

Kohlenwasserstoffverbrückte Metallkomplexe, XVIII<sup>1)</sup>Heterometallische Ethylen-verbrückte Komplexe  $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$ ,  $(OC)_5ReCH_2CH_2Ru(CO)_2Cp$ ,  $(OC)_5ReCH_2CH_2Os(CO)_4CH_2CH_2Re(CO)_5$  und  $(OC)_5ReCH_2CH_2Os(CO)_4Os(CO)_4CH_2CH_2Re(CO)_5$ 

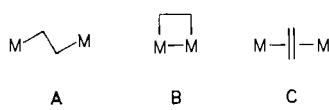
Josef Breimair, Burkhardt Niemer, Klaus Raab und Wolfgang Beck\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 8. November 1990

**Key Words:** Ethylene-bridged metal complexes / Ethanediyl complexes / Manganese, Rhenium, Ruthenium, Osmium carbonyls**Hydrocarbon-Bridged Metal Complexes, XVIII<sup>1)</sup>.** – **Heterometallic Ethylene-Bridged Complexes**  $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$ ,  $(OC)_5ReCH_2CH_2Ru(CO)_2Cp$ ,  $(OC)_5ReCH_2CH_2Os(CO)_4CH_2CH_2Re(CO)_5$ , and  $(OC)_5ReCH_2CH_2Os(CO)_4Os(CO)_4CH_2CH_2Re(CO)_5$ Addition of  $[(OC)_5Re(C_2H_4)]^+$  to the carbonylmetallates  $[Mn(CO)_5]^-$ ,  $[RuCp(CO)_2]^-$ ,  $[Os(CO)_4]^{2-}$ ,  $[Os_3(CO)_{12}]^{2-}$  affords the title complexes in a directed way. The dynamic behaviourof  $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$  in solution is attributed to a dyotropic exchange of the pentacarbonylmetal groups on the  $CH_2CH_2$  bridge.

Metallorganische Verbindungen mit Ethylenbrücken<sup>2)</sup> haben in den letzten Jahren neben poly(methylen)verbrückten<sup>2,3)</sup> Komplexen Beachtung gefunden. Sie interessieren als Modelle für chemisorbiertes Ethylen an Metallocerflächen<sup>4)</sup>, als Zwischenstufen bei wichtigen katalytischen Prozessen wie der Fischer-Tropsch-Synthese<sup>5)</sup>, der Ziegler-Natta-Polymerisation von Ethylen<sup>6)</sup>, der Platin-katalysierten Umlagerung von Kohlenwasserstoffen<sup>7)</sup> und der Olefin-Metathese<sup>8)</sup>.

C<sub>2</sub>-Verbrückte Komplexe sind vom Typ A – C bekannt.

Die Reaktionen von Carbonylmetallaten mit 1,2-Dihalogenalkanen können unter Freisetzung von Ethylen und Bildung der entsprechenden Dimeren mit Metall-Metall-Bindung verlaufen<sup>2)</sup>. Ausnahmen sind die Reaktionen von 1,2-Dichlorbenzocyclobuten sowie 1,2-Dichlorethan mit  $[MCp(CO)_2]^-$  ( $M = Fe, Ru$ )<sup>9,10)</sup>. Eine wertvolle Methode zur Darstellung von alkandiylverbrückten Komplexen A ist die Substitution von Triflat in  $F_3CO_2SO[CH_2]_nOSO_2CF_3$  durch Carbonylmetallate<sup>3,11)</sup>. Komplexe vom Typ A wurden auch durch oxidative Addition von 1,2-Diodethan an Pt(II)- und Rh(I)-Komplexe<sup>12)</sup>, durch Insertion von Alkenen in die Metall-Metall-Bindung von  $[(OEP)Rh]_2$  (OEP = Octaethylporphyrin)<sup>13,14)</sup> sowie durch Hydrozirkonierung des Vinyl-Komplexes  $Cp(Me_3P)_2Ru-CH=CH_2$ <sup>15)</sup> – unter Bildung von  $Cp(Me_3P)_2RuCH_2CH_2Zr(Cl)Cp_2$  mit agostischer  $Zr-H-C_\beta$ -Bindung – erhalten. Über C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-verbrückte Komplexe sowie 1,2-Dimetallacyclobutane vom Typ B vgl. Lit.<sup>4,16,17)</sup>.

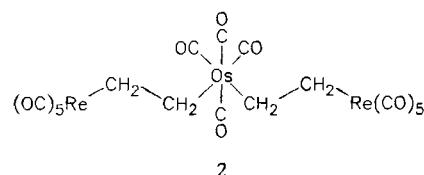
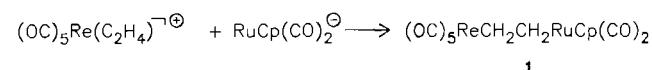
Vom Bindungstyp her interessant sind die Komplexe C mit zu zwei Metall-Atomen senkrecht stehender Ethen-Brücke, von denen bisher nur wenige Vertreter bekannt sind<sup>6,18)</sup>. Eine Verbindung mit

unsymmetrischer Ethylen-Brücke wurde in  $Cp^*(H)TaCH_2CH_2AlEt_3$  gefunden<sup>19)</sup>.

Die nucleophile Addition von Carbonylmetallaten an koordiniertes Ethylen in kationischen Mo-, W-, Mn- und Re-Komplexen als gezielte Methode zur Darstellung der Verbindungen A, insbesondere auch heterometallischer Vertreter, wurde in unserem Arbeitskreis entwickelt<sup>1,20,21)</sup>. Dieser Reaktionsweg wurde früher von Ellis kurz diskutiert<sup>22)</sup>. Der Einsatz von metallorganischen Dianionen  $[Os(CO)_4]^{2-}$  führt zu mehrkernigen Komplexen mit zwei Ethylenbrücken<sup>23)</sup>. Im folgenden berichten wir über Versuche, diese rationelle Methode zur Darstellung ethylenverbrückter Komplexe weiter auszubauen.

**Zweikernige Komplexe  $(OC)_5ReCH_2CH_2Mn(CO)_5$  und  $(OC)_5ReCH_2CH_2Ru(CO)_2Cp$** 

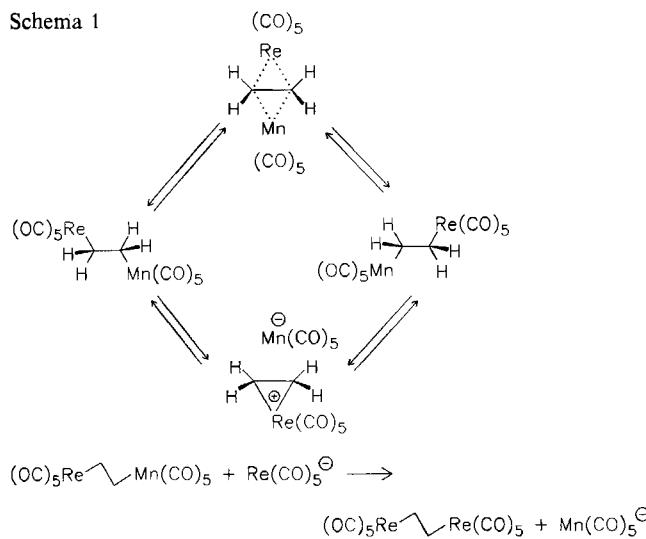
Ein neues Beispiel für einen ethylenverbrückten, heterobimetalischen Komplex ist 1, das wir durch Addition von  $[Cp(CO)_2Ru]^-$  an  $[(C_2H_4)Re(CO)_5]^+$  erhielten.



Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in  $CD_2Cl_2$ ) von 1 wird ein typisches AA'XX'-System beobachtet, das mit dem simulierten Spektrum identisch ist. Aus 1 entsteht in Lösung allmählich die stabile Dirheniumverbindung  $(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ .

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** lassen bei verschiedenen Temperaturen kein dynamisches Verhalten erkennen. Dagegen wurde für die Mangan-Rheniumverbindung  $(\text{OC})_5\text{MnCH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$  im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei tiefen Temperaturen ein symmetrisches Multiplett (AA'BB'-Spinsystem) beobachtet<sup>20b)</sup>, das bei 20 °C zu einem breiten Singulett zusammenfällt (Abb. 1). Nach erneutem Abkühlen auf -20 °C erhält man hier wieder (unter partieller Zersetzung) das ursprüngliche Multiplett. Wir führen dieses dynamische Verhalten auf einen Austausch der  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ - und  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Einheiten zurück (Schema 1, weitere NMR-Daten siehe Lit.<sup>20b)</sup>.

Schema 1



Ein solcher 1,2-Shift wurde von Reetz<sup>24)</sup> als dyotroper Prozeß definiert und kürzlich von Wayland et al.<sup>25)</sup> an Propylen-verbrückten Bis(octaethylporphyrin)dirhodium-Komplexen nachgewiesen. Dabei wurden zwei Mechanismen für den Austausch der Metallfragmente am Propen diskutiert; ein Austausch über einen symmetrischen Übergangszustand oder über ein Ionenpaar.

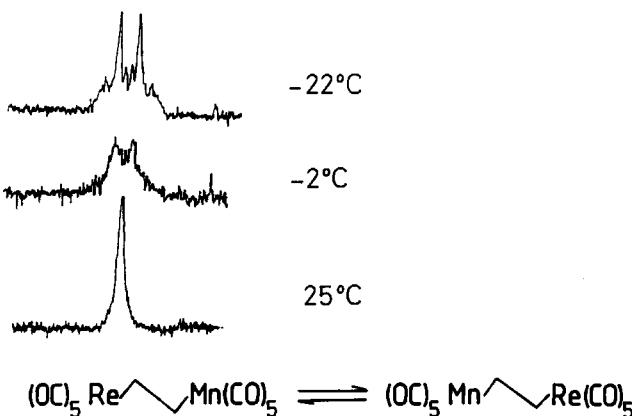


Abb. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 90 MHz,  $\delta = 2.1$ ) von  $(\text{OC})_5\text{MnCH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$  bei verschiedenen Temperaturen

Bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhang, daß sich in den 1,2-heterometallierten Ethanen  $\text{Cp}^-(\text{OC})_3\text{WCH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$  und  $(\text{OC})_5\text{MnCH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$  die

Wolfram- bzw. Mangan-Einheiten durch das stärkere Nukleophil Pentacarbonylrethan substituieren lassen<sup>20)</sup>. Dies deutet möglicherweise auf eine polare Zwischenstufe beim dyotropen Prozeß von  $(\text{OC})_5\text{MnCH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$  hin, die auch für die Porphyrinrhodium-Komplexe favorisiert wird<sup>25)</sup>.

#### Mehrkerlige Komplexe mit zwei Ethylenbrücken: $(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{Os}(\text{CO})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ und $(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$

Wie bereits kurz berichtet, entsteht der dreikernige Komplex **2**, der sich nach dem Isolobalprinzip von Hoffmann<sup>26)</sup> als 1,7-Dirhena-4-osma-n-heptan auffassen läßt, durch Addition von zwei Äquivalenten  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  an das Dianion  $\text{Os}(\text{CO})_4^2-$ . Über ein isomeres „Trimetalla-heptan-Derivat“  $\text{HC}(\text{CH}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp})_3$  mit drei Eisen-Atomen wurde vor kurzem berichtet<sup>27)</sup>.

Als Nebenprodukt von **2** wurde  $(\text{OC})_5\text{ReC}_2\text{H}_4\text{Re}(\text{CO})_5$  nachgewiesen. Wie dieses ist die feste farblose Verbindung **2** bei Raumtemperatur an Luft stabil. In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung tritt langsam Zersetzung ein. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden außer dem AA'BB'-Signalmuster von **2** nach 10 Stunden zahlreiche Multipletts im aliphatischen und olefinischen Bereich beobachtet. Ein Singulett bei  $\delta = 5.41$  deutet auf freigesetztes Ethylen hin, wie es auch bei der Zersetzung von  $(\text{OC})_5\text{MnC}_2\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_5$  gefunden wurde<sup>20b)</sup>.

Im Massenspektrometer stabilisiert sich das Molekül-Ion (Radikal-Kation) unter H-Verlust zum diamagnetischen Kation  $(\text{OC})_5\text{ReC}_2\text{H}_4\text{Os}(\text{CO})_4\text{CH}_2\text{CH} = \text{Re}(\text{CO})_5^+$  bzw.  $(\text{OC})_5\text{ReC}_2\text{H}_4\text{Os}(\text{CO})_4 = \text{CHCH}_2\text{Re}(\text{CO})_5^+$  und dessen Fragmenten.

Das IR-Spektrum von **2** in Pentan zeigt am Auftreten von Absorptionen bei 2119 [ $\text{a}_1(1)$ ,  $\text{Os}(\text{CO})_4$ ] und  $2110 \text{ cm}^{-1}$  [ $\text{a}_1(2)$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5$ ] eindeutig das Vorliegen neutraler  $\text{Re}(\text{CO})_5$ - und *cis*- $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Einheiten. *cis*-Stellung der Alkyl- bzw. Aryl-Gruppen wurde auch bei anderen Verbindungen des Typs  $\text{R}_2\text{Os}(\text{CO})_4$  festgestellt<sup>28)</sup>.

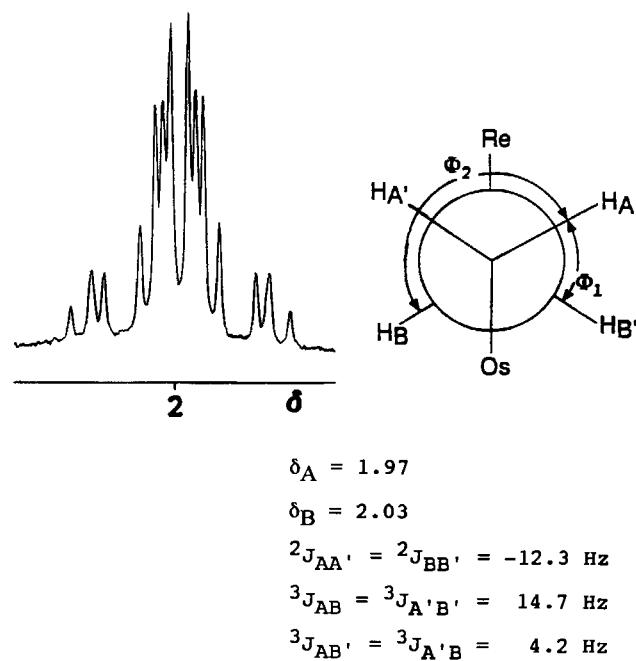


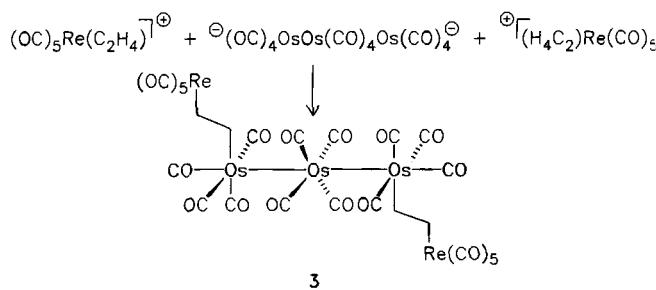
Abb. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270 MHz,  $\delta = 1.91 - 2.08$ ) von **2**

Statt der erwarteten sieben Banden werden wegen Überlagerung  $[a_1(2), Os(CO)_4$  und  $e, Re(CO)_5$  bei  $2009\text{ cm}^{-1}$ ;  $b_2, Os(CO)_4$  und  $a_1(1), Re(CO)_5$  bei  $1983\text{ cm}^{-1}$ ] nur fünf Absorptionen beobachtet<sup>23)</sup>.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird bei  $\delta = 2.00$  ein für unsymmetrisch 1,2-disubstituierte Ethanderivate charakteristisches AA'BB'-Signalmuster beobachtet (Abb. 2). Aufgrund sehr ähnlicher Verschiebungen und deutlichem Dacheffekt sind nur 14 der theoretisch möglichen 24 Linien sichtbar. Wie für dieses Spin-System zu erwarten<sup>29</sup>, mitteln sich die vicinalen Kopplungskonstanten bei der Rotation um die C—C-Achse nicht zu einem Wert. Durch Simulation des Spektrums konnten die Verschiebungen und Kopplungskonstanten ermittelt werden (willkürliche Annahme: Osmium bewirkt eine größere Abschirmung der Protonen als Rhenium). Aus der Karplus-Kurve und dem hohen Wert für  $^3J_{AB} = ^3J_{A'B'} = 14.7\text{ Hz}$  folgt, daß der Diederwinkel  $\Phi$  etwa  $180^\circ$  beträgt. Dann muß  $\Phi_1$  etwa  $60^\circ$  sein, was durch  $^3J_{AB} = ^3J_{A'B'} = 4.2\text{ Hz}$  bestätigt wird. **2** liegt somit in Lösung ebenso wie **1** in der gestaffelten *anti*-Konformation vor. Dies entspricht wegen der sterisch anspruchsvollen M(CO)<sub>n</sub>-Einheiten der Erwartung und wurde auch bei  $(OC)_5\text{ReCH(CH}_3\text{)}\text{CH}_2\text{Re(CO)}_5$  gefunden<sup>20b</sup>.

Für **2** konnte kein dynamisches Verhalten in Lösung nachgewiesen werden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz) in  $C_6\text{D}_6$  bleibt im Temperaturbereich 25 bis  $75^\circ\text{C}$  unverändert. Erwähnt werden soll folgende Beobachtung: Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz,  $CD_2\text{Cl}_2$ ) von IR-spektroskopisch reinem, nicht kristallisiertem **2** wird bei Raumtemperatur neben dem Signal bei  $\delta = 2.00$  ein Singulett bei  $\delta = 1.53$  gefunden. (Bei  $-50^\circ\text{C}$  findet man die Resonanzen bei  $\delta = 1.88$  und  $1.68$ ; das Integralverhältnis bleibt nahezu unverändert 6:1). Läßt man das Lösungsmittel verdampfen, zeigt der Rückstand im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $CD_2\text{Cl}_2$ ) nur noch das Singulett bei  $\delta = 1.53$ . Die zugehörige Verbindung könnte eine Struktur mit zwei zu den verbrückten Metall-Atomen senkrecht stehenden Ethylenbrücken besitzen (vgl. Lit.<sup>18</sup>).

Als neues mehrkerniges Carbonylmetallat wurde  $Os_3(CO)_12^{2-}$  eingesetzt, das wir durch Deprotonierung des linearen Dihydrids  $H(OC)_4OsOs(CO)_4Os(CO)_4H$ <sup>30</sup> mit Kaliumhydrid erhielten. Mit  $n\text{BuLi}$  oder  $t\text{BuLi}$  gelingt die Synthese des  $Os_3(CO)_12^{2-}$ -Anions aus **1** nicht. Die Addition von  $Os_3(CO)_12^{2-}$  an den Ethen-Liganden von  $[(OC)_5\text{Re(C}_2\text{H}_4)]^+$  liefert die fünfkernige, Kohlenwasserstoff-verbrückte, heterometallische Verbindung **3** (1,9-Dirhena-4,5,6-triosma-*n*-nonan).



Das Kation  $[(C_2H_4)Re(CO)_5]^+$  wirkt, wie von uns schon mehrfach gefunden wurde<sup>1,20,21</sup>, wie ein Carbenium-Ion und als Alkylierungsreagenz. Im Gegensatz zur Umsetzung von  $Fe_2(CO)_9^{2-}$  mit  $[(OC)_5\text{Re(C}_2\text{H}_4)]^+$  ist mit  $Os_3(CO)_12^{2-}$  sowie  $Os(CO)_4^{2-}$  wegen der stabileren Metall-Kohlenstoff-Bindung keine CO-Insertions-Reaktion zu beobachten.

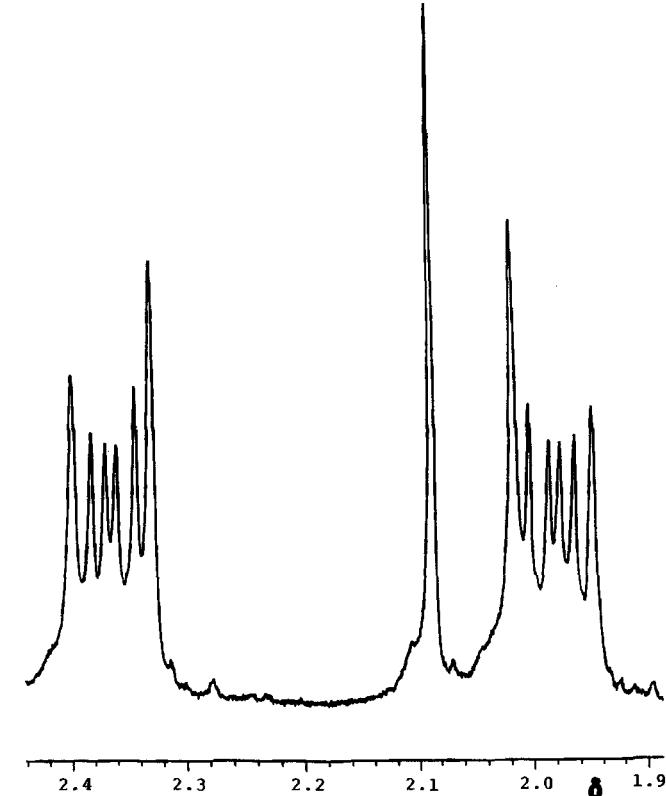
Für die Triosmiumverbindungen  $Os_3(CO)_12X_2$  ( $X = H, Me, I$ ) wurde aus IR-Spektren<sup>30-32</sup> und durch Röntgen-

strukturanalyse<sup>33</sup> eine lineare Struktur mit gestaffelter Anordnung der  $Os(CO)_4$ -Fragmente und äquatorialer Stellung der X-Liganden gefunden. Die Lage und Intensität der CO-Banden von **3**, die mit Ausnahme der  $Re(CO)_5$ -Absorptionen denen von  $Os_3(CO)_12\text{Me}_2$ <sup>34</sup> entsprechen, legen eine analoge Struktur nahe.

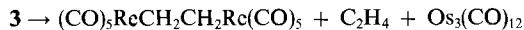
Im IR-Spektrum von **3** (Tab. 1) sind die vCO Banden bei 2121, 2012 und  $1984\text{ cm}^{-1}$  typisch für eine an ein  $sp^3$ -C-Atom gebundene  $Re(CO)_5$ -Gruppe. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in  $CD_2\text{Cl}_2$ ) von **3** (Abb. 3) zeigt die Signale für ein AA'XX'-Spinsystem und ist völlig identisch mit einem si-

Tab. 1. vCO Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von **3** (in Pentan) und Vergleichsverbindungen

<b>3</b>	$Os_3(CO)_12\text{Me}_2$ <sup>34</sup> (in Pentan)	$Os_3(CO)_12\text{H}_2$ <sup>30</sup> (in <i>n</i> -Heptan)	$Os_3(CO)_12\text{I}_2$ <sup>31</sup> (in $CCl_4$ )
2134 vw	2134 w	2135 w	2142 w
2121 w	—	—	—
2093 m	2097 s	2100 s	2111 s
—	2069 w	2070 w	—
2054 m	2054 m	2053 s	2056 vs, br
—	—	2044 sh	—
2033 s	2039 s	2038 s	—
—	2031 s	2030 s	2027 s
2024 s	2024 sh	2022 s	2022 sh
2012 vs	2009 m	2003 sh	2002 w
—	1992 m	1995 m	—
1984 s	—	1991 sh	—



mulierten Spektrum. Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist zu entnehmen, daß sich **3** in Lösung bei  $25^\circ\text{C}$  allmählich unter Bildung von  $(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$  zersetzt, entsprechend einer Disproportionierungsreaktion:



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für großzügige Förderung. Herrn Prof. F. R. Kreißl danken wir für Massenspektren, Herrn Dr. K. Öfele, Technische Universität München, für die Überlassung von  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ , Herrn Dipl.-Chem. Th. Völkel für wertvolle Diskussionen.

## Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+\text{PF}_6^-$  wurde nach Lit.<sup>35)</sup> unter Anwendung eines geringeren  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Druckes erhalten. — IR: Perkin-Elmer-Spektrometer 325 und 841. — NMR: Jeol FX 90 Q und Jeol GSX 270. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum-Simulation wurde mit dem Programm DAVIN2<sup>36)</sup> an der Rechenanlage CYBER 195 des Leibnitz-Rechenzentrums München durchgeführt.

$\text{Cp}(\text{OC})_2\text{RuCH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$  (**1**): Zu einer bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührten farblosen Suspension von 220 mg (0.50 mmol)  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4^-$ <sup>20b,37)</sup> in 8 ml THF gibt man tropfenweise die rotorangefarbene Lösung des durch Natriumamalgam-Reduktion aus 122 mg (0.28 mmol)  $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Ru}]_2$  in 8 ml THF erhaltenen  $\text{Na}[\text{RuCp}(\text{OC})_2]$ . Nach 75 min wird auf  $-30^\circ\text{C}$  aufgetaut, eine weitere Stunde gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. bei dieser Temperatur entfernt. Anschließend wird der gelbbraune Rückstand bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 10 ml Pentan gewaschen. Durch mehrmaliges Extrahieren ( $3 \times 10$  ml) mit Pentan bei Raumtemp. und Einengen der vereinigten Pentanlösungen fällt **1** als hellgelbes Pulver an. Ausb. 199 mg (69%). — IR (Pentan,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2117$  m, 2040 m, 2007 vs, 1982 s, 1954 m. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 90 MHz):  $\delta = 1.61$  (m, 2H,  $\text{RuCH}_2$ ), 2.80 (m, 2H,  $\text{ReCH}_2$ ), 5.27 (s, 5H, Cp);  $J_{\text{AA}'} = -10.42$ ;  $J_{\text{AB}} = 4.40$ ;  $J_{\text{AB}'} = 14.41$ ;  $J_{\text{BB}'} = -8.68$  Hz<sup>38)</sup>.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_7\text{ReRu}$  (576.3) Ber. C 29.14 H 1.56  
Gef. C 29.33 H 1.65

$(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{Os}(\text{CO})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$  (**2**) wurde wie beschrieben dargestellt<sup>23)</sup>. Es kristallisiert bei tiefer Temperatur aus Hexan, Ether, Benzol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF in Form von Büscheln oder feinen Nadeln. Auch mit Lösungsmittelgemischen und durch Variation der Temperatur konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. — MS (CI, Isobutan, 150 eV,  $140^\circ\text{C}$ ):  $m/z = 1014$  [ $\text{M}^+$ ], 1013 [ $\text{M}^+ - \text{H}$ ], 985 [ $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{H}$ ], 957 [ $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{H}$ ], 929 [ $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{H}$ ], 901 [ $\text{M}^+ - 4\text{CO} - \text{H}$ ], 659 [ $[(\text{OC})_5\text{ReC}_2\text{H}_4\text{Os}(\text{CO})_4]^+$ ], 355 [ $[(\text{OC})_5\text{ReC}_2\text{H}_4^+]$ ], bezogen auf  $^{192}\text{Os}$  und  $^{187}\text{Re}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_{14}\text{OsRe}_2$  (1010.8) Ber. C 21.39 H 0.80  
Gef. C 21.64 H 0.87

Die Synthese von weiteren trimetallischen „Heptan-Derivaten“ gelang nicht. So ließ sich bei der Reaktion von  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  mit  $\text{Ru}(\text{CO})_4^-$  ( $\text{OC})_5\text{ReC}_2\text{H}_4\text{Re}(\text{CO})_5$ , aber kein rutheniumhaltiger Komplex identifizieren. Aus dem Propenkomplex  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_3\text{CH}_3)]^+$  und  $\text{Os}(\text{CO})_4^-$  entstand nach dem IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die bekannte Dirhenium-Verbindung  $(\text{OC})_5\text{ReCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ <sup>20b)</sup>. Die Umsetzung von  $[\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  mit  $\text{Os}(\text{CO})_4^-$  führte zu einem gelben, unlöslichen und lichtempfindlichen Pulver [IR (Nujol): 3120  $\text{cm}^{-1}$  w (Cp), 1993 vs, 1911 vs, sh, 1891 vs (Tricarbonyl)]. Hierbei handelt es sich vermutlich um

J. Breimair, B. Niemer, K. Raab, W. Beck

$\text{Cp}(\text{OC})_3\text{WC}_2\text{H}_4\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ , das auch bei den Reaktionen von  $[\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  mit den Carbonylmetallaten  $\text{CpFe}(\text{CO})_2^-$  und  $\text{CpW}(\text{CO})_5^-$  isoliert wurde<sup>20a)</sup>.

$(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{Os}(\text{CO})_4\text{Os}(\text{CO})_4\text{Os}(\text{CO})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$  (**3**): 13 mg (0.32 mmol) Kaliumhydrid werden in 15 ml THF vorgelegt und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nun werden 100 mg (0.11 mmol)  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}\text{H}_2$ <sup>30)</sup> zugegeben, wobei eine schwache Gasentwicklung einsetzt. Nach 30 min. Rühren wird langsam auf Raumtemp. aufgetaut, wobei unter starker Gasentwicklung eine Farbänderung von hellgelb nach orangegelb zu beobachten ist. Es wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann ist die Reaktion beendet. Nach Kühlung auf  $-78^\circ\text{C}$  werden 110 mg (0.22 mmol)  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$  zugegeben. Nach 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  wird auf  $-20^\circ\text{C}$  erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Es entsteht eine fast klare gelbe Lösung. Anschließend wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende gelbe Rückstand wird mehrmals mit Pentan extrahiert ( $3 \times 20$  ml), die vereinigten Pentanphasen werden bis auf wenige ml eingeengt, das Produkt wird nach Dekantieren des restlichen Lösungsmittels 3 h im Hochvak. getrocknet und fällt als gelbes Pulver an. Ausb. 41 mg (23%). — IR (Pentan,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2134$   $\text{cm}^{-1}$  vw, 2121 w, 2093 m, 2054 m, 2033 s, 2024 s, 2012 vs, 1984 s. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 270 MHz):  $\delta = 1.99$  (m, 4H,  $\text{OsCH}_2$ ), 2.37 (m, 4H,  $\text{ReCH}_2$ );  $J_{\text{AA}'} = -11.9$ ;  $J_{\text{AB}} = J_{\text{A'B}'} = 14.6$ ;  $J_{\text{AB}'} = J_{\text{BA}'} = 4.2$ ;  $J_{\text{BB}'} = -11.9$  Hz.

$\text{C}_{26}\text{H}_{8}\text{O}_{22}\text{Os}_3\text{Re}_2$  (1615.3) Ber. C 19.33 H 0.5  
Gef. C 18.99 H 0.76

## CAS-Registry-Nummern

1: 131322-22-0 / 2: 124155-76-6 / 3: 131298-39-0 /  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{BF}_4^-$ : 78670-77-6 /  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ : 31922-27-7 /  $\text{Na}[\text{RuCp}(\text{OC})_2]$ : 42802-20-0 /  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}\text{H}_2$ : 12560-48-4

<sup>1)</sup> Frau Professor Marianne Baudler zum 70. Geburtstag gewidmet. XVII. Mitteilung: J. Breimair, C. Robl, W. Beck, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1661.

<sup>2)</sup> Übersichtsartikel: W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1982) 160; J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* **83** (1983) 135; J. R. Moss, L. G. Scott, *Coord. Chem. Rev.* **60** (1984) 171; J. E. Hahn, *Progr. Inorg. Chem.* **31** (1984) 205; Ch. P. Casey, J. D. Audett, *Chem. Rev.* **86** (1986) 339; R. J. Puddephatt, *Polyhedron* **7** (1988) 767.

<sup>3)</sup> S. F. Mapolie, J. R. Moss, J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 299; H. B. Friedrich, P. A. Makkesha, J. R. Moss, B. K. Williamson, *J. Organomet. Chem.* **384** (1990) 325; H. B. Friedrich, J. R. Moss, B. K. Williamson, *ibid.* **394** (1990) 313; K. P. Finch, J. R. Moss, *ibid.* **346** (1988) 253.

<sup>4)</sup> Ch. E. Anson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. B. Powell, N. Sheppard, A. K. Bhattacharyya, B. R. Bender, R. M. Bullock, R. T. Hembre, J. R. Norton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 703.

<sup>5)</sup> C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.* **17** (1979) 61; R. C. Brady, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6181; W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 117.

<sup>6)</sup> H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 99.

<sup>7)</sup> G. A. Samorjai, S. M. Davies, *Platinum Met. Rev.* **27** (1983) 54.

<sup>8)</sup> F. Garnier, P. Krausz, J.-E. Dubois, *J. Organomet. Chem.* **170** (1979) 195.

<sup>9a)</sup> R. B. King, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 531. — <sup>9b)</sup> R. B. King, A. Efraty, W. C. Zipperer, *J. Organomet. Chem.* **38** (1972) 121.

<sup>10)</sup> Y. C. Lin, J. C. Calabrese, S. S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1679.

<sup>11)</sup> E. Lindner, M. Pabel, K. Eicke, *J. Organomet. Chem.* **386** (1990) 187.

<sup>12)</sup> P. K. Monaghan, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta* **76** (1983) L 237; J. P. Collman, M. R. MacLaurie, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 3019.

<sup>13)</sup> H. Ogoshi, J. Setsuge, Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3869; K. J. Del Rossi, B. B. Wayland, *J. Chem. Soc., Chem.*

- Commun.* **1986**, 1653; R. S. Paonessa, N. C. Thomas, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4333.
- <sup>14)</sup> B. B. Wayland, Y. Feng, S. Ba, *Organometallics* **8** (1989) 1438.
- <sup>15)</sup> R. M. Bullock, F. R. Lemke, D. J. Szalda, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3244.
- <sup>16)</sup> B. L. Booth, R. N. Haszeldine, P. R. Mitchell, J. J. Cox, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 529; J. J. Bonnet, R. Mathieu, R. Poilblanc, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7487; B. L. Booth, R. N. Haszeldine, T. Inglis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1449.
- <sup>17)</sup> K. M. Motyl, J. R. Norton, C. K. Schauer, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7325; M. R. Burke, J. Takats, *ibid.* **105** (1983) 4092; K. H. Theopold, R. G. Bergman, *Organometallics* **1** (1982) 1571.
- <sup>18)</sup> W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **88** (1976) 688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 629; A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4996; F. A. Cotton, P. A. Kibala, *Polyhedron* **6** (1987) 645; *Inorg. Chem.* **29** (1990) 3192; C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 915.
- <sup>19)</sup> C. McDade, V. C. Gibson, B. D. Santarsiero, J. E. Bercaw, *Organometallics* **7** (1988) 1.
- <sup>20)</sup> <sup>20a)</sup> W. Beck, B. Olgemöller, *J. Organomet. Chem.* **127** (1977) C45; B. Olgemöller, W. Beck, *Chem. Ber.* **114** (1981) 867. — <sup>20b)</sup> K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1466.
- <sup>21)</sup> Übersicht: W. Beck, *Polyhedron* **7** (1988) 2255; W. Beck, B. Niemer, J. Breimair, J. Heidrich, *J. Organomet. Chem.* **372** (1989) 79.
- <sup>22)</sup> J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* **86** (1975) 22.
- <sup>23)</sup> Kurzmitteilung: W. Beck, B. Niemer, B. Wagner, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1705.
- <sup>24)</sup> M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **84** (1972) 161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 129; *Chem. Ber.* **110** (1977) 954; *Adv. Organomet. Chem.* **16** (1977) 33; G. Erker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 345; G. N. Sastry, E. D. Jemmis, *J. Organomet. Chem.* **388** (1990) 289, und dort zitierte Literatur.
- <sup>25)</sup> B. B. Wayland, Y. Feng, S. Ba, *Organometallics* **8** (1989) 1438.
- <sup>26)</sup> R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.
- <sup>27)</sup> M. Kobayashi, J. D. Wuest, *Organometallics* **8** (1989) 2843.
- <sup>28)</sup> F. L'Eplattenier, C. Pelichet, *Helv. Chim. Acta* **53** (1970) 1019; J. R. Norton, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 139; W. J. Carter, J. W. Kelland, S. J. Okrasinsky, K. E. Warner, J. R. Norton, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3955; G. G. Aleksandrov, G. P. Zol'nikova, I. I. Kritskaya, Yu. T. Struchkov, *Sov. J. Coord. Chem.* **6** (1980) 305.
- <sup>29)</sup> H. Günther, *Angew. Chem.* **84** (1972) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 861.
- <sup>30)</sup> J. R. Moss, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 75.
- <sup>31)</sup> J. W. Kelland, J. R. Norton, *J. Organomet. Chem.* **149** (1978) 185.
- <sup>32)</sup> M. Gochin, J. R. Moss, *J. Organomet. Chem.* **192** (1980) 409.
- <sup>33)</sup> N. Cook, L. Smart, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1744.
- <sup>34)</sup> J. Evans, St. J. Okrasinski, A. J. Pribula, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4000.
- <sup>35)</sup> E. O. Fischer, K. Öfele, *Angew. Chem.* **74** (1962) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1** (1962) 60.
- <sup>36)</sup> D. F. Stephenson, G. Binsch, *J. Magnet. Reson.* **37** (1980) 395, 409; *Quantum Chem. Progr. Exch.* **13** (1979) 378; G. Binsch, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **28** (1980) 152.
- <sup>37)</sup> W. Beck, K. Raab, *Inorg. Synth.* **26** (1989) 110.
- <sup>38)</sup> Zur Zuordnung der Signale vgl. K. P. Finch, J. R. Moss, M. L. Niven, *Inorg. Chim. Acta* **166** (1989) 181.

[368/90]