* 140 mg (0.34 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  werden in 20 ml dest. Wasser gelöst, filtriert und 35 h unter Rückfluß erhitzt. Die wäßrige Lösung wird mehrmals mit Diethylether ausgeschüttelt. Die Etherlösung wird über eine Fritte, die 1 cm hoch mit  $Al_2O_3$  (Akt. I) beschickt ist, filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 0.5 ml eingeengt, auf –40°C gekühlt und mit Pentan der bekannte<sup>36)</sup> Komplex  $[(OC)_5ReOH]_4$  bei –40°C gefällt. Er wird abzentrifugiert und 25 h i. Hochvak. getrocknet.

*Pentacarbonylthiocyanatorhenium (1b):* Die filtrierte Lösung von 0.19 g (0.46 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  oder  $(OC)_5ReOHBF_3$  in etwa 10 ml dest. Wasser wird unter Röhren mit 0.30 g (3.1 mmol) KSCN in 10 ml dest. Wasser versetzt. Der nach wenigen Minuten ausfallende farblose Niederschlag wird nach 1/4–1/2 h abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und i. Vak. über Sicapent getrocknet. Ausb. 81 mg (46%; beim vierfachen Ansatz bis 80%). Schmp. 103–104°C (Zers. unter Gasentwicklung). – IR ( $CH_2Cl_2$ ): 2157 w, 2090 vw, 2052 s, 2008 m (vCO); 2127  $cm^{-1}$ , w (vCN). – IR (KBr): 2156 w, 2085 w, sh, 2055 m, sh, 2028 vs, 1998 s (vCO); 2119 w (vCN); 687  $cm^{-1}$  vw (vCS). –  $^{14}N$ -NMR (Aceton,  $CH_3NO_2$  ext. Standard):  $\delta = -133.5$ ;  $\Delta\delta_{1/2} = 330$  Hz (RcSCN).  $\delta = -306$ ;  $\Delta\delta_{1/2} = 50$  Hz (ReNCS).

*Pentacarbonylselenocyanatorhenium (1c):* Die filtrierte Lösung von 0.22 g (0.53 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  in 10 ml dest. Wasser wird unter Röhren mit einer Lösung von 0.15 g (1.0 mmol) KSeCN in ca. 5 ml dest. Wasser versetzt. Nach ca. 2 min wird der farblose bis blaßrosafarbene Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über Sicapent getrocknet. Ausb. 139 mg (61%; beim dreifachen Ansatz bis 77%). Das stabile, bei 60°C i. Hochvak. sublimierbare **1c** ist farblos. Die blaßrosa Farbe stammt wahrscheinlich von

Spuren elementarem, rotem Selen, das mit Säuren aus  $\text{SeCN}^-$  entsteht. Das Filtrat der obigen Reaktion färbt sich deshalb allmählich rot. Schmp. 128–130°C (Zers. unter Gasentwicklung und Rotfärbung). — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2153 w, 2086 vw, 2048 s, 2007 m (vCO); 2131  $\text{cm}^{-1}$ , w (vCN). — IR (KBr): 2151 m, 2080 w, sh, 2045 s, sh, 2023 vs, 2003 s, 1968 w, sh (vCO); 2122  $\text{cm}^{-1}$ , m (vCN). —  $^{14}\text{N}$ -NMR (Aceton;  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ext. Standard):  $\delta = -111$ ;  $\Delta\nu_{1/2} = 360$  Hz (ReSeCN).

**Pentacarbonylnitratorhenium (1d):** Die filtrierte Lösung von 160 mg (0.39 mmol)  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$  in 4 ml dest. Wasser wird mit einer Lösung von 0.20 g (2.0 mmol)  $\text{KNO}_3$  in 1 ml dest. Wasser versetzt. Nach 6 h wird der farblose Komplex abgenutscht, mit dest. Wasser gewaschen und i. Vak. über Sicapent getrocknet. Ausb. 83 mg (55%). **1d** sublimiert i. Hochvak. langsam bei 60–80°C.

Werden statt  $\text{KNO}_3$  die wässrigen Lösungen von  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$  oder  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KOCN}$  verwendet, so entstehen die ebenfalls bekannten farblosen Komplexe  $(\text{OC})_5\text{ReX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCO}^{22})$ . Ungefähr Reaktionszeiten und Ausbeuten:  $X = \text{Cl}$  (1 h, 82%),  $\text{Br}$  (1 h, 95%),  $\text{I}$  (30 min, 95%),  $\text{NCO}$  (8 h, 12%). Bei der Darstellung des Isocyanato-Komplexes  $(\text{OC})_5\text{ReNCO}$  darf die  $\text{KOCN}$ -Lösung nicht so konzentriert sein, daß sie basisch reagiert. Es entsteht sonst  $[(\text{OC})_4\text{ReCOOH}]_n$ .

**Pentacarbonylnitro- und -nitritorhenium,  $(\text{OC})_5\text{ReNO}_2$ ,  $(\text{OC})_5\text{ReONO}$  (1e):** 225 mg (0.545 mmol)  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$  werden in 10 ml dest. Wasser gelöst, filtriert und zum Filtrat eine Lösung von 0.20 g (2.9 mmol)  $\text{NaNO}_2$  in 10 ml dest. Wasser unter Rühren zugegeben. Der ausfallende, schwach blaßgelbe Komplex wird nach 1/4–1/2 h abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und i. Vak. über Sicapent ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) getrocknet. Ausb. 166 mg (82%). Das luftstabile **1e** kann i. Hochvak. bei 50–60°C sublimiert werden und ist danach farblos. Schmp. 105–107°C (Zers. unter Gasentwicklung und Orangefärbung).

Wird in der obigen Umsetzung statt  $\text{NaNO}_2$  der Komplex  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  verwendet (Molverhältnis  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3/\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \approx 1/1$ ), so entsteht dasselbe Isomerengemisch von **1e** wie mit  $\text{NaNO}_2$ . — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2153 w, 2080 w, sh, 2045 s, 2015 vw, 1995 m (vCO); 1377 m, 1323 m (vNO,  $\text{ReNO}_2$ ); 1435 s, 1045  $\text{cm}^{-1}$ , s (vNO,  $\text{ReONO}$ ). — IR (KBr): 1376 s, 1328 s (vNO,  $\text{ReNO}_2$ ); 1440 w, sh, 1427 s, 1074  $\text{cm}^{-1}$ , s (vNO,  $\text{ReONO}$ ).

**Isomerisierung  $(\text{OC})_5\text{ReNO}_2 \rightleftharpoons (\text{OC})_5\text{ReONO}$ :** Das feste Nitro-/Nitrito-Gemisch wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CD}_3\text{CN}$  gelöst, danach werden sofort und weiter im 3–4-Minuten-Abstand IR-Spektren von 1600–900  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Wegen Lösungsmittelabsorption kann in  $\text{CD}_3\text{CN}$  die Bande bei etwa 1050  $\text{cm}^{-1}$  nicht beobachtet werden. In Lösung wandelt sich ein Teil der Nitro- in die Nitrito-Verbindung um, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Nach ca. 1/2–1 h werden die Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der zurückbleibende Feststoff besitzt dasselbe Isomerenzählerverhältnis wie der ursprüngliche Feststoff, und in Lösung kann wiederum die Isomerisierung eines Teils der Nitro- in die Nitrito-Form beobachtet werden.

**Pentacarbonylformiatorhenium (1f):** 0.40 g (0.97 mmol)  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$  werden in ca. 10 ml dest. Wasser gelöst und filtriert. Dem Filtrat wird eine zuvor hergestellte Mischung (pH etwa 3–4) aus 0.30 ml konz. Ameisensäure und 4 ml 1 N  $\text{NaOH}$  zugegeben. Es wird 1–2 d gerührt. Der farblose Komplex wird abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und i. Vak. über Sicapent getrocknet. Ausb. 136 mg (38%). Schmp. 106–108°C. — IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2154 w, 2085 w, 2043 s, 1985 m, 1620  $\text{cm}^{-1}$ , m (vCO). — IR (KBr): 1620 s, 1292  $\text{cm}^{-1}$ , s (vCO). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , int. TMS):  $\delta = 7.72^{(5)}$ .

Die Kristallisation des luftstabilen Formiat-Komplexes kann manchmal verzögert sein, vor allem wenn statt der Ameisensäure/Natriumformiat-Lösung nur verd. Ameisensäure verwendet und nicht gerührt wird.  $(\text{OC})_5\text{ReOCHO}$  fällt dann in grobkristallinen Nadelbüscheln an.

Tab. 1. Analytische Daten von 1–15

	Summenformel	Molmasse Ber. (Gef. <sup>a)</sup> )	Analysen C H		Andere Elemente		
1a	C <sub>5</sub> FO <sub>5</sub> Re	345.2	Ber. Gef.	17.39 17.41	—		
1b	C <sub>6</sub> NO <sub>5</sub> ReS	384.3 (373) in CHCl <sub>3</sub>	Ber. Gef.	18.75 18.93	3.64 (N) 8.34 (S) 3.62 (N) 8.24 (S)		
1c	C <sub>6</sub> NO <sub>5</sub> ReSe	431.2 (427; 437)	Ber. Gef.	16.71 16.55	3.25 (N) — 3.23 (N) —		
1d	C <sub>5</sub> NO <sub>8</sub> Re	388.3	Ber. Gef.	15.47 15.70	3.61 (N) — 3.67 (N) —		
1e	C <sub>5</sub> NO <sub>7</sub> Re	372.3 (376)	Ber. Gef.	16.13 16.43	3.76 (N) — 3.70 (N) —		
1f	C <sub>6</sub> HO <sub>7</sub> Re	371.3 (397)	Ber. Gef.	19.41 19.73	0.27 0.19		
1g	C <sub>11</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>7</sub> ReS	480.4 (498)	Ber. Gef.	27.50 27.56	0.84 1.00	2.92 (N) 6.67 (S) 2.93 (N) 7.05 (S)	
1h	C <sub>6</sub> NO <sub>5</sub> Re	352.3 (407)	Ber. Gef.	20.46 20.61	— —	3.98 (N) — 3.95 (N) —	
2	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> O <sub>5</sub> ReS	447.1	Ber. Gef.	13.43 13.27	0.45 0.56	— —	7.17 (S) 6.95 (S)
3	C <sub>10</sub> F <sub>7</sub> O <sub>10</sub> PR <sub>2</sub>	816.5	Ber. Gef.	14.71 14.58	— —	19.60 (O) 20.2 (O)	3.79 (P) 4.0 (P) <sup>b)</sup>
4	C <sub>12</sub> O <sub>14</sub> Re <sub>2</sub>	740.5	Ber. Gef.	19.46 19.50	— —	—	—
5	C <sub>14</sub> O <sub>14</sub> Re <sub>2</sub>	764.6	Ber. Gef.	21.99 22.11	— —	29.30 (O) 30.1 (O)	— —
6	C <sub>14</sub> O <sub>10</sub> Re <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	828.8 (861)	Ber. Gef.	20.29 20.64	— —	15.47 (S) 15.35 (S)	— —
7	C <sub>7</sub> AuN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Re	575.3 (559)	Ber. Gef.	14.62 15.03 14.82	— — —	4.87 (N) 5.05 (N)	— —
8	C <sub>12</sub> AuBF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Re <sub>2</sub>	988.3	Ber. Gef.	14.58 14.90	— —	2.83 (N) 2.85 (N)	— —
9	C <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> PtRe <sub>2</sub>	951.7 (1065)	Ber. Gef.	17.67 17.66	— —	5.89 (N) 5.92 (N)	— —
10	C <sub>24</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>20</sub> PtRe <sub>4</sub>	1777.8	Ber. Gef.	16.21 16.42	— —	3.15 (N) 3.34 (N)	— —
11	C <sub>11</sub> BF <sub>4</sub> NO <sub>10</sub> Re <sub>2</sub>	765.3	Ber. Gef.	17.26 17.44	— —	1.83 (N) 2.13 (N)	— —
12	C <sub>11</sub> HBF <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Re <sub>2</sub>	784.3	Ber. Gef.	16.84 16.95	0.13 0.23	—	—
13	C <sub>21</sub> CrN <sub>6</sub> O <sub>15</sub> Re <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	1379.2	Ber. Gef.	18.29 18.54	— —	6.09 (N) 13.95 (S) 6.15 (N) 13.89 (S) <sup>c)</sup>	— —
14a	C <sub>5</sub> HO <sub>6</sub> Re	343.3	Ber. Gef.	17.50 17.73 17.33	0.29 0.32 —	27.96 (O) 54.25 (Re) 27.3 (O) 52.5 (Re)	— —
15	C <sub>20</sub> O <sub>22</sub> Re <sub>4</sub>	1337.0	Ber. Gef.	17.97 18.15	— 0.14	—	—

<sup>a)</sup> Osmometrisch in Aceton. — <sup>b)</sup> F ber. 16.29, gef. 16.2; Re ber. 45.61, gef. 43.9. — <sup>c)</sup> Cr ber. 3.77, gef. 3.8.

**Pentacarbonyl(4-nitrothiophenolato)rhenium (1g):** Die Darstellung und Reinigung von 1g erfolgt am besten unter sauerstofffreiem Schutzgas. 0.4 g 4-Nitrothiophenol werden in 200 ml stickstoffgesättigtem dest. Wasser suspendiert und mehrere Stunden gerührt. Die Suspension wird abgefritten und das gelborange Filtrat mit einer filtrierten, stickstoffgesättigten Lösung von 0.21 g (0.51 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  in 10 ml dest. Wasser versetzt. Es wird ca. 12 h gerührt und der gelbe bis orangegelbe, flockige Niederschlag abgefritten. Er wird mit dest. Wasser gewaschen und i. Vak. über Sicapent getrocknet. Ausb. 132 mg (54%).

50 mg des Komplexes werden in ca. 1.5 ml stickstoffgesättigtem  $CH_2Cl_2$  gelöst und mitteldruckchromatographisch mit stickstoffgesättigtem  $CH_2Cl_2$  als Elutionsmittel gereinigt (Lobar-Fertigsäule mit  $SiO_2$  als stationäre Phase, Korngröße 40–63  $\mu m$ , Flußrate  $\approx 100$  ml/h). Die erste Fraktion besteht aus geringen Mengen des blaßgelben Bis(4-nitrophenyl)-disulfids (Schmp. 181–182°C, Lit. 182–183°C). Ein kleiner Vorlauf der unmittelbar folgenden orangefarbenen Hauptfraktion wird getrennt aufgefangen, da er noch etwas Disulfid enthalten kann. Die auf der Säule orangefarbene Hauptfraktion verläßt die Säule mit gelber Farbe. Die Lösung wird i. Vak. auf ca. 1/2 ml  $CH_2Cl_2$  eingeengt und die Suspension zur vollständigen Fällung mit einigen ml Pentan versetzt. Der gelbe Niederschlag von 1g wird abzentrifugiert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 40 mg.

Die dritte, nur langsam wandernde, gelbbraune Fraktion wurde nicht aufgeklärt.

Beim Erhitzen zersetzt sich 1g allmählich ohne zu schmelzen. In Lösung, vor allem an Luft, entstehen ein Gemisch farbiger Verbindungen, wie Dünnschichtchromatogramme zeigen. 1g löst sich gut in Aceton,  $CH_2Cl_2$ , schlechter in Diethylether. — IR (Aceton): 2148 w, 2080 vw, sh, 2038 s, 1997  $cm^{-1}$ , m (vCO). — IR (KBr): 2146 w, 2079 vw, 2045 s, sh, 2025 vs, 2004 vw, 1978 vs, 1937 vw (vCO); 1507 s, 1337  $cm^{-1}$ , s (vNO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (bei 90 MHz in [D<sub>6</sub>]Aceton, int. TMS):  $\delta = 8.10, 8.07, 8.04, 7.99, 7.96, 7.94, 7.73, 7.71, 7.68, 7.63, 7.61, 7.58$  (AA'BB'-Spinsystem).

**$\mu$ -Oxalato(*O,O'*)-bis(pentacarbonylrhenium) (4):** Die filtrierte Lösung von 380 mg (0.92 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  in 4–5 ml dest. Wasser wird mit einer Lösung von 58 mg (0.46 mmol) Oxalsäure-dihydrat in 2 ml dest. Wasser versetzt und 1–2 d gerührt. Der farblose, luftstabile Niederschlag wird abgenutscht, mit dest. Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 221 mg (65%). Schmp. 249–250°C (Zers. unter Gasentwicklung und Gelborangefärbung). 4 ist unlöslich bis sehr schwerlöslich in Lösungsmitteln wie Pentan,  $CH_3OH$ , Aceton,  $CH_2Cl_2$ , THF,  $CH_3CN$  oder DMSO. Im Massenspektrum (EI, 70 eV, 70–200°C) sind keine Re- oder Re<sub>2</sub>-haltigen Fragmente zu beobachten. — IR ( $CH_3CN$ ): 2152 vw, 2047 m, 1987  $cm^{-1}$ , w (vCO). — IR (KBr): 2152 w, 2083 m, 2054 s, 2016 s, 1977 s, 1966 s, 1932 vw (vCO); 1643 s, 1276  $cm^{-1}$ , s (vC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

**$\mu$ -Quadratato-bis(pentacarbonylrhenium) (5):** 249 mg (0.603 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  werden in 2 ml dest. Wasser gelöst, filtriert und mit 1–2 ml dest. Wasser nachgewaschen. Das gesamte Filtrat wird mit einer Lösung von 35 mg (0.31 mmol) Quadratsäure in 3 ml dest. Wasser versetzt und 2–3 d gerührt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 105 mg (46%). Beim Erhitzen zersetzt sich 5 allmählich ohne zu schmelzen. 5 löst sich nur wenig in den üblichen Lösungsmitteln, aber deutlich besser als 4. 5 kann aus Acetonitril/Diethylether umgefällt werden. Im Massenspektrum (EI, 70 eV) kann bei 100–110°C starke CO-Abspaltung beobachtet werden, Re-haltige Bruchstücke treten nicht auf. — IR ( $CHCl_3$ ): 2156 w, 2092 w, 2052 s, 1989  $cm^{-1}$ , m (vCO). — IR (Nujol): 1787 w, 1668 s, 1545 sh, 1527 vs, 1434 vs (vCO bzw. vC=C—C=O); 1080 w, 1040 w, 723 w, 660  $cm^{-1}$ , w.

**$\mu$ -Tetrathioquadratato-bis(pentacarbonylrhenium) (6):** Die Darstellung und chromatographische Reinigung erfolgt am besten unter sauerstofffreiem Schutzgas. 0.48 g (1.16 mmol)

$(OC)_5ReFBF_3$  werden in 15 ml dest. Wasser gelöst, filtriert und zu einer tiefgelben, ebenfalls filtrierten Lösung von 0.16 g (0.59 mmol) Kalium-tetrathioquadrat-Monohydrat,  $K_2C_4S_4 \cdot H_2O^{52}$ , in 15 ml dest. Wasser getropft. Nach 1–2 h Rühren wird der feinteilige orangefarbene Niederschlag abzentrifugiert, mehrmals mit dest. Wasser aufgerührt und wieder abzentrifugiert und getrocknet. Ausb. 440 mg (92%).

140 mg **6** werden mitteldruckchromatographisch mit stickstoffgesättigtem  $CH_2Cl_2$ /Hexan (2:1) als Elutionsmittel und  $SiO_2$  als stationärer Phase (Lobar-Fertigsäule, Größe B, Korngröße 40–63 µm, Merck) gereinigt. Die erste Fraktion ist rot und besteht aus einem  $C_4S_4$ -haltigen Tetracarbonyl, vermutlich  $(OC)_4ReC_4S_4Re(CO)_4$  (Ausb. 0–3 mg;  $\nu(CO)$  in KBr: 2108 m, 2025 s, 1994 s, 1944 s, 1920  $cm^{-1}$ , vw). Auf eine zweite orangefarbene Zone, die getrennt aufgefangen wird, folgt unmittelbar die tiefrote Hauptfraktion. Diese wird i. Wasserstrahlpumpenvak. weitgehend eingeengt, wobei orangefarbenes **6** ausfällt, das von der nahezu farblosen Hexanphase abzentrifugiert, mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 100–120 mg. Die nur sehr langsam wandernde, ebenfalls tiefrote vierte Zone enthält nur geringe Mengen einer nicht aufgeklärten Verbindung, die mit Aceton oder Methanol eluiert werden kann.

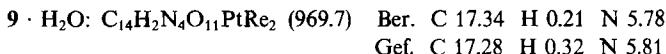
**6** ist im festen Zustand zumindest über mehrere Tage luftstabil und löst sich gut in den meisten Lösungsmitteln außer in sehr unpolaren Solventien wie Pentan. Konzentrierte Lösungen sind tiefrot, verdünnte gelb. Beim Erhitzen zersetzt sich der Komplex unter allmählicher Farbvertiefung ohne (bis 340°C) zu schmelzen. Festes **6** färbt sich nach einigen Monaten langsam tiefrot und ist in Lösung nur begrenzt stabil. – IR ( $CCl_4$ ): 2147 w, 2087 w, 2047 s, 2001  $cm^{-1}$ , m ( $\nu CO$ ). – IR (KBr): 2151 w, 2104 vw, 2094 w, sh, 2090 w, 2060 m, sh, 2050 s, 2036 s, 2018 s, 1977 s, 1941 vw ( $\nu CO$ ); 1255 s, 1243 s, 1231 s, 1151 s–m ( $\nu C=C-C=S$ ); 731 w, 769  $cm^{-1}$ , w.

*Pentacarbonyl- $\mu$ -cyano-[cyanogold(I)]rhenium(I) (7):* Eine filtrierte Lösung von 0.22 g (0.53 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  in 10 ml dest. Wasser wird mit einer Lösung von 0.15 g (0.52 mmol)  $KAu(CN)_2$  in 5 ml dest. Wasser versetzt und 1 d lang unter Lichtausschluß gerührt. Der blaßgelbe Niederschlag wird abgenutscht, mit dest. Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Er wird in 10 ml absol., schutzgasgesättigtem  $CH_2Cl_2$  gelöst und von geringen Mengen eines gelben Rückstands abzentrifugiert. Zu der klaren, farblosen  $CH_2Cl_2$ -Lösung werden etwa 30 ml absol. Pentan unter Röhren zugetropft. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert und unter Lichtausschluß i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 213 mg (70%). Beim Erhitzen zersetzt sich **7** ohne zu schmelzen. **7** ist im wesentlichen licht- und luftstabil. Erst nach einigen Wochen an Licht färbt sich der farblose Komplex blaßgelb bis blaßviolett. – IR ( $CHCl_3$ ): 2166 w, 2102 w, 2062 s, 2023 m ( $\nu CO$ ); 2194 w, 2156  $cm^{-1}$ , w ( $\nu CN$ ).

*Di- $\mu$ -cyano-[gold(I)]bis[pentacarbonylrhenium(I)]-tetrafluoroborat (8):* Ein Gemisch aus 84 mg (0.203 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  und 111 mg (0.193 mmol) **7** wird mit 10 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt und unter Lichtausschluß 1 h gerührt. Von geringen Trübungen wird abzentrifugiert und zur farblosen  $CH_2Cl_2$ -Lösung etwa 20 ml Diethylether getropft. Der ausgefallene, voluminöse Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und 20 h i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 172–181 mg (90–95%). Die Verbindung färbt sich ab ca. 130°C violett und bleibt bis über 320°C fest. Das farblose **8** löst sich in  $CH_2Cl_2$ , Aceton oder Wasser. Der Komplex ist über einige Tage luftstabil und färbt sich an Licht nach einigen Wochen blaßrosa bis blaßviolett. – IR ( $CH_2Cl_2$ ): 2192 w ( $\nu CN$ ); 2166 w, 2105 vw, 2062 s, 2026  $cm^{-1}$ , m ( $\nu CO$ ).

*cis-Di- $\mu$ -cyano-[dicyanoplatin(II)]bis[pentacarbonylrhenium(I)] (9):* 243 mg (0.588 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  werden in 3 ml dest. Wasser gelöst, filtriert und viermal mit je 1 ml dest. Wasser nachgewaschen. Das gesamte Filtrat wird mit einer farblosen Lösung von

111 mg (0.294 mmol) des gelben  $K_2Pt(CN)_4$  in 1 ml dest. Wasser versetzt. Nach ca. 4–6 h Röhren wird der farblose Niederschlag abgenutscht, mit dest. Wasser gewaschen und i. Hochvak. über Sicapent getrocknet. Der so erhaltene farblose Komplex enthält noch Kristallwasser und hat die Zusammensetzung  $9 \cdot H_2O$ . Bis auf die recht scharfen  $\nu(OH)$ -Banden bei 3575 m, 3525 m, 3490 m, 3450 m und die  $\delta(HOH)$ -Bande bei 1630  $cm^{-1}$ , w (in Nujol) hat er in Lösung die selben spektroskopischen Eigenschaften wie das wasserfreie **9**. Ausb. 195–224 mg (70–80%).



Die folgenden Operationen werden unter Schutzgas mit absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt.

154 mg  $9 \cdot H_2O$  werden in 5 ml Aceton gelöst und filtriert. Zum farblosen Filtrat werden ca. 20–30 ml Diethylether getropft. Der flockige, farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Diethylether gewaschen und i. Hochvak. 20–25 h getrocknet. Hierbei färbt sich der Komplex blaßgelbgrün. Ausb. an **9**: 140 mg (93%). Beim Erhitzen zersetzt sich der Komplex allmählich ohne (bis 350°C) zu schmelzen. – IR ( $CHCl_3$ ): 2165 w, 2102 w, 2062 s, 2050 w, sh, 2015 m (vCO); 2199 vw, 2181 w, 2151 w, 2140  $cm^{-1}$ , vw, sh (vCN).

*Tetra- $\mu$ -cyano- $\{\text{platin(II)}\}\text{tetrakis}\{\text{pentacarbonylrhenium(I)}\}\text{-bis(tetrafluoroborat)}$*  (**10**): 55 mg (0.133 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  und 59 mg (0.062 mmol) des blaßgelbgrünen **9** werden in 10 ml  $CH_2Cl_2$  suspendiert. Die Suspension wird 1–2 d gerührt, abzentrifugiert und der Komplex mit ca. 15 ml  $CH_2Cl_2$  gewaschen. Das farblose **10** wird i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 96 mg (81%). Der Komplex zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. **10** ist zumindest einige Tage im Festzustand an Luft stabil, löst sich nur sehr wenig in  $CH_2Cl_2$ , besser in Aceton. – IR ( $CH_2Cl_2$ ): 2166 w, 2107 w, 2063 s, 2018 m (vCO); 2192  $cm^{-1}$ , w (vCN).

*Pentacarbonylcyanorhenium(I)* (**1h**): Die filtrierten Lösungen von 110 mg (0.27 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  in 4 ml dest. Wasser und 70 mg (0.29 mmol)  $K_2[Ni(CN)_4]$  in 2 ml dest. Wasser werden vereinigt und 3–4 h gerührt. Die entstehende Suspension riecht nach HCN. Der blaßblaugrüne Niederschlag wird abgenutscht, mit dest. Wasser gewaschen und über Sicapent getrocknet. Er wird mit insgesamt etwa 50 ml Aceton bei Raumtemp. gerührt und vom unlöslichen blaßblauen  $Ni(CN)_2 \cdot xH_2O$  abfiltriert. Die Filtration muß u. U. wiederholt werden. Das klare, farblose Filtrat wird i. Wasserstrahlpumpenvak. bis auf ca. 1 ml eingeengt, der ausgefallene, farblose Niederschlag abzentrifugiert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 66 mg (70%). Schmp. 188–194°C (unter Zers. und Gasentwicklung). Bei höheren Temperaturen wird die Schmelze wieder fest. **1h** löst sich nur wenig, selbst in polaren Lösungsmitteln wie  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$  oder Aceton. – IR ( $CHCl_3$ ): 2163 vw, 2087 vw, sh, 2051 s, 2026 m (vCO); 2135  $cm^{-1}$ , w (vCN). Setzt man  $(OC)_5ReFBF_3$  und  $K_2[Ni(CN)_4]$  im Molverhältnis 2:1 in Wasser um, so entsteht ebenfalls **1h** und kein  $CN^-$ -verbrückter Komplex.

*Versuche zur Darstellung von  $(OC)_5Re-N \equiv C$ :* 90 mg (0.091 mmol) **8** werden in 15 ml dest. Wasser gelöst und filtriert. Das farblose Filtrat wird zu einer wäßrigen Lösung von 0.30 g (1.2 mmol)  $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$  oder (in einem zweiten Ansatz) 0.10 g (1.5 mmol) KCN getropft. Nach 3–4 h Röhren wird der farblose Niederschlag abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über Sicapent getrocknet. Ausb. an  $(OC)_5ReCN$  45–55 mg (70–85%).



*$\mu$ -Cyano-bis(pentacarbonylrhenium)-tetrafluoroborat* (**11**): 51 mg (0.145 mmol) **1h** werden in 25 ml  $CH_2Cl_2$  gerührt, wobei sich ein großer Teil löst. Nach Zugabe von 58 mg (0.140

$(OC)_5ReFBF_3$  wird die Suspension 1–2 d gerührt und abzentrifugiert. Der Niederschlag wird gut mit  $CH_2Cl_2$  gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 100 mg (93%). **11** ist nahezu unlöslich in  $CH_2Cl_2$ , löslich aber z. B. in Aceton. — IR (Aceton): 2151 w, 2100 vw, sh, 2060 s, 2020 m (vCO);  $2190\text{ cm}^{-1}$ , vw (vCN).

*μ-Formiato-bis(pentacarbonylrhenium)-tetrafluoroborat (12)*: 82 mg (0.20 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  werden mit einer Lösung von 79 mg (0.21 mmol) **1f** in 15 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt und die Suspension ca. 3 h gerührt. Das in  $CH_2Cl_2$  nur sehr schwerlösliche  $(OC)_5ReFBF_3$  reagiert zum löslichen **12**. Die klare, farblose Lösung wird i. Vak. auf wenige ml eingeengt und die jetzt vorliegende Suspension zur vollständigeren Fällung mit etwa 15 ml Diethylether versetzt. Das farblose **12** wird abzentrifugiert, mit Diethylether gewaschen und i. Hochvak. 20 h getrocknet. Ausb. 138 mg (88%). **12** schmilzt bei  $125-135^\circ\text{C}$  unter Zersetzung und wird bei höheren Temperaturen wieder fest und langsam dunkel. Im Festzustand ist **12** zumindest einige Tage auch an Luft stabil. Von Nucleophilen wie  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$  oder  $Cl^-$  wird **12** in Lösung unter Freisetzung von **1f** gespalten. — IR ( $CH_2Cl_2$ ): 2162 w, 2101 w, 2060 s, 2002 m (vCO, AgCl-Küvette); (Nujol): 1598 s, 1358 m (vCO);  $1050\text{ cm}^{-1}$ , s (vBF<sub>4</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR ( $CD_2Cl_2$ , int. TMS):  $\delta = 7.85$ .

*fac-Tri(μ-isothiocyanato-S:N)-[tris(isothiocyanato-N)chrom(III)]tris/pentacarbonylrhenium(I)J (13)*: Zu einer filtrierten Lösung von 215 mg (0.521 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  in 5 ml dest. Wasser wird eine tiefrotviolette Lösung von 102 mg (0.173 mmol)  $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4 H_2O$  in 3 ml dest. Wasser getropft. Nach ca. 1/4 h wird der grauviolette Niederschlag abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb.  $169-205\text{ mg}$  (71–86%). **13** färbt sich ab ca.  $85-90^\circ\text{C}$  dunkel und bleibt bis über  $350^\circ\text{C}$  fest.

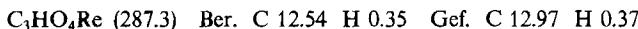
Auch wenn  $(OC)_5ReFBF_3$  und  $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4 H_2O$  im Molverhältnis 1:1 eingesetzt werden, entsteht der gleiche Komplex wie beim Molverhältnis 3:1. Die Ausbeute (bezogen auf Re) liegt aber deutlich niedriger.

Die osmometrisch in Aceton bestimmte Molmasse liegt kurz nach dem Lösen bei 1117. Sie nimmt mit dem Alter der Lösung ab und liegt nach ca. 1/4 h bei 928, nach ca. 1/2 h bei 847. Die anfangs violette Acetonlösung färbt sich langsam grün. — IR ( $CHCl_3$ ): 2174 m, 2153 m, 2098 w, 2070 m, sh, 2055 vs,  $2018\text{ cm}^{-1}$ , s (vCO, vCN).

*Tetracarbonyl(hydroxycarbonyl)rhenium(I) (14a)*: 0.85 g (2.06 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  werden in 15 ml dest. Wasser gelöst, filtriert und zum Filtrat 2.15 ml 1 N NaOH unter Röhren zugetropft. Nach wenigen min Röhren wird der farblose Niederschlag abgenutscht und mit dest. Wasser gut gewaschen. Er wird über Sicapent ( $P_4O_{10}$ ) im statischen Vakuum 2 d und danach im dynamischen Hochvakuum 15–20 h getrocknet. **14a** wird unter Lichtausschluß aufbewahrt. Am Licht färbt es sich langsam blaßgelb. Die spektroskopischen Eigenschaften ändern sich dabei nicht. Ausb. 643–692 mg (91–98%). Schmp.: ab ca.  $310^\circ\text{C}$  allmählich Braunfärbung, bei  $350^\circ\text{C}$  schwarzbraun und immer noch fest. — IR (Nujol/Hostaflon): 3270 m, br, 2900–2850 m, br (vOH); 2145 m, 2098 m, 2072 m, 2035 sh, 2022 vs, 1995 vs, 1983 vs, 1965 vs, 1905 vs, 1870 vw, sh (vCO); 1458 s, 1180 s, 1165  $\text{cm}^{-1}$ , sh (vCO<sub>2</sub>). — IR (in Aceton, sofort nach dem Lösen vermessen): 2145 w, 2091 m/w, 2038 vs, 1980 s, 1933 m, 1892  $\text{cm}^{-1}$  vw (vCO).

*Thermolyse von 14a*: 140 mg festes **14a** werden im statischen Vakuum 15 h auf  $130-140^\circ\text{C}$  erhitzt. In der Gasphase kann CO IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. An den kalten Stellen des Schlenkrohres sublimieren einige Kristalle von  $Re_2(CO)_{10}$  (Ausb. 0–4 mg). Der farblose Rückstand ist das bekannte  $[(OC)_5ReOH]_4$ <sup>36</sup> (Rohausb. 95–99%). Dieses wird in 10 ml Diethylether gelöst und über eine Fritte filtriert, die 1 cm hoch mit  $Al_2O_3$  (sauer, Akt. I, Fa. Woelm) gefüllt ist. Mit Ether wird nachgewaschen und das Filtrat auf ca. 1 ml

eingeengt. Nach Versetzen mit etwa 5 ml Pentan wird die Lösung auf  $-40^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, der farblose Niederschlag bei  $-40^{\circ}\text{C}$  abzentrifugiert, mit Pentan gewaschen und bei  $40-50^{\circ}\text{C}$  20 h i. Hochvak. getrocknet.



Auch beim eintägigen Rückflußkochen von **14a** in Wasser, Extraktion der Lösung mit Diethylether und weiterer Aufarbeitung, wie oben beschrieben, entsteht das Tricarbonyl  $[(\text{OC})_3\text{ReOH}]_4$ .

*Reaktion von **14a** mit Säuren und Basen:*  $[(\text{OC})_4\text{ReCOOH}]_n$  löst sich bei Raumtemp. nicht in Wasser, wohl aber in verd. Natronlauge. Aus frischen Lösungen kann durch Neutralisieren mit verd. Schwefelsäure der ursprüngliche Komplex wieder gefällt werden. **14a** löst sich auch in verd. Schwefelsäure. Wie das chemische Verhalten der Lösung gegenüber Nucleophilen (z. B.  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ) zeigt, liegt in saurer Lösung das Ion  $[(\text{OC})_3\text{Re}(\text{OH}_2)]^+$  vor. Wird eine Suspension von **14a** in halbkonzentrierter Salzsäure 2 h gerührt, so kann mit 82% Ausb.  $(\text{OC})_5\text{ReCl}$  nach Abnutschen und Waschen mit Wasser isoliert werden.

$[(\text{OC})_4\text{ReCOOD}]_n$  (**14b**): Zu der abzentrifugierten Lösung von 155 mg (0.375 mmol)  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$  in 2,5 ml  $\text{D}_2\text{O}$  wird eine NaOD-Lösung (aus 8 mg Natrium und 2 ml  $\text{D}_2\text{O}$ ) getropft. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, mehrmals mit kleinen Portionen  $\text{D}_2\text{O}$  gewaschen und i. Hochvak. 20 h getrocknet.

15stdg. Röhren einer Suspension von **14a** in  $\text{D}_2\text{O}$  erbrachte zumindest keinen vollständigen H/D-Austausch. Bei der Thermolyse (17 h,  $160^{\circ}\text{C}$ ) von **14b** entsteht neben  $[(\text{OC})_3\text{ReOH}]_4$  die deuterierte Verbindung  $[(\text{OC})_3\text{ReOD}]_4$ . — IR (Nujol): 2620 s, 2630  $\text{cm}^{-1}$ , s (vOD).

*Bis( $\mu_3$ -Kohlendioxid-C,O,O')-bis(pentacarbonylrhenium)bis(tetracarbonylrhenium)* (**15**): 0,63 g **14a** werden in 40 ml Aceton gelöst und die gelbliche Lösung, falls erforderlich, rasch filtriert. Wenige min nach Ansetzen der Lösung beginnt ein Niederschlag auszufallen. Nach ca. 30–40 min Röhren wird die Suspension i. Vak. auf etwa 4 ml eingeengt. Der farblose Niederschlag wird abgefiltert oder abzentrifugiert, zweimal mit je 2 ml Aceton gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 350 mg (56%). Schmp.: ab ca.  $120-130^{\circ}\text{C}$  hellgelb, dann allmähliche Farbvertiefung der immer noch festen Substanz, bei  $175^{\circ}\text{C}$  entsteht eine tiefrote Schmelze (Zers.). Das luftstabile **15** löst sich in THF, nur mäßig in Aceton und Dichlormethan und zunehmend weniger in Chloroform,  $\text{CCl}_4$  und ist unlöslich in Cyclohexan. — IR (KBr): 2147 m, 2088 m, 2084 sh, 2054 s, 2033 s, 1987 s, 1968 s, 1921 s, 1898 w (vCO); 1379 s, 1294 m, 1259  $\text{cm}^{-1}$ , w (vCO<sub>2</sub>). — IR (THF): 2148 m, 2088 m, 2039 vs, 1992 sh, 1983 s, 1965 sh, 1936 s, 1900 vw, sh, 1891  $\text{cm}^{-1}$ , w (vCO). — MS (EI, 70 eV,  $140^{\circ}\text{C}$ ): *m/e* für die Ionen  $\text{Re}_2(\text{CO})_n\text{O}$  ( $n = 0-10$ );  $\text{Re}_2(\text{CO})_n$  ( $n = 0-10$ );  $\text{Re}(\text{CO})_n\text{O}$  ( $n = 3,6$ ) und  $\text{Re}(\text{CO})_n$  ( $n = 0-6$ ).

Die Aceton-Mutterlauge enthält neben etwas **15** mindestens zwei weitere, sehr gut acetonlösliche Verbindungen. Wie die IR-Daten und die Dünnschichtchromatographie (auf  $\text{SiO}_2$  mit Aceton/Hexan-Mischungen und einer  $[(\text{OC})_3\text{ReOH}]_4$ -Vergleichsprüfung) zeigen, handelt es sich bei der einen Verbindung um  $[(\text{OC})_3\text{ReOH}]_4$ . Die zweite Verbindung tritt nur in geringen Mengen auf und konnte nicht völlig frei von  $[(\text{OC})_3\text{ReOH}]_4$  erhalten werden. Die IR-Banden bei 1362 s, 1305 m, 1267  $\text{cm}^{-1}$ , w zeigen, daß bei ihr eine CO<sub>2</sub>-verbrückte Struktur, ähnlich wie in **15**, vorliegen muß.

Für die Röntgenstrukturanalyse<sup>38,53</sup> geeignete Kristalle von **15** wurden aus der Aceton-Lösung bei 0 bis  $-5^{\circ}\text{C}$  erhalten.

*Thermolyse von **15**:* 106 mg (0,079 mmol) **15** werden im Festzustand 3–4 h auf  $130^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die Substanz färbt sich langsam orangegelb. An den kälteren Stellen des Schlen-

rohres sublimieren einige Kristalle  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  (wenig mg). In der Gasphase kann CO IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Nach etwa 10 h Thermolyse bei  $130 - 140^\circ\text{C}$  ist ein Tricarbonyl entstanden. Aus dem Massenverlust folgt, daß etwa 5 mol CO pro mol 15 freigesetzt werden.

*Reduktion von 15:* 205 mg (0.153 mmol) 15 werden in 15 ml THF suspendiert und bei  $0^\circ\text{C}$  einige h mit 0.3 ml 0.9proz. Natriumamalgam (1.5 mmol Natrium) gerührt. In der gelben THF-Phase kann  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$  nachgewiesen werden. Nach Zugabe von 0.1 ml Methyliodid, Abzischen des THF bei  $0^\circ\text{C}$  und Sublimation wird  $(OC)_5\text{ReCH}_3$  isoliert.

- 1) XV. Mitteil.: K. Raab und W. Beck, Chem. Ber. **117**, 3169 (1984); über die hier vorgestellten Ergebnisse wurde auf der XI. Int. Conference on Organometallic Chemistry, Callaway Garden, Georgia, 10. – 14. Okt. 1983, berichtet.
- 2) W. Beck und K. Schloter, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1214 (1978); vgl. auch F. L. Wimmer und M. R. Snow, Aust. J. Chem. **31**, 267 (1978); P. Legzdins und D. T. Martin, Organometallics **2**, 1785 (1983); J. Markham, K. Menard und A. Cutler, Inorg. Chem. **24**, 1581 (1985), und dort zit. Lit.
- 3) R. Mews, Angew. Chem. **87**, 669 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 640 (1975); M. Oltmanns und R. Mews, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1324 (1980).
- 4) F. L. Wimmer und M. R. Snow, Aust. J. Chem. **31**, 267 (1978); E. Horn und M. R. Snow, ebenda **33**, 2369 (1980); R. Uson, V. Riera, J. Gimeno, M. Laguna und M. P. Gamasa, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 996.
- 5) W. C. Trogler, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6459 (1979).
- 6) K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter und W. Beck, J. Organomet. Chem. **214**, 81 (1981); K. Raab und W. Beck, Chem. Ber. **117**, 3169 (1984).
- 7) G. Hartmann, R. Frobose, R. Mews und G. M. Sheldrick, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1234 (1982).
- 8) K. Raab, U. Nagel und W. Beck, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1466 (1983).
- 9) St. H. Strauss, K. D. Abney, K. M. Long und O. P. Anderson, Inorg. Chem. **23**, 1994 (1984).
- 10) R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963); J. Chem. Educ. **45**, 581, 643 (1968).
- 11) E. Horn und M. R. Snow, Aust. J. Chem. **37**, 1375 (1984).
- 12) K. Sünkel, G. Urban und W. Beck, J. Organomet. Chem. **252**, 187 (1983).
- 13) Die Reaktionen von  $[(OC)_5\text{Re}(\text{SH}_2)]^+ \text{BF}_4^-$  werden z. Z. untersucht. Weitere Schwefelwasserstoff-Komplexe sind z. B.  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{SH}_2)]^+$  (P. J. Harris, S. A. R. Knox, R. J. Mc Kinney und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 1009);  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{SH}_2)$  (M. Herberhold und G. Süss, J. Chem. Res. (M) **1977**, 2720; (S) **1977**, 246);  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{SH}_2)]^{2+}$  (C. G. Kuehn und H. Taube, J. Am. Chem. Soc. **98**, 689 (1976)).
- 14) M. R. Snow und F. L. Wimmer, Inorg. Chim. Acta **44**, L 189 (1980).
- 15) T. A. O'Donnell, K. A. Phillips und A. B. Waugh, Inorg. Chem. **12**, 1435 (1973); D. M. Bruce, A. J. Hewitt, J. H. Holloway, R. D. Peacock und I. L. Wilson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 2230.
- 16) J. A. Gibson, D. G. Ibbott und A. F. Janzen, Can. J. Chem. **51**, 3203 (1973).
- 17) <sup>17a)</sup> E. Horn und M. R. Snow, Aust. J. Chem. **34**, 737 (1981). – <sup>17b)</sup> E. Horn und M. R. Snow, Aust. J. Chem. **37**, 35 (1984). – <sup>17c)</sup> D. M. Bruce, J. H. Holloway und D. R. Russel, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 64.
- 18) R. Mews, Angew. Chem. **89**, 53 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 56 (1977).
- 19) Vgl. J. L. Burmeister, Coord. Chem. Rev. **1**, 205 (1966); J. L. Burmeister und H. J. Gysling, Inorg. Chim. Acta **1**, 100 (1967).
- 20) Vgl. J. Mason, Chem. Rev. **81**, 205 (1981); Chem. Br. **1983**, 654.
- 21) M. F. Farona und A. Wojciech, Inorg. Chem. **4**, 857 (1965).
- 22) R. J. Angelici und G. C. Faber, Inorg. Chem. **10**, 514 (1971).
- 23) C. C. Addison, R. Davis und N. Logan, J. Chem. Soc. A **1970**, 3333; D. D. Addison, M. Kilner und A. Wojciech, J. Chem. Soc. **1961**, 4839.
- 24) M. G. Bradley, D. A. Roberts und G. L. Geoffroy, J. Am. Chem. Soc. **103**, 379 (1981); R. S. P. Coutts und P. C. Wailes, Aust. J. Chem. **20**, 1579 (1967).
- 25) E. Lindner und R. Grimmer, J. Organomet. Chem. **31**, 249 (1971).

- <sup>26)</sup> H. C. Lewis jr. und B. N. Storhoff, J. Organomet. Chem. **43**, 1 (1972), und dort zit. Lit.; V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 3810 (1977).
- <sup>27)</sup> H. Ogino, K. Tsukahara, Y. Morioka und N. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 1736 (1981).
- <sup>28)</sup> G. Doyle, K. A. Eriksen, M. Modrick und G. Ansell, Organometallics **1**, 1613 (1982).
- <sup>29)</sup> R. Mattes und H. Weber, Chem. Ber. **112**, 95 (1979).
- <sup>30)</sup> D. Strope und D. F. Shriver, Inorg. Chem. **13**, 2652 (1974).
- <sup>31)</sup> D. F. Shriver, Struct. Bonding (Berlin) **1**, 32 (1966); J. S. Kristoff und D. F. Shriver, Inorg. Chem. **12**, 1788 (1973); L. E. Manzer und G. W. Parshall, ebenda **15**, 3114 (1976), und dort zit. Lit.
- <sup>32)</sup> J. A. Abys, G. Ogar und W. M. Risen jr., Inorg. Chem. **20**, 4446 (1981).
- <sup>33)</sup> S. Alvarez und C. Lopez, Inorg. Chim. Acta **64**, L 99 (1982).
- <sup>34)</sup> A. M. Golub und H. Köhler, Chemie der Pseudohalogenide, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1979.
- <sup>35)</sup> W. Hieber und F. Leutert, Z. Anorg. Allg. Chem. **204**, 145 (1932); T. Kruck, M. Höfler und M. Noack, Chem. Ber. **99**, 1153 (1966).
- <sup>36)</sup> M. Herberhold, G. Süß, J. Ellermann und H. Gäbelein, Chem. Ber. **111**, 2931 (1978); M. L. Ziegler, B. Nuber und F. Oberdorfer, Acta Crystallogr., Sect. B **37**, 2062 (1981).
- <sup>37)</sup> Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber. **97**, 1693 (1964); R. L. Kump und L. J. Todd, Inorg. Chem. **20**, 3715 (1981); A. M. Brodie, G. Hulley, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Organomet. Chem. **24**, 201 (1970).
- <sup>38)</sup> W. Beck, K. Raab, U. Nagel und M. Steimann, Angew. Chem. **94**, 556 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 526 (1982).
- <sup>39)</sup> C. R. Eady, J. J. Guy, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 602.
- <sup>40)</sup> H. Stolzenberg und W. P. Fehlhammer, J. Organomet. Chem. **235**, C7 (1982); L. Busetto, M. Monari, A. Palazzi, V. Albano und F. Demartin, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1983**, 1849.
- <sup>41)</sup> Review: D. Walther, E. Dinjus und J. Sieler, Z. Chem. **23**, 237 (1983); D. A. Palmer und R. Van Eldik, Chem. Rev. **83**, 651 (1983).
- <sup>42)</sup> G. Fachinetti, C. Floriani und P. F. Zanazzi, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7405 (1978); S. Gambarotta, F. Arena, C. Floriani und P. F. Zanazzi, ebenda **104**, 5082 (1982).
- <sup>43)</sup> J. C. Calabrese, T. Herskovitz und J. B. Kinney, J. Am. Chem. Soc. **105**, 5914 (1983).
- <sup>44)</sup> M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni und M. Manassero, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 636.
- <sup>45)</sup> G. S. Bristow, P. B. Hitchcock und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 1145.
- <sup>46)</sup> J. D. Audett, T. J. Collins, B. D. Santarsiero und G. H. Spies, J. Am. Chem. Soc. **104**, 7352 (1982).
- <sup>47)</sup> F. Oberdorfer, B. Balbach und M. L. Ziegler, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 157 (1982), und dort zit. Lit.
- <sup>48)</sup> D. W. H. Rankin und A. Robertson, J. Organomet. Chem. **105**, 331 (1976).
- <sup>49)</sup> W. Beck und K. Raab, Inorg. Synth. **25**, im Druck.
- <sup>50)</sup> N. G. Connelly und L. F. Dahl, J. Chem. Soc. D **1970**, 880; R. H. Reimann und E. Singleton, J. Organomet. Chem. **59**, C 24 (1973).
- <sup>51)</sup> Für  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeO}_2\text{CH}$  wurde  $\delta = 7.62$  gefunden: B. D. Dombek und R. J. Angelici, Inorg. Chim. Acta **7**, 345 (1973).
- <sup>52)</sup> R. Altmann, T. Debaerdemaeker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel und G. Seitz, Chem. Ber. **109**, 2208 (1976).
- <sup>53)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51245, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[340/84]