

Metallorganische Lewis-Säuren, XXXI¹⁾

Reaktionen von Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium mit neutralen und anionischen organischen Cyanverbindungen

Wolfgang Sacher, Ulrich Nagel und Wolfgang Beck*

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

Eingegangen am 11. Dezember 1986

$(OC)_5ReFBF_3$ setzt sich mit Ethylthiocyanat, Malononitril, Cyanamid und Dicyandiamid (L) zu den ionogenen Verbindungen $[(OC)_5ReL]^+BF_4^-$ (1) um. An Tetracyanethene sowie an Tetracyan-p-chinodimethan lassen sich zwei bzw. drei $Re(CO)_5^+$ -Kationen unter Bildung von 2 und 3 addieren. Mit den Anionen Tricyanethenolat, $TCNQ^-$, Tricyanmethanid und Dicyanamid (L^-) entstehen die Neutral-Komplexe $(OC)_5ReL$ (4–7). Die IR-Spektren sowie die Röntgenstrukturanalysen von $[(OC)_5Re(NCNC(NH_2)_2)]^+BF_4^-$ (1d), $(OC)_5ReNCC(CN)_2$ (6) und $(OC)_5ReNCNCN$ (7) zeigen, daß die Liganden in allen Fällen über das Nitril-N-Atom an das Metall koordiniert sind.

Organometallic Lewis Acids, XXXI¹⁾. — Reactions of Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium with Neutral and Anionic Organic Cyan Compounds

$(OC)_5ReFBF_3$ reacts with ethyl thiocyanate, malononitrile, cyanamide, and dicyandiamide (L) to give the ionic complexes $[(OC)_5ReL]^+BF_4^-$ (1). Two or three $Re(CO)_5^+$ cations, respectively, can be added to tetracyanoethene and tetracyano-p-quinodimethane ($TCNQ$) to give 2, 3. With the anions of tricyanethenolate, $TCNQ^-$, tricyanomethanide and dicyanamide (L^-) the neutral compounds $(OC)_5ReL$ (4–7) are formed. The IR spectra and the X-ray structure analyses of $[(OC)_5Re(NCNC(NH_2)_2)]^+BF_4^-$ (1d), $(OC)_5ReNCC(CN)_2$ (6), and of $(OC)_5ReNCNCN$ (7) show that the ligands are coordinated in all cases via the nitrile N-atom to the metal.

An das 16-Elektronen-System $[Re(CO)_5]^+$ [z.B. als $(OC)_5ReFBF_3$] lassen sich zahlreiche „harte“ und „weiche“ Nucleophile addieren²⁾. Die metallorganische Lewis-Säure $Re(CO)_5^+$, die bei den stets unter sehr milden Bedingungen ablaufenden Reaktionen intakt bleibt und im IR-Spektrum aufgrund des typischen CO-Musters leicht verfolgt werden kann, erscheint besonders geeignet, um als Sonde das Verhalten verschiedenartiger — auch ambidenter — Liganden zu prüfen. Im folgenden berichten wir über Reaktionen von Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium mit neutralen und anionischen organischen Cyanverbindungen.

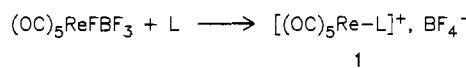
1. Reaktion mit den Neutral-Liganden

Ethylthiocyanat, Malononitril, Cyanamid, Dicyandiamid, Tetracyanethen und Tetracyan-chinodimethan

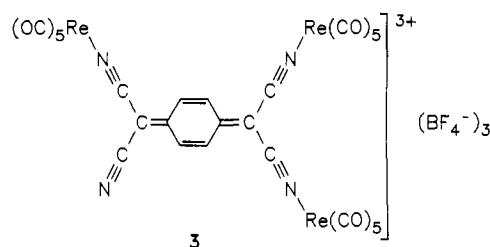
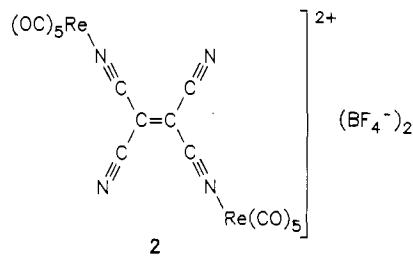
Die genannten Liganden setzen sich mit $(OC)_5ReFBF_3$ in Dichlormethan zu den ionischen Komplexen 1, 2 und 3 um.

Die Nitril-vCN-Bande ist in 1a–d gegenüber den freien Liganden nach größeren Wellenzahlen verschoben (Exp. Teil). Dies beweist die Koordination über das Nitril-N-Atom in diesen Komplexen³⁾. So koordinieren auch in Chrom(0)- und Molybdän(0)-Komplexen⁴⁾ sowie in den Pentammincobalt(III)- und anderen Komplexen⁵⁾ Cyanamid, Dicyandiamid und Dimethylcyanamid über die Nitrilgruppe. Bei stärkerer Metall→Nitril-Rückbindung kann es auch zu einer Abnahme der vCN-Frequenz kommen³⁾. Die Verschiebung der vNH₂-Banden von 1c nach kleineren Wellenzahlen weist auf Wasserstoff-Brücken zwischen der

Amidgruppe von Cyanamid und dem BF_4^- -Ion hin. Entsprechend ist auch die vBF₄-Bande stark aufgespalten.



	L
1a	$-N\equiv C-SEt$
b	$-N\equiv C-CH_2C\equiv N$
c	$\equiv C-NH_2$
d	$-N\equiv C-N=C(NH_2)_2$



Die Röntgenstrukturanalyse von **1d** bestätigt die Koordination von Dicyandiamid über die Nitrilgruppe (Abb. 1). Alle Bindungsabstände und Winkel im 2-Cyanguanidin-Liganden in **1d** (Tab. 1) entsprechen im Rahmen einer Standardabweichung den Werten des freien Liganden, die aus einer Präzisionsbestimmung sehr genau bekannt sind⁶⁾.

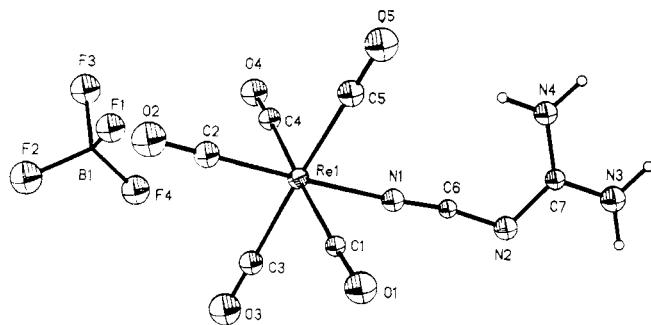


Abb. 1. Molekülstruktur von **1d**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome schematisch

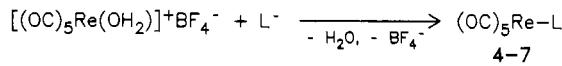
Tab. 1. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **1d**

Re(1)-C(1)	198.8(8)	Re(1)-C(2)	193.2(9)
Re(1)-C(3)	201.5(9)	Re(1)-C(4)	205.7(9)
Re(1)-C(5)	200.8(9)	Re(1)-N(1)	212.2(7)
C(1)-O(1)	115.2(11)	C(2)-O(2)	116.5(12)
C(3)-O(3)	112.9(12)	C(4)-O(4)	110.2(11)
C(5)-O(5)	114.0(11)	N(1)-C(6)	117.1(10)
C(6)-N(2)	128.5(11)	N(2)-C(7)	136.6(12)
C(7)-N(3)	132.0(12)	C(7)-N(4)	133.5(11)
B(1)-F(1)	140.4(9)	B(1)-F(2)	142.0(11)
B(1)-F(3)	143.4(11)	B(1)-F(4)	133.3(9)
C(1)-Re(1)-C(2)	93.4(4)	C(1)-Re(1)-C(3)	89.6(3)
C(2)-Re(1)-C(3)	89.4(4)	C(1)-Re(1)-C(4)	175.6(3)
C(2)-Re(1)-C(4)	90.8(4)	C(3)-Re(1)-C(4)	89.4(4)
C(1)-Re(1)-C(5)	87.5(4)	C(2)-Re(1)-C(5)	91.1(4)
C(3)-Re(1)-C(5)	177.1(4)	C(4)-Re(1)-C(5)	93.5(4)
C(1)-Re(1)-N(1)	86.0(3)	C(2)-Re(1)-N(1)	178.4(3)
C(3)-Re(1)-N(1)	91.4(3)	C(4)-Re(1)-N(1)	87.7(3)
C(5)-Re(1)-N(1)	86.2(3)	Re(1)-C(1)-O(1)	178.2(8)
Re(1)-C(2)-O(2)	178.6(8)	Re(1)-C(3)-O(3)	176.8(8)
Re(1)-C(4)-O(4)	176.7(7)	Re(1)-C(5)-O(5)	175.7(8)
Re(1)-N(1)-C(6)	171.4(6)	N(1)-C(6)-N(2)	170.3(10)
C(6)-N(2)-C(7)	116.9(7)	N(2)-C(7)-N(3)	117.7(7)
N(2)-C(7)-N(4)	122.5(8)	N(3)-C(7)-N(4)	119.7(8)
F(1)-B(1)-F(2)	107.6(6)	F(1)-B(1)-F(3)	106.1(6)
F(2)-B(1)-F(3)	106.6(6)	F(1)-B(1)-F(4)	112.9(7)
F(2)-B(1)-F(4)	111.5(6)	F(3)-B(1)-F(4)	111.8(6)

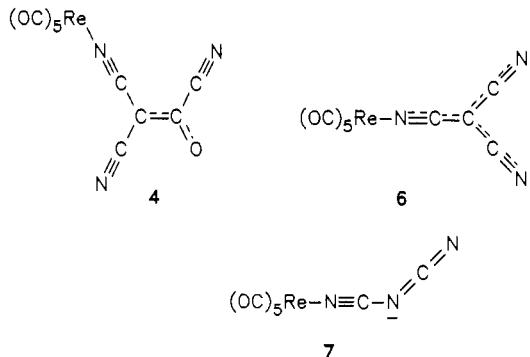
An die Cyan-Gruppen von Tetracyanethen (TCNE) und 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan werden zwei bzw. drei $\text{Re}(\text{CO})_5^+$ -Kationen unter Bildung der tief rotvioletten ionischen Komplexe **2**, **3** addiert. Auch hier zeigt die Verschiebung der vCN-Banden nach größeren Wellenzahlen (vgl. Exp. Teil), daß die Cyan-Gruppen an das Rhenium-Atom gebunden sind. TCNE-Brücken liegen auch in $[\text{Co}(\text{acacen})\text{pyridin}]_2\text{TCNE}$ ⁷⁾ vor. Bei TCNE- π -Komplexen mit Koordination über die C=C-Doppelbindung ist dagegen die NC-Bande gegenüber freiem TCNE langwellig verschoben⁸⁾. Im Komplex $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Mn}[\text{NC}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CN}]$ ist Fumarsäuredinitril ebenfalls über das Nitril-N-Atom koordiniert^{3a)}. Das Fehlen einer vC=C-Bande im IR-Spektrum von **2** deutet auf *trans*-Struktur hin. Die vC=C-Bande von **3** bei 1540 cm^{-1} ist gegenüber dem freien Liganden nicht verschoben. Im übrigen weisen die Lage der vCO-Banden der $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe und die vBF₄⁻-Absorption bei 1050 cm^{-1} **2** und **3** als ionische Komplexe aus.

2. Pentacarbonylrhenium-Komplexe mit den Anionen Tricyanethenolat (TCEA⁻), Tetracyanchinodimethanid (TCNQ⁻), Tricyanmethanid und Dicyanamid als Liganden

Die genannten Anionen können wegen ihrer geringen Basizität in wäßriger Lösung mit $(\text{OC})_5\text{ReBF}_4$ umgesetzt werden; in alkalischerem Medium addiert sich Hydroxid an einen CO-Liganden⁹⁾. Der Aqua-Ligand in $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+$ wird unter Bildung der neutralen Komplexe **4**–**7** verdrängt.



	L
4	$-\text{NC}(\text{NC})\text{C}=\text{C}(\text{O})\text{CN}$
5	TCNQ
6	$-\text{NCC}(\text{CN})_2$
7	$-\text{NCNCN}$



Verschiedene Komplexe mit den $\text{TCNE}^{10a)}$ und $\text{TCNQ}^{10b)}$ Radikalanionen sind bekannt. KTCNE hydrolysiert leicht unter Bildung von Kaliumtricyanethanolat, $\text{K}[(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{O})(\text{CN})]^{11)}$. Dieses Anion TCEA⁻ entsteht auch bei der Reaktion von Ferrocen mit TCNE an feuchter Luft¹²⁾. So wird auch mit $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)]^+$ und TCNE⁻ der Tricyanethenolato-Komplex **4** erhalten. In **4** ist TCEA⁻ nach dem IR-Spektrum wieder über die Cyangruppe koordiniert, da eine kurzwellige^{11a)} Verschiebung der vCN-Banden gegenüber freiem TCEA⁻ beobachtet wird (vgl. Exp. Teil).

Bei Re–O-Koordination sollte sich die CO-Alkoholat-Bande nach kleineren Wellenzahlen bewegen. Über die Koordination von TCNQ⁻ in **5** läßt sich aus dem IR-Spektrum keine eindeutige Aussage treffen. **5** reagiert mit Acetonitril unter Freisetzung von TCNQ⁻ und Bildung von $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{NCCH}_3)]^+$.

Das komplexchemische Verhalten der Pseudohalogenide Tricyanmethanid, $\text{C}(\text{CN})_3^-$, und Dicyanamid, $\text{N}(\text{CN})_2^-$, gegenüber Übergangsmetallen war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, vor allem durch Köhler und Mitarbeiter¹³⁾.

In den meisten Komplexen mit $\text{C}(\text{CN})_3^-$ - und $\text{N}(\text{CN})_2^-$ -Liganden sind diese nach spektroskopischen Daten als Dicyaneketeniminate bzw. als Cyan carbodiimidate¹⁴⁾ über das Cyan-Stickstoffatom koordiniert. Für einige Komplexe

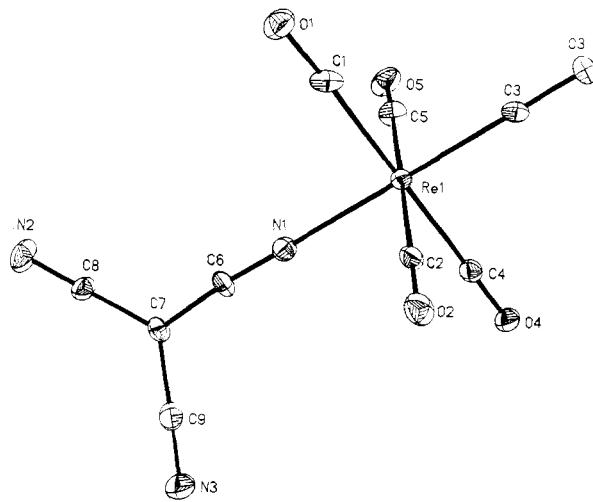


Abb. 2. Molekülstruktur von 6. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

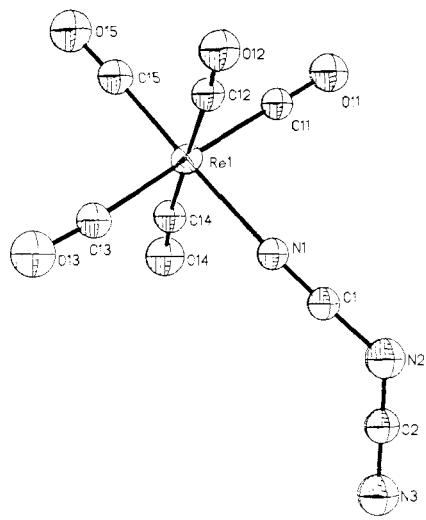


Abb. 3. Molekülstruktur von 7. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

wurde aufgrund der spektroskopischen Daten Metall-C(CN)₃-Bindung diskutiert¹⁵⁾, doch wurde bisher die Struktur solcher Komplexe noch nicht eindeutig gesichert. Die Röntgenstrukturanalyse beweist die Koordination von Tricyanmethanid und Dicyanamid in 6 bzw. 7 über die Nitrilgruppen (Abb. 2 und 3, Tab. 2 und 3). Nitril-N-Koordination wird auch in Sn(CH₃)₃[C(CN)₃](H₂O)¹⁶⁾ sowie in den Koordinationspolymeren (H₃C)₂TiC(CN)₃¹⁶⁾, (H₃C)₃-SnN(CN)₂¹⁷⁾ und (H₃C)₂TiN(CN)₃¹⁶⁾ gefunden, wobei nur in letzter Verbindung eine schwache Wechselwirkung des zentralen Amid-N-Atoms mit dem Metall auftritt. Von Übergangsmetallen wurden die Komplexe Fe(Tetraphenylporphinato)NCC(CN)₂¹⁸⁾ und Nd[OP(NMe₃)₃][N(CN)₂]₃¹⁹⁾ (mit einem verbrückenden und zwei terminalen Dicyanamid-Liganden) röntgenographisch untersucht. MO-Rechnungen für C(CN)₃²⁰⁾ zeigen, daß das zentrale C-Atom und die drei N-Atome etwa gleiche Ladung tragen; eine Koordination über das C-Atom würde die Ladungsdelokalisation

unmöglich machen und tritt daher nicht auf. Die Bindungslängen in C(CN)₃⁻ in 6 entsprechen im Rahmen der Standardabweichungen denen vom freien Ion C(CN)₃⁻^{20,21)}, die nur wenig von denen in Fe(TPP)-[NCC(CN)₂]¹⁸⁾ abweichen. Das C(CN)₃⁻-Ion wird also durch die Koordination nur wenig beeinflußt. Der zu 6 isoelektronische, anionische Wolfram-Komplex [(OC)₅WNCC(CN)₂]⁻²²⁾ zeigt im IR-Spektrum die vCN-Banden bei ähnlichen Wellenzahlen wie 6 und ist daher ebenfalls als Dicyaneketeniminato-Verbindung zu formulieren. In 7 zeigt sich ein deutlicher Einfluß der asymmetrischen Koordination auf den N(CN)₂-Liganden; 7 wird am besten durch die angegebene Grenzstruktur beschrieben.

Tab. 2. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 6

Re(1)-C(1)	200.2(11)	Re(1)-C(2)	202.3(11)
Re(1)-C(3)	194.6(11)	Re(1)-C(4)	203.3(11)
Re(1)-C(5)	200.6(11)	Re(1)-N(1)	211.2(9)
C(1)-O(1)	112.4(14)	C(2)-O(2)	112.4(14)
C(3)-O(3)	114.2(14)	C(4)-O(4)	110.1(14)
C(5)-O(5)	112.3(15)	N(1)-C(6)	114.4(13)
C(6)-C(7)	140.6(15)	C(7)-C(8)	139.7(15)
C(7)-C(9)	143.4(18)	C(8)-N(2)	116.3(16)
C(9)-N(3)	116.1(19)		
C(1)-Re(1)-C(2)	88.8(4)	C(1)-Re(1)-C(3)	89.7(5)
C(2)-Re(1)-C(3)	91.2(4)	C(1)-Re(1)-C(4)	179.8(5)
C(2)-Re(1)-C(4)	91.3(4)	C(3)-Re(1)-C(4)	90.5(4)
C(1)-Re(1)-C(5)	92.2(4)	C(2)-Re(1)-C(5)	178.9(5)
C(3)-Re(1)-C(5)	89.2(5)	C(4)-Re(1)-C(5)	87.7(5)
C(1)-Re(1)-N(1)	91.5(4)	C(2)-Re(1)-N(1)	90.7(4)
C(3)-Re(1)-N(1)	177.8(4)	C(4)-Re(1)-N(1)	88.3(4)
C(5)-Re(1)-N(1)	88.9(4)	Re(1)-C(1)-O(1)	178.5(11)
Re(1)-C(2)-O(2)	177.2(10)	Re(1)-C(3)-O(3)	179.5(6)
Re(1)-C(4)-O(4)	177.3(10)	Re(1)-C(5)-O(5)	177.3(11)
Re(1)-N(1)-C(6)	179.2(8)	N(1)-C(6)-C(7)	174.7(12)
C(6)-C(7)-C(8)	120.1(11)	C(6)-C(7)-C(9)	118.8(10)
C(8)-C(7)-C(9)	121.1(10)	C(7)-C(8)-N(2)	179.0(14)
C(7)-C(9)-N(3)	178.3(15)		

Tab. 3. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 7

Re(1)-C(11)	197.9(19)	Re(1)-C(12)	196.2(15)
Re(1)-C(13)	197.9(21)	Re(1)-C(14)	195.8(19)
Re(1)-C(15)	190.1(23)	Re(1)-N(1)	213.3(15)
C(11)-O(11)	116.0(25)	C(12)-O(12)	112.7(21)
C(13)-O(13)	116.4(29)	C(14)-O(14)	119.1(28)
C(15)-O(15)	115.1(30)	N(1)-C(1)	113.6(24)
C(1)-N(2)	131.4(28)	N(2)-C(2)	119.7(33)
C(2)-N(3)	121.7(34)	Re(2)-C(21)	199.4(24)
Re(2)-C(22)	193.0(20)	Re(2)-C(23)	199.8(19)
Re(2)-C(24)	192.1(30)	Re(2)-C(25)	192.8(19)
Re(2)-N(4)	213.0(16)	C(21)-O(21)	116.7(32)
C(22)-O(22)	118.6(27)	C(23)-O(23)	113.6(24)
C(24)-O(24)	124.6(37)	C(25)-O(25)	116.3(24)
N(4)-C(3)	107.9(25)	C(3)-N(5)	135.2(30)
N(5)-C(4)	120.0(35)	C(4)-N(6)	111.2(43)
C(11)-Re(1)-C(12)	91.9(7)	C(11)-Re(1)-C(13)	178.2(9)
C(12)-Re(1)-C(13)	89.0(8)	C(11)-Re(1)-C(14)	88.2(8)
C(12)-Re(1)-C(14)	179.5(8)	C(13)-Re(1)-C(14)	90.9(8)
C(11)-Re(1)-C(15)	89.9(9)	C(12)-Re(1)-C(15)	90.1(8)
C(13)-Re(1)-C(15)	91.7(9)	C(14)-Re(1)-C(15)	90.4(9)
C(11)-Re(1)-N(1)	89.2(7)	C(12)-Re(1)-N(1)	89.8(6)
C(13)-Re(1)-N(1)	89.3(7)	C(14)-Re(1)-N(1)	89.7(7)
C(15)-Re(1)-N(1)	179.1(7)	C(11)-C(11)-O(11)	175.6(17)
Re(1)-C(12)-O(12)	177.0(15)	Re(1)-C(13)-O(13)	174.8(19)
Re(1)-C(14)-O(14)	171.3(19)	Re(1)-C(15)-O(15)	176.8(19)
Re(1)-N(1)-C(1)	168.8(13)	N(1)-C(1)-N(2)	173.0(20)
C(1)-N(2)-C(2)	122.1(20)	N(2)-C(2)-N(3)	174.8(24)
C(21)-Re(2)-C(22)	89.6(10)	C(21)-Re(2)-C(23)	177.7(24)
C(22)-Re(2)-C(23)	91.4(8)	C(21)-Re(2)-C(24)	92.6(10)
C(22)-Re(2)-C(24)	175.6(8)	C(23)-Re(2)-C(24)	86.2(9)
C(21)-Re(2)-C(25)	90.6(9)	C(22)-Re(2)-C(25)	90.3(8)
C(23)-Re(2)-C(25)	91.5(8)	C(24)-Re(2)-C(25)	93.4(8)
C(21)-Re(2)-N(4)	88.6(8)	C(22)-Re(2)-N(4)	87.2(7)
C(23)-Re(2)-N(4)	89.4(7)	C(24)-Re(2)-N(4)	89.1(8)
C(25)-Re(2)-N(4)	177.4(8)	Re(2)-C(21)-O(21)	170.9(24)
Re(2)-C(22)-O(22)	173.2(16)	Re(2)-C(23)-O(23)	176.7(18)
C(2)-C(24)-O(24)	177.0(19)	Re(2)-C(25)-O(25)	176.0(17)
Re(2)-N(4)-C(3)	169.7(18)	N(4)-C(3)-N(5)	176.7(22)
C(3)-N(5)-C(4)	123.8(23)	N(5)-C(4)-N(6)	173.5(30)

In 1d und 6 ist der gegenüber den CO-Liganden schwächeren *trans*-Einfluß der N-Donoren deutlich durch die Verkürzung der Re-C-Bindung *trans* zum N-Atom zu erkennen (Tab. 1 und 2). Pentacarbonylchlororhenium setzt sich bei höheren Temperaturen mit KC(CN)₃ unter Freisetzung von CO zu dem mehrkernigen Tricarbonyl-Komplex

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **1d**

	x	y	z	u
Re(1)	8578(1)	6441(1)	1729(1)	15(1)*
C(1)	10669(8)	6781(7)	1469(6)	14(2)
O(1)	11868(7)	7004(6)	1313(5)	32(1)
C(2)	9307(10)	5254(7)	2624(7)	23(2)
O(2)	9769(9)	4547(7)	3173(6)	39(2)
C(3)	8191(10)	5562(7)	340(7)	22(2)
O(3)	8046(8)	5058(6)	-428(6)	39(2)
C(4)	6345(10)	6167(8)	1902(7)	20(2)
O(4)	5137(8)	5996(6)	1947(5)	30(1)
C(5)	9063(10)	7341(8)	3093(7)	24(2)
O(5)	9434(8)	7836(6)	3874(6)	36(2)
N(1)	7724(8)	7750(6)	772(5)	19(1)
C(6)	7397(10)	8540(5)	336(7)	13(2)
N(2)	7202(8)	9366(6)	-245(6)	22(2)
C(7)	6863(9)	10227(7)	289(6)	17(2)
N(3)	6696(9)	11088(7)	-287(6)	26(2)
N(4)	6674(8)	10220(6)	1349(6)	22(2)
B(1)	5391(8)	3405(6)	1554(5)	0(1)
F(1)	6653(7)	3839(5)	2305(5)	32(1)
F(2)	5763(7)	2370(6)	1393(5)	43(1)
F(3)	4129(8)	3395(5)	2129(5)	39(1)
F(4)	5027(7)	3904(5)	580(5)	35(1)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **6**

	x	y	z	u
Re(1)	8033(1)	6259(1)	3130(1)	28(1)*
C(1)	9880(14)	5181(8)	2540(9)	34(3)*
O(1)	10909(12)	4585(8)	2188(7)	47(3)*
C(2)	10139(16)	7246(9)	3615(7)	34(3)*
O(2)	11259(12)	7830(8)	3887(7)	43(2)*
C(3)	8062(17)	5401(8)	4399(9)	38(3)*
O(3)	8067(14)	4892(8)	5140(6)	45(2)*
C(4)	6153(15)	7355(9)	3724(8)	32(3)*
O(4)	5189(12)	7975(7)	4056(6)	42(2)*
C(5)	5913(15)	5306(10)	2649(9)	38(3)*
O(5)	4730(13)	4793(9)	2344(9)	54(3)*
N(1)	7891(12)	7180(7)	1750(6)	33(2)*
C(6)	7797(15)	7671(10)	999(8)	35(3)*
C(7)	7540(14)	8328(10)	114(8)	37(3)*
C(8)	7751(18)	7834(10)	-647(8)	42(3)*
N(2)	7899(22)	7423(13)	-1650(8)	61(4)*
C(9)	7075(20)	9506(12)	222(9)	46(3)*
N(3)	6742(19)	10467(11)	299(11)	57(4)*

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **7**

	x	y	z	u
Re(1)	2122(1)	6809(1)	5000	59(1)*
C(11)	2867(15)	6362(27)	5698(7)	71(4)
O(11)	3310(15)	6231(27)	6110(7)	108(5)
C(12)	2807(12)	9355(22)	4894(7)	63(4)
O(12)	3239(12)	10775(21)	4830(5)	91(4)
C(13)	1336(17)	7251(29)	4314(8)	77(5)
O(13)	936(16)	7448(29)	3890(8)	126(6)
C(14)	1427(17)	4281(27)	5108(8)	77(5)
O(14)	894(18)	2887(27)	5196(8)	117(6)
C(15)	3221(19)	5548(31)	4615(8)	83(5)
O(15)	3859(16)	4791(30)	4360(7)	122(6)
N(1)	904(13)	8220(19)	5444(5)	63(3)
C(1)	282(16)	8739(25)	5741(7)	67(4)
N(2)	-399(18)	9558(30)	6071(8)	100(5)
C(2)	-1262(19)	8925(30)	6126(8)	78(5)
N(3)	-2169(20)	8418(32)	6161(9)	111(7)
Re(2)	6124(1)	7820(1)	7469(1)	60(1)*
C(21)	6475(22)	9025(37)	8189(10)	96(6)
O(21)	6764(20)	9899(33)	8570(8)	141(7)
C(22)	4703(15)	8692(25)	7553(8)	72(4)
O(22)	3803(14)	9082(24)	7567(7)	109(5)
C(23)	5785(17)	6507(27)	6759(8)	70(4)
O(23)	5620(14)	5686(21)	6364(6)	93(4)
C(24)	7499(25)	6752(25)	7382(9)	88(5)
O(24)	8408(16)	6129(28)	7341(7)	119(5)
C(25)	6471(16)	10232(27)	7098(8)	74(5)
O(25)	6639(15)	11742(23)	6895(5)	104(5)
N(4)	5679(14)	5218(23)	7892(6)	78(4)
C(3)	5314(17)	3999(27)	8098(7)	75(5)
N(5)	4868(20)	2408(33)	8330(10)	108(6)
C(4)	4193(21)	2495(37)	8670(9)	97(7)
N(6)	3528(29)	2431(48)	8961(13)	147(10)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

$[(\text{OC})_5\text{ReNCC}(\text{CN})_2]_n$ um¹⁵), während bei der unter milden Bedingungen verlaufenden Reaktion mit $[(\text{OC})\text{Re}(\text{OH}_2)]^+$ die $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe intakt bleibt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung, der SKW AG, Trostberg, für wertvolle Chemikalien, Herrn M. Steimann für Mitarbeit bei den Röntgenstrukturanalysen.

Experimenteller Teil

Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium wurde wie beschrieben^{9,23} aus $\text{H}_3\text{CRe}(\text{CO})_5$ und $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ dargestellt. Reines Cyanamid und Dicyandiamid wurden von der Fa. SKW, Trostberg, zur Verfügung gestellt. Die übrigen Ausgangsverbindungen wurden im Handel bezogen. Alle Umsetzungen wurden in Schlenkrohren durchgeführt.

Pentacarbonyl(ethylthiocyanat)rhenium-tetrafluoroborat (1a): 100 mg (0.24 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ werden unter trockenem Argon in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 21.8 μl (0.25 mmol) Ethylthiocyanat zugetropft. Es entsteht eine klare, farblose Lösung, die in 10 ml Diethylether eingetropft wird; der ausfallende farblose Niederschlag wird abzentrifugiert, zweimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 111 mg (93%). Zers. ab 120°C unter Gelbfärbung. — IR (Nujol/Hostafalon, cm^{-1}): 2200w (vCN); 2170w, 2100sh, 2050vs, 2000s (vCO), 1050vs, br (vBF₄). — IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2205w (vCN); 2172w, 2112w, 2067vs, 2025s (vCO). — ¹H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 3.39 (q, CH_2); 1.55 (t, CH_3). — Freier Ligand $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCN}$: IR: 2140 cm^{-1} (vCN). — ¹H-NMR: δ = 3.06 (q, CH_2); 1.49 (t, CH_3).

$\text{C}_8\text{H}_5\text{BF}_4\text{NO}_5\text{Re}$ (500.1) Ber. C 19.20 H 1.00 N 2.79 S 6.41
Gef. C 19.27 H 0.78 N 2.68 S 6.91

Pentacarbonyl(malononitril)rhenium-tetrafluoroborat (1b): 95 mg (0.23 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ werden unter trockenem Argon in 3 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 15.2 mg (0.23 mmol) Malononitril versetzt. Nach 60 min wird der farblose Rückstand abzentrifugiert, zweimal mit je 3 ml CH_2Cl_2 , zweimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 104 mg (95%). Zers. ab 180°C unter Braunkärbung. — IR (Nujol/Hostafalon, cm^{-1}): 2260vw, 2305vw (vCN); 2165w, 2065vs, 2022vs (vCO); 1050vs, br (vBF₄). — IR (CH_3NO_2 , cm^{-1}): 2170w, 2105sh, 2067vs, 2035s (vCO). — ¹H-NMR (CD_3NO_2): δ = 4.44 (s, CH_2). — Freier Ligand $\text{CH}_2(\text{CN})_2$: IR: 2260 cm^{-1} (vCN). — ¹H-NMR: δ = 4.20 (s, CH_2).

$\text{C}_8\text{H}_2\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$ (479.0) Ber. C 20.04 H 0.41 N 5.84
Gef. C 20.59 H 0.60 N 5.47

Pentacarbonyl(cyanamid)rhenium-tetrafluoroborat (1c): Zu einer Suspension von 170 mg (0.41 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ in 3 ml CH_2Cl_2 wird unter trockenem Argon eine Lösung von 20 mg (0.47 mmol) Cyanamid in 2 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 18 h wird zentrifugiert, die überstehende Lösung verworfen und der farblose Rückstand mit 2 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Schließlich wird das Produkt in 2 ml Nitromethan gelöst und die Lösung in 10 ml Diethylether getropft. Der farblose Niederschlag wird abzentrifugiert und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 167 mg (90%), Schmp. 158–160°C. — IR (Nujol/Hostafalon, cm^{-1}): 3350m, 3260m, 3150m (vNH₂): 2380vw, 2310m (vCN): 2170w, 2050s, 1980vs (vCO); 1110m, 990m (vBF₄). — IR (CH_3NO_2 , cm^{-1}): 2308 (vCN); 2170w, 2060vs, 2023s (vCO). — Freier Ligand H_2NCN : IR (Nujol, cm^{-1}): 3365s, 3270s (vNH₂); 2210m, 2260vs (vCN).

$\text{C}_6\text{H}_2\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$ (455.0) Ber. C 15.82 H 0.44 N 6.15
Gef. C 16.31 H 0.72 N 6.27

Pentacarbonyl(dicyandiamid)rhenium-tetrafluoroborat (1d): Zu einer Suspension von 95 mg (0.23 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ in 3 ml CH_2Cl_2 werden unter trockenem Argon 20 mg (0.24 mmol) Dicyandiamid gegeben. Nach 1 d Röhren wird die Suspension zentrifugiert und die Lösung vom farblosen Rückstand abgetrennt; der Rückstand wird mit 5 ml Diethylether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Im IR-Spektrum dürfen keine Banden des koordinierten BF_4^- -Ions mehr auftreten. Sollte dies der Fall sein, so wird der Rückstand mit der abgetrennten Lösung wieder vereinigt und weitergerührt. Ansonsten wird **1d** mit 3 ml Nitromethan extrahiert und durch Eintropfen in 15 ml Diethylether gefällt. Nach Waschen mit 5 ml Diethylether wird **1d** im Hochvak. getrocknet. Ausb. 108 mg (95%). Zers. ab 160°C unter Gelbfärbung. — IR (Nujol/Hostaflon, cm^{-1}): 3460 s, 3355 s, 3255 m (νNH_2); 2260 s, 2200 w (νCN); 2161 w, 2105 w, 2040 vs, 1992 vs (νCO); 1050 vs, br (νBF_4). — IR (CH_3NO_2 , cm^{-1}): 2260 s, 2200 w (νCN); 2165 w, 2093 sh, 2055 vs, 2011 s (νCO). — Freier Ligand $\text{NCNC}(\text{NH}_2)_2$: IR (Hostaflon, cm^{-1}): 3380 vs, 3260 vs (νNH_2); 2208 s, 2160 s (νCN).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{BF}_4\text{N}_4\text{O}_5\text{Re}$ (497.0) Ber. C 16.90 H 0.80 N 11.26
Gef. C 17.20 H 0.61 N 11.27

μ -(*Tetracyanethen*)-bis(*pentacarbonylrhenium*)-bis(*tetrafluoroborat*) (**2**): 120 mg (0.29 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ werden unter trockenem Argon in 4 ml CH_2Cl_2 suspendiert, und 39 mg (0.30 mmol) TCNE werden zugegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung über einem orangefarbenen Niederschlag, der nach 2 h eine violettrote Farbe annimmt. Der Niederschlag wird abgefiltert und fünfmal mit je 3 ml CH_2Cl_2 bei 30°C gewaschen. Nach zweimaligem Waschen mit Diethylether wird im Hochvak. getrocknet; **2** liegt dann als weinrotes Pulver vor. Ausb. quantitativ. Zers. ab 105°C unter Braunfärbung, ab 120°C unter Schwarzfärbung. — IR (Nujol/Hostaflon, cm^{-1}): 2290 sh, 2279 m, 2250 w, 2220 sh (νCN); 2165 m, 2120 w, 2055 vs, 2020 sh (νCO); 1050 vs, br (νBF_4). — IR (CH_3CN , cm^{-1}): 2170 w, 2065 vs, 2035 m, sh (νCO). — Freier Ligand TCNE: IR (Hostaflon, cm^{-1}): 2260 m, 2228 m (νCN).

$\text{C}_{16}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Re}_2$ (954.0) Ber. C 20.12 N 5.87
Gef. C 20.54 N 5.93

μ -(*7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan*)-tris(*pentacarbonylrhenium*)-tris(*tetrafluoroborat*) (**3**): Die Suspension von 150 mg (0.36 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ in 4 ml CH_2Cl_2 wird mit 73 mg (0.36 mmol) *7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan* (TCNQ) versetzt und 6 h gerührt. Es entsteht eine blaßgelbe Lösung über einem rotvioletten Niederschlag. Dieser wird abgefiltert und achtmal mit je 3 ml CH_2Cl_2 bei 30°C und zweimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen. **3** liegt nach Trocknen im Hochvak. als rotviolettes Pulver vor. Ausb. quantitativ. Zers. ab 110°C unter Schwarzfärbung. — IR (Nujol/Hostaflon, cm^{-1}): 2265 m, 2220 m (νCN); 2165 m, 2110 w, 2050 vs, 2025 sh (νCO); 1540 m ($\nu\text{C}=\text{C}$); 1050 vs, br (νBF_4). — IR (CH_3CN , cm^{-1}): 2170 w, 2065 s, 2035 m (νCO). — Freier Ligand TCNQ: IR (Hostaflon, cm^{-1}): 2220 m (νCN); 1540 m ($\nu\text{C}=\text{C}$).

$\text{C}_{27}\text{H}_4\text{B}_3\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_{15}\text{Re}_3$ (1443.0) Ber. C 22.45 H 0.28 N 3.88
Gef. C 22.46 H 0.64 N 4.15

Pentacarbonyl(tricyanethenolato-*N*)-rhenium (4): Zu einer klaren Lösung von 185 mg (0.45 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ in 4 ml Wasser wird eine filtrierte Lösung von 75 mg (0.45 mmol) Kalium-tetracyanethenid (KTCNE)^{11b)} in 5 ml dest. Wasser getropft. Nach einigen min beginnt ein blaßgrüner Niederschlag auszufallen. Nach 18 h ist die wäßrige Phase farblos, der ausgefallene Niederschlag grünlich-gelb. Dieser wird abgefiltert, zweimal mit dest. Wasser gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 120 mg (60%). Zers. 120°C unter Braunfärbung. — IR (Nujol, cm^{-1}): 2240 s, 2200 m (νCN); 2165 m, 2100 m, 2050 vs, 2005 s (νCO); 1612 s ($\nu\text{C}=\text{O}$); 1322 m ($\nu\text{C}=\text{C}$). — IR (CH_3CN , cm^{-1}): 2168 w, 2100 sh, 2060 vs, 2025 s

(νCO). — Freier Ligand TCEA^{11a)}: IR (Nujol): 2203, 2180 (νCN); 1595 (νCO).

$\text{C}_{10}\text{N}_3\text{O}_6\text{Re}$ (444.2) Ber. C 27.01 N 9.46
Gef. C 27.43 N 10.27

Pentacarbonyl(*7,7,8,8-tetracyanochinodimethanido*)rhenium (5): Eine Lösung von 105 mg (0.25 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ in 3 ml Wasser wird von eventuellen unlöslichen Rückständen abgefiltert und eine filtrierte Lösung von 52 mg (0.25 mmol) LiTCNQ in 5 ml Wasser zugetropft. Nach einigen min beginnt ein blauer Niederschlag auszufallen, der nach 16 h abgefiltert wird. Er wird dreimal mit Wasser gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Während des Trocknens verfärbt sich **5** von blau nach moosgrün. Ausb. 72 mg (55%). Zers. ab 160°C unter Blaufärbung. — IR (Nujol, cm^{-1}): 2205 w, 2180 s, 2120 s (νCN); 2165, 2104 w, 2052 vs, 1989 s (νCO). Zersetzungprodukt in Acetonitril: IR (CH_3CN , cm^{-1}): 2183 m, 2155 w (νCN); 2171 w, 2063 vs, 2032 s (νCO). — LiTCNQ: IR (CH_3CN , cm^{-1}): 2183 m, 2155 w (νCN).

$\text{C}_{17}\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{Re}$ (530.2) Ber. C 38.48 H 0.75 N 10.57
Gef. C 39.84 H 1.05 N 11.45

Pentacarbonyl(*dicyaneketeniminato*)rhenium (6): Zu einer filtrierten Lösung von 120 mg (0.29 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ in 5 ml Wasser wird eine Lösung von 56 mg (0.43 mmol) $\text{KC}(\text{CN})_3$ in 2 ml Wasser getropft. Nach 10 min beginnt sich die Lösung zu trüben. Nach 6 h wird der farblose Niederschlag abzentrifugiert, dreimal mit je 2 ml dest. Wasser gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 78 mg (65%). Zers. ab 200°C unter Braunfärbung. — IR (Nujol/Hostaflon, cm^{-1}): 2250 m, 2195 m, 2180 m (νCN); 2165 m, 2100 vw, 2050 vs, 2010 s (νCO); 1260 m, 1230 w (νCC); IR (CH_3NO_2 , cm^{-1}): 2165 w, 2090 sh, 2058 vs, 2015 s (νCO).

$\text{C}_9\text{N}_3\text{O}_5\text{Re}$ (416.2) Ber. C 25.95 N 10.09
Gef. C 26.13 N 10.17

Pentacarbonyl(*cyancarbodiimidato*)rhenium (7): Zu einer filtrierten Lösung von 110 mg (0.26 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ in 3 ml dest. Wasser wird eine Lösung von 26 mg (0.3 mmol) $\text{NaN}(\text{CN})_2$ in 2 ml Wasser zugetropft. Nach 1 h beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen. Nach 16 h wird der Niederschlag abzentrifugiert, dreimal mit je 3 ml Wasser gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 86 mg (84%). Zers. ab 180°C unter Gelbfärbung. — IR (Nujol/Hostaflon, cm^{-1}): 2300 m ($\nu_s + \nu_{as}\text{NC}$); 2250 m, 2180 m (νCN); 2159 m, 2090 sh, 2040 vs, 1995 s (νCO); 920 w, 1355 m (νNC). — IR (CH_3NO_2 , cm^{-1}): 2250 m, 2179 s (νCN); 2162 w, 2090 sh, 2054 vs, 2005 s (νCO).

$\text{C}_7\text{N}_3\text{O}_5\text{Re}$ (392.2) Ber. C 21.41 N 10.70
Gef. C 20.93 N 10.13

Kristallstrukturanalyse von **1d, **6** und **7**²⁴⁾:** Die Kristalle wurden durch Eindiffundieren von Diethylether in Nitromethan-Lösungen der Komplexe erhalten, auf einem Nicolet-R3-Diffraktometer vermessen und die Daten mit dem SHELXTL Programmsystem ausgewertet.

1d: Meßtemperatur –90°C; $\text{C}_7\text{H}_4\text{BF}_4\text{N}_4\text{O}_5\text{Re}$; $M = 497.1$; Raumgruppe P_{2_1}/c ; $a = 882.8(2)$, $b = 1311.4(4)$, $c = 1216.7(4)$ pm, $\beta = 102.15(2)$; $V = 1.3771(6)$ nm 3 ; $Z = 4$; $d_{\text{ber}} = 2.398$ g · cm $^{-3}$; $\mu(\text{Mo}-\text{K}_\alpha) = 90.2$ cm $^{-1}$; Kristallgröße 0.5 · 0.3 · 0.2 mm 3 ; keine Absorptionskorrektur aus technischen Gründen; ω -Datensammlung, 2Θ -Bereich 4–49°, $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$; Scanbreite 0.9°, Scangeschwindigkeit 4–30° min $^{-1}$ (Minimum bei $I < 400$, Maximum bei $I > 3000$ counts · s $^{-1}$); 5165 Reflexe gemessen, zu 2286 unabhängigen gemittelt, davon 2241 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); 94 Parameter verfeinert; Re1 anisotrop; beobachtete Reflexe/Parameter = 24; $R = 0.052$; $R_w = 0.063$, $w = 1/(\sigma^2(F_0) + 0.0004 \cdot F_0^2) \cdot (1 - \exp(-5 \cdot$

$(\sin \Theta/\lambda)^2)$; maximale Restelektronendichte $5.7 \cdot 10^{-6} e \text{ pm}^{-3}$ (an Re1).

6: Meßtemperatur -90°C ; $\text{C}_5\text{N}_3\text{O}_5\text{Re}$; $M = 416.3$; Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 726.3(2)$, $b = 1176.8(2)$, $c = 1311.4(3)$ pm; $V = 1.1208(4)$ nm 3 ; $Z = 4$; $d_{\text{per}} = 2.47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\mu(\text{Mo}-K_\alpha) = 109.9 \text{ cm}^{-1}$; Kristallgröße $0.25 \cdot 0.25 \cdot 0.1$ mm 3 ; Absorptionskorrektur als Ellipsoid mit 400 Messungen aus 80 unabhängigen Reflexen; ω -Datensammlung; 2Θ -Bereich $4 - 52^\circ$; $\pm h, \pm k, \pm l$; Scanbreite 0.8° ; Scangeschwindigkeit $4 - 30^\circ \text{ min}^{-1}$ (Minimum bei $I < 400$, Maximum bei $I > 4000 \text{ counts} \cdot \text{s}^{-1}$); 5414 Reflexe gemessen, zu 2032 unabhängigen gemittelt, davon 1980 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); 163 Parameter verfeinert; alle Atome anisotrop; beobachtete Reflexe/Parameter = 12.2; $R = 0.039$; $R_w = 0.038$, $w = 1/(\sigma^2(F_0) + 0.0004 \cdot F_0^2) \cdot (1 - \exp(-5 \cdot (\sin \Theta/\lambda)^2))$; maximale Restelektronendichte $\pm 5.5 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$ (an Re1).

7: Meßtemperatur 30°C ; $\text{C}_7\text{N}_3\text{O}_5\text{Re}$; $M = 392.3$; Raumgruppe $Pca2_1$; $a = 1284.0(4)$, $b = 681.6(1)$, $c = 2442.9(3)$ pm; $V = 2.1379(7)$ nm 3 ; $Z = 8$; $d_{\text{per}} = 2.437 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $d_{\text{exp}} = 2.431(5) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\mu(\text{Mo}-K_\alpha) = 115.3 \text{ cm}^{-1}$; Kristallgröße $0.4 \cdot 0.5 \cdot 0.15$ mm 3 ; Absorptionskorrektur für prominente Fläche {0.1.0} mit 380 Meßwerten aus 11 Reflexen im ψ -Scan; ω -Datensammlung; 2Θ -Bereich $4 - 50^\circ$; $\pm h, \pm k, \pm l$; Scanbreite 0.9° ; Scangeschwindigkeit $4 - 30^\circ \text{ min}^{-1}$ (Minimum bei $I < 300$, Maximum bei $I > 2500 \text{ counts} \cdot \text{s}^{-1}$); 13712 Reflexe gemessen, zu 3717 unabhängigen gemittelt, davon 3412 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); eine Abnahme der Intensitäten während der Messung auf 84% des Ursprungswertes wurde anhand der Standardreflexe korrigiert; 138 Parameter verfeinert; Re1 und Re2 anisotrop; beobachtete Reflexe/Parameter = 24.7; $R = 0.053$; $R_w = 0.053$, $w = 1/(\sigma^2(F_0) + 0.001 \cdot F_0^2)$; maximale Restelektronendichte $\pm 2.9 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$ (in Re1 und Re2).

CAS-Registry-Nummern

1a: 107473-67-6 / **1b:** 107473-69-8 / **1c:** 107473-71-2 / **1d:** 107473-73-4 / **2:** 107473-75-6 / **3:** 107473-77-8 / **4:** 107473-78-9 / **5:** 107473-79-0 / **6:** 107494-76-8 / **7:** 107473-80-3 / $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$; 78670-75-4

- ¹⁾ XXX. Mitteilung: M. Appel, W. Sacher, W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
²⁾ Für Pentacarbonylmangan- und -rhenium-Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) mit schwach koordinierten Anionen siehe: X = FASF_6^- ; R. Mews, *Angew. Chem.* **87** (1975) 669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 640; G. Hartmann, R. Mews, *Chem. Ber.* **119** (1986) 374.
X = OClO_4^- ; F. L. Wimmer, M. R. Snow, *Aust. J. Chem.* **31** (1978) 267; E. Horn, M. R. Snow, *ibid.* **33** (2369) 1980; R. Uson, V. Riera, J. Gimeno, M. Laguna, M. P. Gamasa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 996.
X = $\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$; J. Nitschke, St. P. Schmidt, W. C. Trogler, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1972.
X = OSO_2F^- ; S. P. Mallela, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2969.
X = OTeF_6^- ; S. H. Strauss, K. D. Abney, K. M. Long, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1994.
X = FBF_4^- ; K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **214** (1981) 81; G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1234; K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *ibid.* **38** (1983) 1466; K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3169; **118** (1985) 3830; E. Horn, M. R. Snow, *Aust. J. Chem.* **37** (1984) 1375; W. Beck, K. Raab, U. Nagel, W. Sacher, *Angew. Chem.* **97** (1985) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 505; W. Beck, W. Sacher, U. Nagel, *Angew. Chem.* **98** (1986) 280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 270.

- ³⁾ ^{3a)} M. Herberhold, H. Brabetz, *Chem. Ber.* **103** (1970) 3896, 3909, und dort zitierte Literatur. — ^{3b)} R. Gross, W. Keim, *J. Organomet. Chem.* **292** (1985) C21.
⁴⁾ H. Bock, H. tom Dieck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345** (1966) 9; E. O. Fischer, W. Kleine, U. Schubert, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **149** (1978) C40.
⁵⁾ Vgl. z.B. H. Köhler, B. Seifert, *Z. Chem.* **9** (1969) 388; R. J. Balahura, R. B. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 625; N. E. Dixon, W. G. Jackson, M. J. Lancaster, G. A. Lawrence, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 470; N. E. Dixon, D. P. Fairlie, W. G. Jackson, A. M. Sargeson, *ibid.* **22** (1983) 4038.
⁶⁾ F. L. Hirshfeld, H. Hope, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36** (1980) 406, und dort zitierte Literatur.
⁷⁾ ^{7a)} A. L. Crumbliss, F. Basolo, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1676. — ^{7b)} *Anmerkung bei der Korrektur (7.4.1987):* Mit dem neutralen $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Fragment lassen sich alle vier Cyangruppen von TCNE und TCNQ „metallieren“ (R. Groß, W. Kaim, *Angew. Chem.* **99** (1987) 257); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 251).
⁸⁾ M. Herberhold, *Angew. Chem.* **80** (1968) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 305; *Angew. Chem.* **84** (1972) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 730; W. H. Baddley, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 4545; M. S. Fraser, G. F. Everitt, W. H. Baddley, *J. Organomet. Chem.* **35** (1972) 403; W. H. Baddley, L. M. Venanzi, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 33; P. Uguagliati, W. H. Baddley, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5446; J. K. Stalick, J. A. Ibers, *ibid.* **92** (1970) 5333.
⁹⁾ K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3830.
¹⁰⁾ ^{10a)} z.B. M. F. Rettig, R. M. Wing, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2685; W. Beck, R. Schlodder, K. H. Lechner, *J. Organomet. Chem.* **54** (1973) 303; K. L. Amos, N. G. Connelly, *J. Organomet. Chem.* **194** (1980) C57; P. J. Krusic, H. Stoklosa, L. E. Manzer, P. Meakin, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 667; W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **76** (1987) 187. — ^{10b)} TCNQ-Komplexe; vgl. H. Endres in *Extended Linear Chain Compounds*, Ed. J. S. Miller, Vol. 3, Kapitel 5.4 und dort zitierte Literatur, Plenum Press, New York 1983.
¹¹⁾ ^{11a)} W. J. Middleton, E. L. Little, D. D. Coffmann, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 2795. — ^{11b)} O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 1470.
¹²⁾ B. W. Sullivan, B. M. Foxman, *Organometallics* **2** (1983) 187; R. M. G. Roberts, J. Silver, *Inorg. Chim. Acta* **102** (1985) 51.
¹³⁾ Zusammenfassung in A. M. Golub, H. Köhler, V. V. Skopenko, *Chemistry of Pseudoiodides*, Kapitel 7 und 8, Elsevier, Amsterdam 1986; W. H. Baddley, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **2** (1968) 7.
¹⁴⁾ H. Köhler, M. Jeschke, A. Kolbe, *Z. Chem.* **25** (1985) 340, und dort zitierte Literatur; H. Köhler, V. I. Nefedov, G. Birkner, M. Jeschke, A. Kolbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **542** (1986) 59.
¹⁵⁾ W. Beck, K. Schorpp, C. Oetker, R. Schlodder, H. S. Smedal, *Chem. Ber.* **106** (1973) 2144; W. Beck, W. P. Fehlhammer, *MTP Int. Rev. Sci.: Inorg. Chem., Ser. One* **2** (1972) 253.
¹⁶⁾ Y. M. Chow, D. Britton, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31** (1975) 1934; D. Britton, Y. M. Chow, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39** (1983) 1539.
¹⁷⁾ Y. M. Chow, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1938.
¹⁸⁾ D. A. Summerville, I. A. Cohen, K. Hatano, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2906.
¹⁹⁾ V. V. Spokenko, A. A. Kapscek, F. G. Karamenko, *Dokl. Akad. Nauk USSR, Ser. B*, **1982** 50.76; V. V. Spokenko, A. A. Kapsuk, *Ukr. Khim. Zh.* **50** (1984) 1235; *Sov. J. Coord. Chem. (Engl.)* **12** (1986) 229.
²⁰⁾ D. A. Dixon, J. C. Calabrese, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2582.
²¹⁾ P. Andersen, B. Klewe, *Nature (London)* **200** (1963) 464; R. Desiderato, R. L. Sass, *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 1; J. R. Witt, D. Britton, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **27** (1971) 1835.
²²⁾ W. Beck, R. E. Nitzschmann, H. S. Smedal, *J. Organomet. Chem.* **8** (1967) 547.
²³⁾ K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3169.
²⁴⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52252, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.