

Metallorganische Lewis-Säuren, XVI¹⁾**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** ($X = SCN, SeCN, ONO_2, NO_2, O_2CH, p-SC_6H_4NO_2, CN$) und von Ligand-verbrückten Komplexen $(OC)_5ReXRe(CO)_5$ **4–6** ($X = Oxalat, Quadratrat, Tetrathioquadratrat$), $[(OC)_5ReXRe(CO)_5]^+ BF_4^-$ **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 $[Pt[CNRe(CO)_5]_4]^{2+} (BF_4^-)_2$ (**10**) sowie $(SCN)_3Cr[NCSRe(CO)_5]_3$ (**13**) isoliert wurden. Die Umsetzung von $(OC)_5ReFBF_3$ mit wäßriger Alkali-Lösung liefert einen tetrameren μ_3 -Kohlendioxid-verbrückten Komplex $[(OC)_4Re(CO_2)Re(CO)_5]_2$ (**15**). Der Dihydrogensulfid-Komplex $[(OC)_5Re(SH_2)]^+ BF_4^-$ (**2**) bildet sich aus $(OC)_5ReFBF_3$ und H_2S .

Organometallic Lewis Acids, XVI¹⁾**Reactions of Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium(I) with Simple and Complex Anions**

A series of monomeric complexes $(OC)_5ReX$ **1b–h** ($X = SCN, SeCN, ONO_2, NO_2, O_2CH, p-SC_6H_4NO_2, CN$) and of ligand bridged complexes $(OC)_5ReXRe(CO)_5$ **4–6** ($X = oxalate, quadratrate, tetrathioquadratrate$), $[(OC)_5ReXRe(CO)_5]^+ BF_4^-$ **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**), $[Pt[CNRe(CO)_5]_4]^{2+} (BF_4^-)_2$ (**10**), and $(SCN)_3Cr[NCSRe(CO)_5]_3$ (**13**), respectively. From the reaction of $(OC)_5ReFBF_3$ with aqueous alkali a tetrameric μ_3 -carbon dioxide bridged complex $[(OC)_4Re(CO_2)Re(CO)_5]_2$ (**15**) has been obtained. The dihydrogen sulfide complex $[(OC)_5Re(SH_2)]^+ BF_4^-$ (**2**) is formed from $(OC)_5ReFBF_3$ and H_2S .

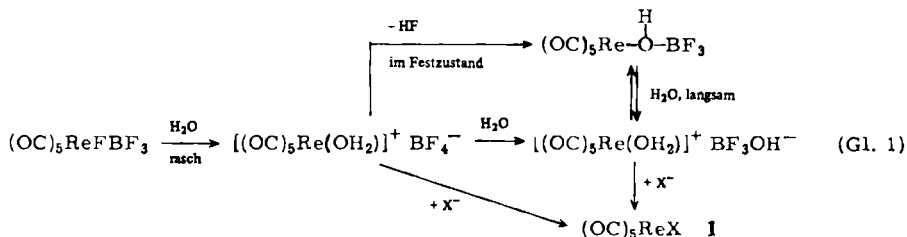
Metallkomplexe mit einem „weichen“, an Kohlenmonoxid oder anderen π -Acceptorliganden gebundenen Metallatom in niedriger Oxidationsstufe und einem „harten“ anionischen Liganden wie Tetrafluoroborat bezeichnen wir als metallorganische Lewis-Säuren²⁾. Besonders einfache Beispiele sind die Mangan- und Rheniumverbindungen $(OC)_5MY$ ($M = Mn, Re; Y = FAsF_5^{3)}, OClO_3^{4)}, OPOF_2^{4)}, OSO_2CF_3^{5)}, FBF_3^{6,7,8)}, OTeF_5^{9)}$), die sich wie

koordinativ und elektronisch ungesättigte Lewis-Säuren $M(\text{CO})_5^+$ verhalten; die nach dem HSAB-Prinzip¹⁰⁾ 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.

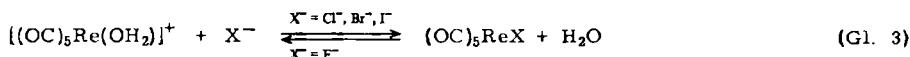
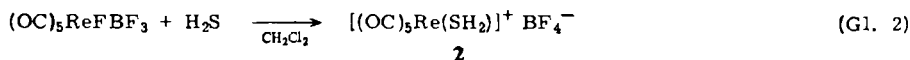
1. Pentacarbonylrheniumderivate $(\text{OC})_5\text{ReX}$ (1)

Die Darstellung der Verbindungen **1** gelingt im allgemeinen sehr einfach durch Umsetzung von $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ oder $(\text{OC})_5\text{ReOHBf}_3$ ⁶⁾ mit den Anionen X^- in wäßriger Lösung (Gl. 1). Dabei bildet sich zunächst der Aqua-Komplex $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+$; das koordinierte Wasser wird durch das Anion X^- ersetzt. Die Hydrolyse des Tetrafluoroborats stört die Reaktion mit den Anionen X^- nicht. Das Kation $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+$ ist in wäßriger Lösung auch an Luft tagelang stabil. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurde in CD_2Cl_2 ein Gleichgewicht $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+ + \text{BF}_4^- \rightleftharpoons (\text{OC})_5\text{ReFBF}_3 + \text{H}_2\text{O}$ festgestellt¹¹⁾. Für wasserfreie (Tetrafluoroborato)molybdän-Komplexe konnte durch das ¹⁹F-NMR-Spektrum die Koordination von BF_4^- eindeutig nachgewiesen werden¹²⁾.

Die neutralen Monosubstitutionsprodukte $(\text{OC})_5\text{ReX}$ fallen aus der wäßrigen Lösung aus; eine Substitution von Kohlenmonoxid tritt nicht auf.



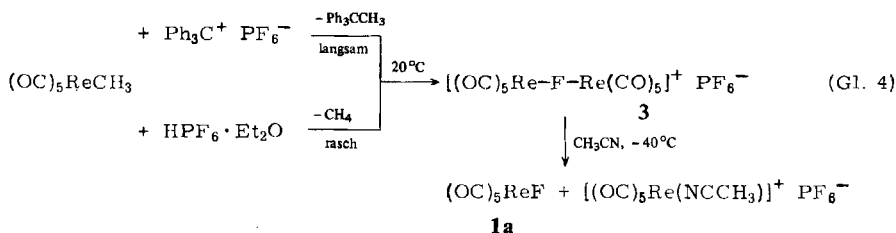
X	SCN	SeCN	ONO ₂	NO ₂	OCHO	p-SC ₆ H ₄ NO ₂	CN
1	b	c	d	e	f	g	h



Aus einer wäßrigen Lösung von $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ wird nach mehreren Stunden und Abziehen des Wassers hauptsächlich der Trifluorohydroxoborato-Komplex $(\text{OC})_5\text{ReOHBf}_3$, aus frischen Lösungen der Aqua-Komplex $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+ \text{BF}_4^-$ isoliert. Auch im Festzustand wandelt sich der Aqua-Komplex $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+ \text{BF}_4^-$ unter Schutzgas oder an Luft nach 1–7 Tagen unter Abspaltung von HF in $(\text{OC})_5\text{ReOHBf}_3$ um⁶⁾. Dagegen ist das Hexafluoroarsenat-Salz $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+ \text{AsF}_6^-$, das von Mews et al.³⁾ beschrieben und dessen Struktur (mit H-Brücken zwischen koordiniertem Wasser und dem AsF_6^- -Ion) vor kurzem von Snow et al.¹¹⁾ bestimmt wurde, offenbar stabiler.

Die nach Gl. 2 erhaltene, analoge Schwefelwasserstoffverbindung $[(OC)_5Re(SH_2)]^+BF_4^-$ (2)¹³⁾ ist im Festzustand unter Wasserausschluß stabil und spaltet kein HF ab. Umsetzungen von $(OC)_5MnFBF_3$ ⁸⁾ 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 $[(OC)_5Mn(OH_2)]^{+14)}$ unter Bildung der IR-spektroskopisch in der Gasphase nachgewiesenen Produkte CO, CO₂ und $HMn(CO)_5$ ⁸⁾.

Harte Anionen wie SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , ClO_4^- , F^- vermögen den Aqua-Liganden in $[(OC)_5Re(OH_2)]^+$ nicht zu verdrängen. Im Fall des Rheniumpentacarbonylfluorids (**1a**) findet anders als bei den übrigen Rheniumpentacarbonylhalogeniden (Cl, Br, I) in wäßriger Lösung nur die Rückreaktion, also die Hydrolyse statt (Gl. 3). **1a** wurde aus $(OC)_5ReCl$ durch wiederholte Umsetzung mit HF erhalten¹⁵⁾. **1a** bildet sich auch nach Gl. 4.



Die beiden nach der Stöchiometrie im ersten Reaktionsschritt zu erwartenden Verbindungen PF_5 und $F_5P \cdot OEt_2$ ¹⁶⁾ konnten nicht sicher nachgewiesen werden. 1,1,1-Triphenyl-ethan wurde isoliert, Methan wurde IR-spektroskopisch identifiziert. Werden anstatt der PF_6^- -Verbindungen in Gl. 4 die BF_4^- -Verbindungen eingesetzt, so entsteht $(OC)_5ReFBF_3$ ^{6,8)}.

Das koordinierte BF_4^- -Ion in $(OC)_5ReFBF_3$ und das koordinierte AsF_6^- -Ion in dem von Mews dargestellten Komplex $(OC)_5ReFAsF_5$ ³⁾ wirken gegenüber „ $Re(CO)_5^+$ “ nicht als F^- -Donoren. Auch wenn die Umsetzung nach Gl. 4 bei -40 bis $-50^\circ C$ durchgeführt wird, entsteht nicht $(OC)_5ReFPF_5$, sondern der kationische, Fluoro-verbrückte Komplex **3**. Dessen Fluorobrücke wird von Donorsolventen 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 $[(OC)_3ReF]_4 \cdot 4 H_2O$ aus $(OC)_5ReBr$ und AgF tritt **1a** als Zwischenprodukt auf¹⁷⁾. Chloro- und Bromo-verbrückte Komplexe des Typs $[(OC)_5Re-Hal-Re(CO)_5]^+ AsF_6^-$ konnten aus $(OC)_5ReHal$ und $[(OC)_5Re(SO_2)]^+ AsF_6^-$ erhalten werden¹⁸⁾. Vor kurzem wurde von Horn und Snow^{17b)} über die Darstellung und Struktur verschiedener Rhenium(I)-Carbonyl-Komplexe mit koordiniertem Fluorid berichtet. Ein weiterer Fluoro-verbrückter Dirhenium-Komplex ist $(OC)_5ReFReF_5$ ^{17c)}.

Ambidente Anionen werden bevorzugt über die weichen Atome an die $Re(CO)_5$ -Einheit gebunden. $(OC)_5Re-SCN$ (**1b**) und $(OC)_5Re-SeCN$ (**1c**) liegen im Festzustand nach IR-spektroskopischen Daten¹⁹⁾ als S- bzw. Se-gebundene Isomere vor. Nur für $(OC)_5Re-SCN$ läßt sich in Aceton-Lösung ¹⁴N-NMR-spektroskopisch²⁰⁾ 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 ein²¹⁾. 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 wurde²²⁾. 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 cm^{-1} ; $Re-ONO$), die beiden anderen werden schwächer (bei 1377 und 1323 cm^{-1} ; $Re-NO_2$). Nach Abziehen des Lösungsmittels ist in dem ausgefallenen Rückstand das Nitrito-Isomere nicht angereichert. Das Isomerenverhältnis ist dasselbe wie im festen Ausgangskomplex **1e**. Wird der ausgefallene 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.

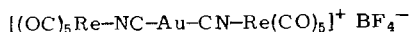
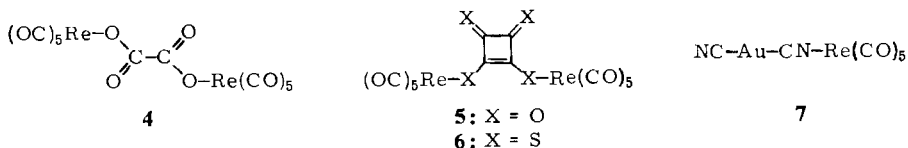
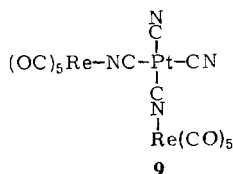
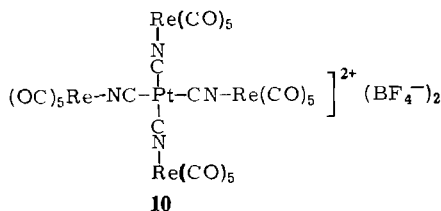
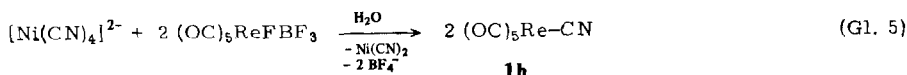
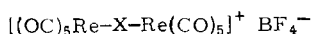
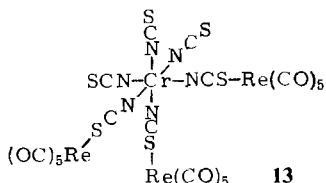
Die Umsetzung von $(OC)_5ReBF_3$ mit einer wäßrigen KNO_3 -Lösung liefert den Nitrato-Komplex $(OC)_5Re-ONO_2$ (**1d**), der früher aus $Re_2(CO)_{10}$ und N_2O_4 erhalten wurde; dabei entstehen $(OC)_5ReONO$ und $(OC)_5ReNO_2$ als Zwischenprodukte²³⁾.

Mit Ameisensäure/Natriumformiat bzw. mit 4-Nitrothiophenol reagiert $(OC)_5ReBF_3$ in wäßriger Lösung zu $(OC)_5Re-OCHO$ (**1f**) bzw. $(OC)_5Re-SC_6H_4NO_2(p)$ (**1g**). Die η^1 -Koordination²⁴⁾ der Formiat-Einheit in **1f** folgt aus der Lage der $\nu(C=O)$ -Bande (1620 cm^{-1}) und aus der großen Wellenzahlendifferenz der beiden $\nu(C-O)$ -Banden (328 cm^{-1}) des Formiat-Liganden. Ein entsprechender, auf anderem Weg zugänglicher Acetato-Komplex $(OC)_5ReO_2CCH_3$ ist bekannt²⁵⁾. Die monomeren Pentacarbonyl-Derivate $(OC)_5Re-SR$ können isoliert werden, wenn R eine elektronenziehende Gruppe ist (z. B. $R = CF_3$, C_6F_5)²⁶⁾. 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 $[(OC)_3Re(\mu-SR)]_4$ ²⁶⁾. Aus der Molmassenbestimmung und den typischen Pentacarbonyl-IR-Schwingungen geht hervor, daß **1g** monomer ist.

2. Ligandverbrückte Komplexe

In den Reaktionsprodukten von $(OC)_5ReBF_3$ mit Dianionen wie Oxalat, Quatrat oder Tetrathioquatrat fungieren die Anionen als Brückenliganden.

Für den Oxalat-Liganden in **4** und $[(H_3N)_5Co(\mu-C_2O_4)Co(NH_3)_5]^{4+27)}$ werden zwei starke IR-aktive $\nu(C-O)$ -Valenzschwingungen gefunden. Die IR-Banden der

**8****9****10****1h****11:** X = -CN-**12:** X = $-\text{O}-\text{C}(\text{H})=\text{O}-$ **13**

Quadrat-Einheit in **5** liegen bei 1788 vw, 1667 m, 1532 s und 1447 s (in CD_3CN). Für den verbrückenden Quadrat-Liganden des durch Röntgenstrukturanalyse gesicherten Komplexes $(\text{en})\text{Cu}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-C}_4\text{O}_4)\text{Cu}(\text{en})$ werden drei IR-Banden bei 1640, 1530 und 1450 cm^{-1} angegeben²⁸⁾. μ -Dithiooxalato(S,S')-bis(pentacarbonylmangan) wurde früher beschrieben²⁹⁾.

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** eine 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 cm^{-1} , mehr Cyano-Brücken-Charakter) und zwei bei niedrigerer Frequenz (2148 und 2139 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 $(\text{H}_3\text{C})(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClIr}-\text{NC}-\text{Pt}(\text{CN})_2-\text{CN}-\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{CH}_3)$

erhalten³⁰⁾. Durch Umsetzung von **9** mit zwei weiteren mol $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ ist der Komplex **10** zugänglich, bei dem alle vier CN-Gruppen als Brückenliganden wirken. Im symmetrischen **10** ist wie erwartet nur eine $\nu(\text{CN})$ -Schwingung bei 2192 cm^{-1} (in CH_2Cl_2) IR-aktiv.

Die metallorganische Lewis-Säure $\text{Re}(\text{CO})_5^+$ 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 lassen³¹⁾. Auch die Lewis-Säure $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}^{2+}$ addiert sich an die Cyano-Liganden von $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ unter Bildung eines Koordinationspolymers³²⁾.

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ist in der schwach sauren wäßrigen Lösung von $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+$ ($\text{p}K_s \approx 4.3$) nicht genügend stabil (HCN-Geruch) und statt eines Cyano-verbrückten Komplexes wird $(\text{OC})_5\text{ReCN}$ (**1h**) isoliert (Gl. 5). Derselbe Komplex entsteht auch aus dem Di- μ -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 $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{NC}$ 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 $(\text{H}_2\text{O})(\text{dimethylglyoxim})_2\text{Co}-\text{NC}$ wurde isoliert³³⁾. Dieser lagert sich thermisch oder photochemisch in das Cyano-Isomere um.

Analog zu der Darstellung von **8** konnten auch die Cyano- und Formiato-verbrückten 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 $(\text{OC})_5\text{ReOCHO}$ (**1f**) wieder frei.

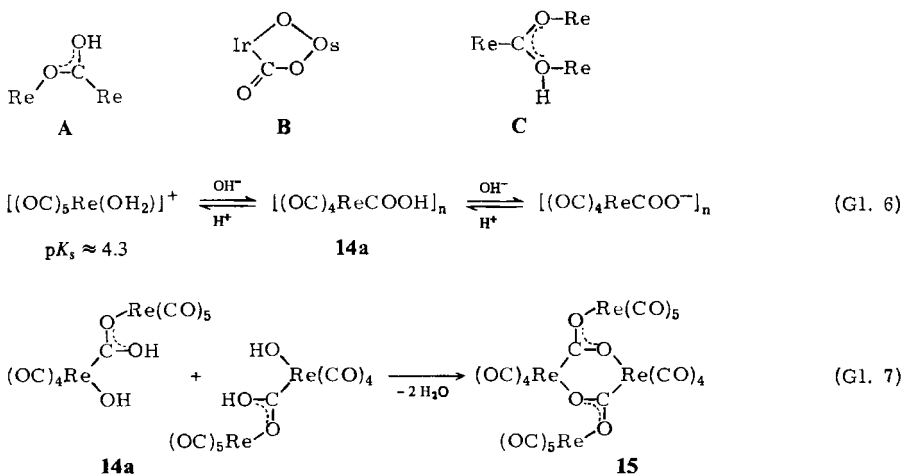
Die IR-spektroskopischen Daten des aus Hexaisothiocyanochromat(III) und $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ erhaltenen **13** sprechen eher für die angegebene faciale Struktur (C_{3v} -Symmetrie). Für sie werden vier IR-aktive $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen vorausgesetzt, für die meridionale Struktur (C_{2v} -Symmetrie) von **13** dagegen sechs. Von den vier zu erwartenden $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen von **13** wird eine wahrscheinlich von den $\nu(\text{CO})$ -Banden verdeckt. Wie allgemein bei Komplexen mit SCN-Brücken gefunden wird³⁴⁾, sind die $\nu(\text{CN})$ -Banden von **13** gegenüber **1b** nach größeren Wellenzahlen verschoben.

3. Reaktion mit Hydroxid

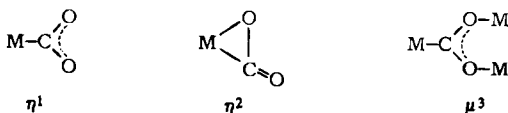
Versetzt man eine wäßrige Lösung von $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ mit einem Moläquivalent Natronlauge, so fällt ein farbloses Produkt der analytischen Zusammensetzung „ $(\text{OC})_5\text{ReOH}$ “ (**14a**) aus. Diese Verbindung entsteht auch, wenn statt Natronlauge alkalisch reagierende wäßrige Lösungen von Salzen (z. B. KCN , NaN_3 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, bei konzentrierten Lösungen auch z. B. NaF oder KOCN) eingesetzt werden. Bei der Umsetzung mit NaOD in D_2O bildet sich die deuterierte Verbindung „ $(\text{OC})_5\text{ReOD}$ “ (**14b**). Die IR-Spektren von **14a** und **14b** beweisen, daß diesen

Komplexen nicht die Struktur $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{OH}(\text{D})$ zukommt. **14a** und **14b** zeigen intensive IR-Banden bei 1460, 1180 und 1160 cm^{-1} ; diese Banden sind wegen des fehlenden Isotopeneffekts keine Deformationsschwingungen $\delta(\text{ReOH})$. Wir ordnen diese $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden dem Strukturelement A zu. Die Carboxylgruppe entsteht durch die seit langem bekannte *Hieber-Basenreaktion*³⁵⁾ des Metallocarbonyls, d. h. durch nucleophilen Angriff des Hydroxid-Ions an einem CO-Liganden. Bei der Thermolyse (130°C) von festem **14a** oder **14b** entsteht CO, sehr wenig $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ sowie als Hauptprodukt die bereits beschriebene Verbindung $[(\text{OC})_3\text{ReOH}]_4$ bzw. $[(\text{OC})_3\text{ReOD}]_4$ ³⁶⁾. **14a** löst sich in verd. Schwefelsäure unter Rückbildung des Aqua-Komplexes $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+$, mit verd. Salzsäure entsteht $(\text{OC})_5\text{ReCl}$. Letztere Reaktionen sind typisch für die Metallocarboxylgruppe $\text{M}-\text{CO}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}$)³⁷⁾. 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 $[(\text{OC})_5\text{Re}(\mu_3\text{-CO}_2)\text{Re}(\text{CO})_4]_2$ (**15**) um. Als Nebenprodukte entstehen $[(\text{OC})_3\text{ReOH}]_4$ und ein weiterer, wahrscheinlich ebenfalls $\mu_3\text{-CO}_2$ -verbrückter Komplex, dessen Struktur nicht aufgeklärt wurde. In der Bildungsreaktion (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 charakterisiert³⁸⁾ und ist als Metallocarboxylat aufzufassen, das analog wie z. B. Acetat zwei weitere Metallatome über die O-Atome verbrückt. Ebenso wie der Komplex $[\text{HO}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-CO}_2)\text{Os}_6(\text{CO})_{17}]^-$ ³⁹⁾ gehört **15** dem $\mu_3\text{-CO}_2$ -Typ an. Auch $\mu_3\text{-CS}_2$ -verbrückte Komplexe sind bekannt⁴⁰⁾. Folgende Koordinationsarten von CO_2 am Metall sind durch Röntgenstrukturanalyse gesichert⁴¹⁾.



Zu den η^1 -CO₂-Komplexen gehören $[(n\text{-Pr-salen})\text{Co}(\text{CO}_2)]\text{K}(\text{THF})^{42)}$ und $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2]_2\text{ClRh}(\text{CO}_2)^{43)}$. In dem Co-CO₂-Komplex⁴²⁾ wechselwirken beide Sauerstoffatome des CO₂-Liganden mit K⁺-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-CO₂-Komplexes zum μ^3 -CO₂-Typ. $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO}_2)^{44)}$ und $(\pi\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me})_2\text{Nb}(\text{CO}_2)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)^{45)}$ sind η^2 -CO₂-Komplexe. Von einem μ^2 -CO₂-Komplex mit dem Strukturelement **B** wurde ein Reaktionsprodukt durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt⁴⁶⁾.

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⁻¹ auf, bei den η^1 - und η^2 -CO₂-Komplexen liegt sie bei 1610–1740 cm⁻¹. η^1 - und η^2 -CO₂-Komplexe können CO₂ reversibel oder irreversibel binden; in den beiden μ^3 -CO₂-Komplexen ist CO₂ irreversibel gebunden.

Der Re-CO₂-Abstand in **15**³⁸⁾ ist mit 220 pm länger als in $\text{Re}_3(\text{CO})_{14}\text{COOH}^{47)}$ mit dem Strukturelement **C** (213 pm) und als in Rhenium-Carben-Komplexen⁴⁷⁾, jedoch kürzer als die Re-C-Einfachbindung von $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{CH}_3$ (231 pm)⁴⁸⁾ und weist somit auf einen geringen $\text{Re}=\text{C}=\text{O}^-$ -Doppelbindungsanteil hin.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlichster 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, $(\text{OC})_5\text{ReBF}_3$, wurde durch Umsetzung von $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ mit Tetrafluoroborsäure-etherat bzw. mit Ph_3CBF_4 dargestellt^{6,49)}. Mit Ausnahme der Reaktionen in wäßriger Lösung müssen alle Umsetzungen in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt werden. Zur Arbeitstechnik vgl. Lit.^{8,49)}.

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

a) 0,27 g (0,65 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReBF}_3$ werden in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert und unter einer statischen Schwefelwasserstoffatmosphäre (100 ml, 1 bar, 20°C) 1 d gerührt. Der farblose, in CH_2Cl_2 nur schwerlösliche Komplex wird abzentrifugiert, mit CH_2Cl_2 gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 267 mg (92%).

b) Auch wenn festes $(\text{OC})_5\text{ReBF}_3$ 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 (νSH); 2172 w, 2100 sh, 2035 s br (νCO); 1055 cm⁻¹, s br (νBF_4).

μ -Fluoro-bis(pentacarbonylrhenium)-hexafluorophosphat (**3**)

a) Zu 390 mg (1,14 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ und 444 mg (1,14 mmol) Ph_3CPF_6 werden 8 ml CH_2Cl_2 gegeben und die orangegelbe Lösung gerührt. Nach 2–3 d wird der hellgelbe Nie-

derschlag abzentrifugiert, mit je 4 ml CH_2Cl_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 CH_2Cl_2 der Mutterlauge wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand, wie bei der Darstellung von $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ ^{6,49)} beschrieben, aufgearbeitet. Auch hier wird 1,1,1-Triphenylethan isoliert und spektroskopisch nachgewiesen. Triphenylmethan wird nicht gefunden. **3** löst sich kaum in CH_2Cl_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 CH_2Cl_2 gelöst und 0.55 ml (3.2 mmol) Hexafluorophosphorsäure-etherat ($\text{HPF}_6 \cdot \text{OEt}_2$) zugegeben. Sofort setzt starke Methanentwicklung ein, und ein farbloser Niederschlag fällt aus. Er wird nach 15–30 min Rühren abzentrifugiert, ca. 8mal mit je 6–8 ml CH_2Cl_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 (νCO); 860 sh, 851 s, 828 cm^{-1} , s (νPF_6). — ^{31}P -NMR (CH_3CN , ext. 85proz. H_3PO_4): $\delta = -139.2$ (sept), $J(\text{P-F}) = 706.8$ Hz (PF_6^-).

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 Rühren 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 cm^{-1} , vw (νCO); (in CH_2Cl_2 , sofort nach dem Lösen vermessen): 2154 vw, 2043 s, 1977 m; 473 m, 460 cm^{-1} , m (νReF ; 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 $\text{Re}(\text{CO})_n$ ($n = 0-5$), $\text{Re}_2\text{F}_2(\text{CO})_n$ ($n = 0-8$), Re_2F_n ($n = 0, 1$). Die Re- bzw. 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 eingengt und mit etwa 30 ml Diethylether versetzt. Der bekannte⁵⁰⁾ 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%).

$\text{C}_7\text{H}_3\text{F}_6\text{NO}_5\text{PRe}$ (512.3) Ber. C 16.41 H 0.59 N 2.73 Gef. C 16.51 H 0.86 N 2.79

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 Rühren in Lösung geht. Bei fast allen Umsetzungen von $(OC)_5ReBF_3$ oder $(OC)_5ReOHBf_3$ in wäßriger Lösung kann auf Schutzgas verzichtet werden.

Aquapentacarbonylrhenium-tetrafluoroborat, $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$: Wenn festes $(OC)_5ReBF_3$ 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(trifluorhydroxoborato)rhenium, $(OC)_5ReOHBf_3$: 0.40 g (0.97 mmol) festes $(OC)_5ReBF_3$ 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.⁶⁾ 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 $(OC)_5ReBF_3$ 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) $(OC)_5ReBF_3$ 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 $(OC)_5ReBF_3$ 1.03 mol NaOH verbraucht.

Verhalten von $[(OC)_5Re(OH_2)]^+BF_4^-$ in siedendem Wasser: 140 mg (0.34 mmol) $(OC)_5ReBF_3$ 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 eingeeengt, auf –40°C gekühlt und mit Pentan der bekannte³⁶⁾ 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) $(OC)_5ReBF_3$ oder $(OC)_5ReOHBf_3$ in etwa 10 ml dest. Wasser wird unter Rühren 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 (νCO); 2127 cm^{-1} w (νCN). — IR (KBr): 2156 w, 2085 w, sh, 2055 m, sh, 2028 vs, 1998 s (νCO); 2119 w (νCN); 687 cm^{-1} vw (νCS). — ^{14}N -NMR (Aceton, CH_3NO_2 ext. Standard): $\delta = -133.5$; $\Delta\nu_{1/2} = 330$ Hz (ReSCN). $\delta = -306$; $\Delta\nu_{1/2} = 50$ Hz (ReNCS).

Pentacarbonylselenocyanatorhenium (1c): Die filtrierte Lösung von 0.22 g (0.53 mmol) $(OC)_5ReBF_3$ in 10 ml dest. Wasser wird unter Rühren 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 SeCN^- entsteht. Das Filtrat der obigen Reaktion färbt sich deshalb allmählich rot. Schmp. $128-130^\circ\text{C}$ (Zers. unter Gasentwicklung und Rotfärbung). — IR (CH_2Cl_2): 2153 w, 2086 vw, 2048 s, 2007 m (νCO); 2131 cm^{-1} , w (νCN). — IR (KBr): 2151 m, 2080 w, sh, 2045 s, sh, 2023 vs, 2003 s, 1968 w, sh (νCO); 2122 cm^{-1} , m (νCN). — ^{14}N -NMR (Aceton; CH_3NO_2 ext. Standard): $\delta = -111$; $\Delta\nu_{1/2} = 360$ Hz (ReSeCN).

Pentacarbonylnitrorhenium (1d): Die filtrierte Lösung von 160 mg (0.39 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReBF}_3$ in 4 ml dest. Wasser wird mit einer Lösung von 0.20 g (2.0 mmol) 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 $60-80^\circ\text{C}$.

Werden statt KNO_3 die wäßrigen Lösungen von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ oder NaCl , KBr , NaI , KOCN verwendet, so entstehen die ebenfalls bekannten farblosen Komplexe $(\text{OC})_5\text{ReX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I , NCO^{23}). Ungefähre Reaktionszeiten und Ausbeuten: $\text{X} = \text{Cl}$ (1 h, 82%), Br (1 h, 95%), I (30 min, 95%), NCO (8 h, 12%). Bei der Darstellung des Isocyanato-Komplexes $(\text{OC})_5\text{ReNCO}$ darf die 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) $(\text{OC})_5\text{ReBF}_3$ werden in 10 ml dest. Wasser gelöst, filtriert und zum Filtrat eine Lösung von 0.20 g (2.9 mmol) 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 (P_2O_5) getrocknet. Ausb. 166 mg (82%). Das luftstabile **1e** kann i. Hochvak. bei $50-60^\circ\text{C}$ sublimiert werden und ist danach farblos. Schmp. $105-107^\circ\text{C}$ (Zers. unter Gasentwicklung und Orangefärbung).

Wird in der obigen Umsetzung statt NaNO_2 der Komplex $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ verwendet (Molverhältnis $(\text{OC})_5\text{ReBF}_3/\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \approx 1/1$), so entsteht dasselbe Isomerengemisch von **1e** wie mit NaNO_2 . — IR (CH_2Cl_2): 2153 w, 2080 w, sh, 2045 s, 2015 vw, 1995 m (νCO); 1377 m, 1323 m (νNO , ReNO_2); 1435 s, 1045 cm^{-1} , s (νNO , ReONO). — IR (KBr): 1376 s, 1328 s (νNO , ReNO_2); 1440 w, sh, 1427 s, 1074 cm^{-1} , s (νNO , ReONO).

Isomerisierung $(\text{OC})_5\text{ReNO}_2 \rightleftharpoons (\text{OC})_5\text{ReONO}$: Das feste Nitro-/Nitrito-Gemisch wird in CH_2Cl_2 oder CD_3CN gelöst, danach werden sofort und weiter im 3–4-Minuten-Abstand IR-Spektren von $1600-900$ cm^{-1} aufgenommen. Wegen Lösungsmittelabsorption kann in CD_3CN die Bande bei etwa 1050 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 Isomerenverhältnis 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) $(\text{OC})_5\text{ReBF}_3$ 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 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. $106-108^\circ\text{C}$. — IR (CH_2Cl_2): 2154 w, 2085 w, 2043 s, 1985 m, 1620 cm^{-1} , m (νCO). — IR (KBr): 1620 s, 1292 cm^{-1} , s (νCO). — ^1H -NMR (CDCl_3 , int. TMS): $\delta = 7.72^{51}$.

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

^{a)} Osmometrisch in Aceton. — ^{b)} F ber. 16.29, gef. 16.2; Re ber. 45.61, gef. 43.9. — ^{c)} 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 abgefrittet 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 abgefrittet. 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 miteldruckchromatographisch mit stickstoffgesättigtem CH_2Cl_2 als Elutionsmittel gereinigt (Lobar-Fertigsäule mit SiO_2 als stationäre Phase, Korngröße 40–63 μm , Flußrate ≈ 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 orangeroten Hauptfraktion wird getrennt aufgefangen, da er noch etwas Disulfid enthalten kann. Die auf der Säule orangerote Hauptfraktion verläßt die Säule mit gelber Farbe. Die Lösung wird i. Vak. auf ca. 1/2 ml CH_2Cl_2 eingengt 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, entsteht 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 (vNO₂). — ¹H-NMR (bei 90 MHz in [D₆]Aceton, int. TMS): δ = 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).

μ -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 Re₂-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 (vC₂O₄).

μ -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, Rehaltige 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=O); 1080 w, 1040 w, 723 w, 660 cm^{-1} , w.

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

(OC)₅ReFBF₃ 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, K₂C₄S₄ · H₂O⁵²⁾, 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 CH₂Cl₂/Hexan (2:1) als Elutionsmittel und SiO₂ als stationärer Phase (Lobar-Fertigsäule, Größe B, Korngröße 40–63 µm, Merck) gereinigt. Die erste Fraktion ist rot und besteht aus einem C₄S₄-haltigen Tetracarbonyl, vermutlich (OC)₄ReC₄S₄Re(CO)₄ (Ausb. 0–3 mg; ν(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 eingeeengt, 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 (CCl₄): 2147 w, 2087 w, 2047 s, 2001 cm⁻¹, m (νCO). — IR (KBr): 2151 w, 2104 vw, 2094 w, sh, 2090 w, 2060 m, sh, 2050 s, 2036 s, 2018 s, 1977 s, 1941 vw (νCO); 1255 s, 1243 s, 1231 s, 1151 s—m (νC=C—C=S); 731 w, 769 cm⁻¹, w.

Pentacarbonyl-μ-cyano-[cyanogold(I)]rhenium(I) (**7**): Eine filtrierte Lösung von 0.22 g (0.53 mmol) (OC)₅ReFBF₃ in 10 ml dest. Wasser wird mit einer Lösung von 0.15 g (0.52 mmol) KAuC(N)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 CH₂Cl₂ gelöst und von geringen Mengen eines gelben Rückstands abzentrifugiert. Zu der klaren, farblosen CH₂Cl₂-Lösung werden etwa 30 ml absol. Pentan unter Rühren 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 (CHCl₃): 2166 w, 2102 w, 2062 s, 2023 m (νCO); 2194 w, 2156 cm⁻¹, w (νCN).

Di-μ-cyano-[gold(I)]bis[pentacarbonylrhenium(I)]-tetrafluoroborat (**8**): Ein Gemisch aus 84 mg (0.203 mmol) (OC)₅ReFBF₃ und 111 mg (0.193 mmol) **7** wird mit 10 ml CH₂Cl₂ versetzt und unter Lichtausschluß 1 h gerührt. Von geringen Trübungen wird abzentrifugiert und zur farblosen CH₂Cl₂-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 CH₂Cl₂, Aceton oder Wasser. Der Komplex ist über einige Tage luftstabil und färbt sich an Licht nach einigen Wochen blaßrosa bis blaßviolett. — IR (CH₂Cl₂): 2192 w (νCN); 2166 w, 2105 vw, 2062 s, 2026 cm⁻¹, m (νCO).

cis-Di-μ-cyano-[dicyanoplatin(II)]bis[pentacarbonylrhenium(I)] (**9**): 243 mg (0.588 mmol) (OC)₅ReFBF₃ 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 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ in 1 ml dest. Wasser versetzt. Nach ca. 4–6 h Rühren 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 $9 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Bis auf die recht scharfen $\nu(\text{OH})$ -Banden bei 3575 m, 3525 m, 3490 m, 3450 m und die $\delta(\text{HOH})$ -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%).

9 · H₂O: C₁₄H₂N₄O₁₁PtRe₂ (969.7) Ber. C 17.34 H 0.21 N 5.78

Gef. C 17.28 H 0.32 N 5.81

Die folgenden Operationen werden unter Schutzgas mit absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt.

154 mg 9 · H₂O 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 (νCO); 2199 vw, 2181 w, 2151 w, 2140 cm^{-1} , vw, sh (νCN).

Tetra-μ-cyano-[platin(II)]tetrakis[pentacarbonylrhenium(I)]-bis(tetrafluoroborat) (10): 55 mg (0.133 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ 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 (νCO); 2192 cm^{-1} , w (νCN).

Pentacarbonylcyanorhenium(I) (1h): Die filtrierten Lösungen von 110 mg (0.27 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ in 4 ml dest. Wasser und 70 mg (0.29 mmol) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 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 $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ abfiltriert. Die Filtration muß u. U. wiederholt werden. Das klare, farblose Filtrat wird i. Wasserstrahlpumpenvak. bis auf ca. 1 ml eingeeengt, 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 (νCO); 2135 cm^{-1} , w (νCN). Setzt man $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ und $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ im Molverhältnis 2:1 in Wasser um, so entsteht ebenfalls 1h und kein CN^- -verbrückter Komplex.

Versuche zur Darstellung von $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{N}\equiv\text{C}$: 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) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ oder (in einem zweiten Ansatz) 0.10 g (1.5 mmol) KCN getropft. Nach 3–4 h Rühren wird der farblose Niederschlag abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über Sicapent getrocknet. Ausb. an $(\text{OC})_5\text{ReCN}$ 45–55 mg (70–85%).

$\text{C}_6\text{NO}_5\text{Re}$ (352.4) Ber. C 20.46 N 3.98 Gef. C 20.58 N 3.72

μ-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

mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ 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 (νCO); 2190 cm^{-1} , vw (νCN).

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 eingengt 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°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 (νCO , AgCl-Küvette); (Nujol): 1598 s, 1358 m (νCO); 1050 cm^{-1} , s (νBF_4). — 1H -NMR (CD_2Cl_2 , int. TMS): $\delta = 7.85$.

fac-Tri(μ -isothiocyanato-S: N)-[tris(isothiocyanato-N)chrom(III)]tris(pentacarbonylrhenium(I)) (**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 grau-violette Niederschlag abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 169–205 mg (71–86%). **13** färbt sich ab ca. 85–90°C dunkel und bleibt bis über 350°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 osmotrisch 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 cm^{-1} , s (νCO , νCN).

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 Rühren zutropft. Nach wenigen min Rühren 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°C allmählich Braunfärbung, bei 350°C schwarzbraun und immer noch fest. — IR (Nujol/Hostafflon): 3270 m, br, 2900–2850 m, br (νOH); 2145 m, 2098 m, 2072 m, 2035 sh, 2022 vs, 1995 vs, 1983 vs, 1965 vs, 1905 vs, 1870 vw, sh (νCO); 1458 s, 1180 s, 1165 cm^{-1} , sh (νCO_2). — IR (in Aceton, sofort nach dem Lösen vermessen): 2145 w, 2091 m/w, 2038 vs, 1980 s, 1933 m, 1892 cm^{-1} vw (νCO).

Thermolyse von **14a**: 140 mg festes **14a** werden im statischen Vakuum 15 h auf 130–140°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 $[(OC)_5ReOH]_4$ ³⁶⁾ (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

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

$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4\text{Re}$ (287.3) Ber. C 12.54 H 0.35 Gef. C 12.97 H 0.37

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. I^- , 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. $(\text{OC})_3\text{ReCl}$ 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) $(\text{OC})_3\text{ReFBF}_3$ in 2.5 ml D_2O wird eine NaOD-Lösung (aus 8 mg Natrium und 2 ml D_2O) getropft. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, mehrmals mit kleinen Portionen D_2O gewaschen und i. Hochvak. 20 h getrocknet.

15stdg. Rühren einer Suspension von **14a** in D_2O erbrachte zumindest keinen vollständigen H/D-Austausch. Bei der Thermolyse (17 h, 160°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 cm^{-1} , s (vOD).

Bis(μ_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 Rühren wird die Suspension i. Vak. auf etwa 4 ml eingengt. Der farblose Niederschlag wird abgefrittet 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, danach allmähliche Farbvertiefung der immer noch festen Substanz, bei 175°C entsteht eine tiefrote Schmelze (Zers.). Das luftstabile **15** löst sich in THF, nur mäßig in Aceton und Dichlormethan und zunehmend weniger in Chloroform, 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 cm^{-1} , w (vCO₂). — IR (THF): 2148 m, 2088 m, 2039 vs, 1992 sh, 1983 s, 1965 sh, 1936 s, 1900 vw, sh, 1891 cm^{-1} , w (vCO). — MS (EI, 70 eV, 140°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 SiO_2 mit Aceton/Hexan-Mischungen und einer $[(\text{OC})_3\text{ReOH}]_4$ -Vergleichsprobe) 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 cm^{-1} , w zeigen, daß bei ihr eine CO_2 -verbrückte Struktur, ähnlich wie in **15**, vorliegen muß.

Für die Röntgenstrukturanalyse^{38,53)} geeignete Kristalle von **15** wurden aus der Aceton-Lösung bei 0 bis -5°C erhalten.

Thermolyse von 15: 106 mg (0.079 mmol) **15** werden im Festzustand 3–4 h auf 130°C erhitzt. Die Substanz färbt sich langsam orangegelb. An den kälteren Stellen des Schlenk-

rohres sublimieren einige Kristalle $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (wenige mg). In der Gasphase kann CO IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Nach etwa 10 h Thermolyse bei 130–140°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°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 Methyljodid, Abziehen des THF bei 0°C und Sublimation wird $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ isoliert.

- ¹¹ 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.
- ¹² W. Beck und K. Schlöter, 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.
- ¹³ 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).
- ¹⁴ 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.
- ¹⁵ W. C. Trogler, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6459 (1979).
- ¹⁶ K. Raab, B. Olgemöller, K. Schlöter und W. Beck, J. Organomet. Chem. **214**, 81 (1981); K. Raab und W. Beck, Chem. Ber. **117**, 3169 (1984).
- ¹⁷ G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews und G. M. Sheldrick, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1234 (1982).
- ¹⁸ K. Raab, U. Nagel und W. Beck, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1466 (1983).
- ¹⁹ St. H. Strauss, K. D. Abney, K. M. Long und O. P. Anderson, Inorg. Chem. **23**, 1994 (1984).
- ²⁰ R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963); J. Chem. Educ. **45**, 581, 643 (1968).
- ²¹ E. Horn und M. R. Snow, Aust. J. Chem. **37**, 1375 (1984).
- ²² K. Sünkel, G. Urban und W. Beck, J. Organomet. Chem. **252**, 187 (1983).
- ²³ Die Reaktionen von $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{SH}_2)]^+ \text{BF}_4^-$ 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)).
- ²⁴ M. R. Snow und F. L. Wimmer, Inorg. Chim. Acta **44**, L 189 (1980).
- ²⁵ 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.
- ²⁶ J. A. Gibson, D. G. Ibbott und A. F. Janzen, Can. J. Chem. **51**, 3203 (1973).
- ²⁷ ^{17a} E. Horn und M. R. Snow, Aust. J. Chem. **34**, 737 (1981). — ^{17b} E. Horn und M. R. Snow, Aust. J. Chem. **37**, 35 (1984). — ^{17c} D. M. Bruce, J. H. Holloway und D. R. Russel, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 64.
- ²⁸ R. Mews, Angew. Chem. **89**, 53 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 56 (1977).
- ²⁹ Vgl. J. L. Burmeister, Coord. Chem. Rev. **1**, 205 (1966); J. L. Burmeister und H. J. Gysling, Inorg. Chim. Acta **1**, 100 (1967).
- ³⁰ Vgl. J. Mason, Chem. Rev. **81**, 205 (1981); Chem. Br. **1983**, 654.
- ³¹ M. F. Farona und A. Wojcicki, Inorg. Chem. **4**, 857 (1965).
- ³² R. J. Angelici und G. C. Faber, Inorg. Chem. **10**, 514 (1971).
- ³³ C. C. Addison, R. Davis und N. Logan, J. Chem. Soc. A **1970**, 3333; D. D. Addison, M. Kilner und A. Wojcicki, J. Chem. Soc. **1961**, 4839.
- ³⁴ 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).
- ³⁵ E. Lindner und R. Grimmer, J. Organomet. Chem. **31**, 249 (1971).

- ²⁶⁾ 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).
- ²⁷⁾ H. Ogino, K. Tsukahara, Y. Morioka und N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, 1736 (1981).
- ²⁸⁾ G. Doyle, K. A. Eriksen, M. Modrick und G. Ansell, *Organometallics* **1**, 1613 (1982).
- ²⁹⁾ R. Mattes und H. Weber, *Chem. Ber.* **112**, 95 (1979).
- ³⁰⁾ D. Strobe und D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **13**, 2652 (1974).
- ³¹⁾ 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.
- ³²⁾ J. A. Abys, G. Ogar und W. M. Risen jr., *Inorg. Chem.* **20**, 4446 (1981).
- ³³⁾ S. Alvarez und C. Lopez, *Inorg. Chim. Acta* **64**, L 99 (1982).
- ³⁴⁾ A. M. Golub und H. Köhler, *Chemie der Pseudohalogenide*, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1979.
- ³⁵⁾ W. Hieber und F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **204**, 145 (1932); T. Kruck, M. Höfler und M. Noack, *Chem. Ber.* **99**, 1153 (1966).
- ³⁶⁾ 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).
- ³⁷⁾ 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).
- ³⁸⁾ W. Beck, K. Raab, U. Nagel und M. Steimann, *Angew. Chem.* **94**, 556 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 526 (1982).
- ³⁹⁾ 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.
- ⁴⁰⁾ 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.
- ⁴¹⁾ 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).
- ⁴²⁾ 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).
- ⁴³⁾ J. C. Calabrese, T. Herskovitz und J. B. Kinney, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5914 (1983).
- ⁴⁴⁾ M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni und M. Manassero, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 636.
- ⁴⁵⁾ G. S. Bristow, P. B. Hitchcock und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1145.
- ⁴⁶⁾ J. D. Audett, T. J. Collins, B. D. Santarsiero und G. H. Spies, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 7352 (1982).
- ⁴⁷⁾ F. Oberdorfer, B. Balbach und M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 157 (1982), und dort zit. Lit.
- ⁴⁸⁾ D. W. H. Rankin und A. Robertson, *J. Organomet. Chem.* **105**, 331 (1976).
- ⁴⁹⁾ W. Beck und K. Raab, *Inorg. Synth.* **25**, im Druck.
- ⁵⁰⁾ 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).
- ⁵¹⁾ 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).
- ⁵²⁾ R. Allmann, T. Debaerdemaeker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel und G. Seitz, *Chem. Ber.* **109**, 2208 (1976).
- ⁵³⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 245, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.