

# Synthese, Struktur und Reaktivität von $\eta^1$ - und $\eta^3$ -Allyl-Rhenium-Carbonylen

Bernd Achter, Kurt Polborn [1] und Wolfgang Beck\*

München, Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 2000.

Professor Dieter Sellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

**Inhaltsübersicht.** In  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  lässt sich ein CO-Ligand durch  $\text{PPh}_3$ , Pyridin, Isocyanid sowie Benzonitril substituieren. Mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethylen, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen sowie 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan entstehen zweikernige, ligand-verbrückte Komplexe. Durch Umsetzung von  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  mit den zweizähnigen Chelat-Liganden 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan,  $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}$  sowie 2,2'-Bipyridin ( $\text{L-L}$ ) lässt sich die  $\eta^3 \rightarrow \eta^1$  Umlagerung des Allyl-Liganden erzwingen und es bilden sich die  $\eta^1$ -Allyl-Komplexe  $(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L-L})$ . Bei der Reaktion mit Bis(diphenylphosphino)methan wird der Allyl-Ligand in

$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  protoniert und als Propen unter Bildung des Diphosphinomethanid-Komplexes  $(\text{OC})_3\text{Re}(\text{Ph}_2\text{PCHPPPh}_2)(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$  (**19**) abgespalten. Erhitzen von  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  sowie von  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN-2,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (**5**) in Methanol liefert die methoxy-verbrückten Komplexe  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}(\text{OH})(\text{OMe})_3$  bzw.  $\text{Re}_2(\text{CO})_4(\text{CN-2,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4(\mu\text{-OMe})_2$  (**20**). Die Kristallstrukturen von  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CNCH}_2\text{SiMe}_3)$  (**4**),  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Re}]_2(\mu\text{-Bis(diphenylphosphino)ferrocene})$  (**8**),  $(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})$  (**14**), von **19** und **20** sowie von  $(\text{OC})_3\text{Re}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]\text{Cl}$  (**16**) wurden durch Röntgenbeugung bestimmt.

## Synthesis, Structure, and Reactivity of $\eta^1$ - and $\eta^3$ -Allyl Rhenium Carbonyls

**Abstract.** In  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  one CO ligand can be substituted by  $\text{PPh}_3$ , pyridine, isocyanide and benzonitrile. With 1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene, 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane dinuclear ligand bridged complexes are obtained. The  $\eta^3 \rightarrow \eta^1$  conversion of the allyl ligand occurs on reaction of  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  with the bidentate ligands 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane and 1,3-bis(diphenylphosphino)propane and with 2,2'-bipyridine ( $\text{L-L}$ ) which gives the complexes  $(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L-L})$ . By reaction of  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  with bis(diphenylphosphino)methane the allyl group is protonated and under elimination of propene the complex  $(\text{OC})_3\text{Re}(\text{Ph}_2\text{PCHPPPh}_2)(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$  (**19**) with a di-

phosphinomethanide ligand is formed. On heating solutions of  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  and  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN-2,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$  (**5**) in methanol the methoxy bridged compounds  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}(\text{OH})(\text{OMe})_3$  and  $\text{Re}_2(\text{CO})_4(\text{CN-2,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_4(\mu\text{-OMe})_2$  (**20**) were isolated. The crystal structures of  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CNCH}_2\text{SiMe}_3)$  (**4**),  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Re}]_2(\mu\text{-bis(diphenylphosphino)ferrocene})$  (**8**),  $(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})$  (**14**), of **19**, **20** and of  $(\text{OC})_3\text{Re}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]\text{Cl}$  (**16**) were determined by X-ray diffraction.

**Keywords:** Rhenium complexes; Carbonyl rhenium complexes; Phosphine rhenium complexes; Diphenylphosphinomethanide

Die Chemie der Rheniumcarbonyle wurde von *Hieber* durch die Entdeckung von  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  begründet [2] und in der Folge z. B. durch die Synthese von  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ ,  $\text{HRe}(\text{CO})_5$  und  $\text{H}_3\text{CRe}(\text{CO})_5$  [3] entwickelt. Der erste  $\pi$ -Allyl-Komplex mit einem Metall der VII. Nebengruppe,  $(\pi\text{-Allyl})\text{Mn}(\text{CO})_4$ , wurde von *Kaesz, King und Stone* [4] durch thermische Decarbonylierung von  $(\sigma\text{-Allyl})\text{Mn}(\text{CO})_5$  erhalten. Die analoge Rheniumverbindung ist auf diese Weise nicht zugäng-

lich [5]. *Brisdon* [6] gelang jedoch die photochemische Decarbonylierung von  $(\sigma\text{-Allyl})\text{Re}(\text{CO})_5$  zu  $(\pi\text{-Allyl})\text{Re}(\text{CO})_4$ , die auch in der Gasphase nachgewiesen werden konnte [7].  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{Re}(\text{CO})_4$ -Komplexe konnten erstmals von *Abel et al.* [8] durch Übertragung der Allylgruppe aus  $\text{AllylSnMe}_3$  auf  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  synthetisiert werden. Deren IR- und NMR-Spektren [6, 9] und elektronische Struktur [10] wurden eingehend untersucht. Ein oder zwei CO-Liganden in  $(\pi\text{-Allyl})\text{M}(\text{CO})_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ) lassen sich durch andere Liganden substituieren [11] bzw. ein CO-Ligand lässt sich nach Arbeiten von *Behrens* und *Moll* [12] mit  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$  in Cyanid umwandeln. *Basolo et al.* [13] fanden durch kinetische Messungen, daß die Substitution von CO in  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Verbindungen nicht über einen  $\eta^3 \rightarrow \eta^1 \rightarrow \eta^3$  Mechanismus, son-

\* Prof. Dr. W. Beck  
Department Chemie der Universität München  
Butenandstr. 9–13, Haus D  
D-81377 München  
Tel. (0 89) 21 80-74 64  
e-mail: wbe@cup.uni-muenchen.de

dern nach einem dissoziativen ( $S_{N}1$ ) Prozeß verläuft. An den Allyl-Liganden von  $(\pi\text{-Allyl})\text{Mn}(\text{CO})_4$  lassen sich C-Nucleophile addieren [14 a]. Aus  $\eta^3\text{-Benzyltetracarbonylrhenium}$  sind Radikal-Komplexe zugänglich [14 b].

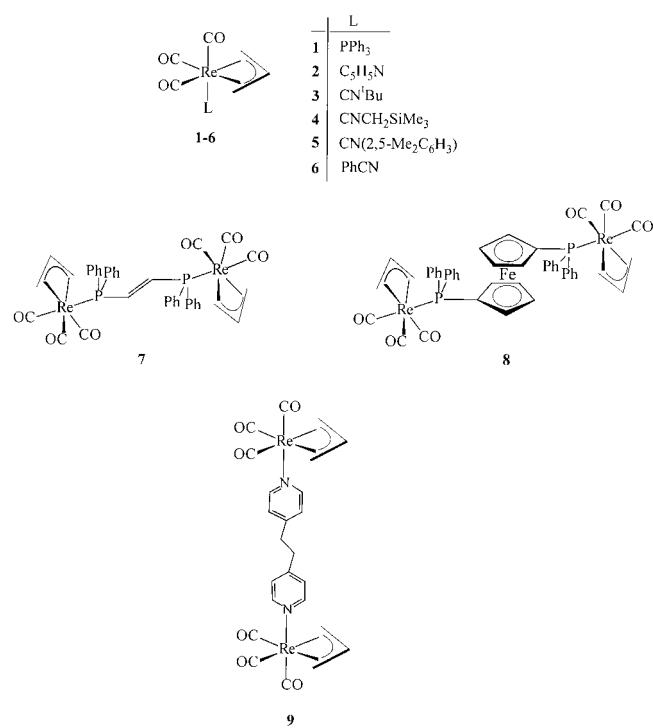
Durch Allyltransfer von  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{PdCl}]_2$  auf  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  fanden wir einen einfachen Weg für die Herstellung von  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{Re}(\text{CO})_4$  [15], eine Methode, die bei anderen Metallcarbonylen von *Heck* [16] und *Nesmeyanov* [17] eingeführt wurde.

Durch Protonierung von  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  entsteht unter Abspaltung von Propen das 14-Elektronen System „ $\text{Re}(\text{CO})_4^{+}$

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. $\eta^3\text{-Allyl-Rheniumkomplexe}$

Durch Umsetzung von  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  mit  $\text{PPh}_3$ , Pyridin, Isocyaniden sowie Benzonitril entstehen unter Substitution von CO die Tricarbonyl-Komplexe **1–6**, mit Diphosphanen und mit 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan die zweikernigen, ligandverbrückten Komplexe **7–9**. Dabei erwies es sich als günstig, diese Reaktionen in siedendem *n*-Octan (Sdpkt. 127 °C) durchzuführen. So bildet sich **1**, das erstmals von *Brisdon* [11] unter Verwendung von Cyclohexan (Sdpkt. 81 °C) beschrieben wurde, in deutlich höherer Ausbeute. Für die Bildung von **6** ist der Zusatz von  $\text{Me}_3\text{NO}$  [21] notwendig.



Eine alternative Methode zur Herstellung von Isocyanid-Mangan-Komplexen des Typs **3–5** ist die Alkylierung

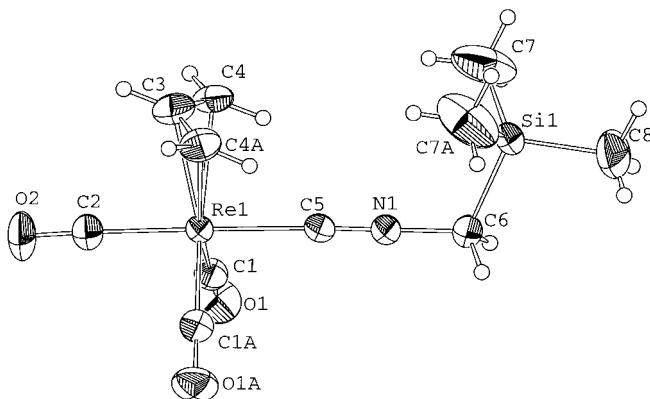


Abb. 1 Molekülstruktur von **4** im Kristall

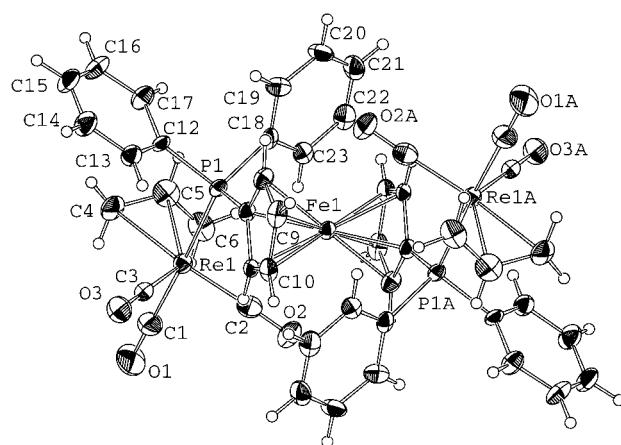


Abb. 2 Molekülstruktur von **8** im Kristall

des Cyano-Komplexes  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CN}]^-$  [12]. Die Koordinationschemie des 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocens wurde vor allem von *Hor* [20] entwickelt.

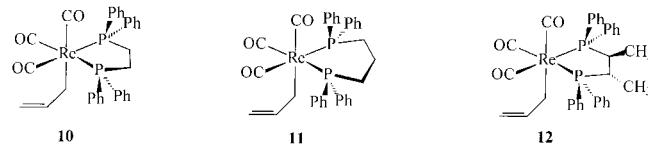
Die Komplexe **1**, **2**, **6**, **7–9** bilden sich nur als fac-Isomere, wie aus den drei intensitätsgleichen  $\nu\text{CO}$  Absorptionen in den IR-Spektren [11, 22] sowie aus den NMR-Spektren hervorgeht. Dagegen fallen die Isocyanid-Komplexe **3–5** als Gemisch der fac- und mer-Isomeren an (Verhältnis 3/1 bzw. 2/1), was auf das kleinere Verhältnis  $\sigma\text{-Donor-}/\pi\text{-Akzeptorvermögen}$  des Isonitril-Liganden gegenüber den stärkeren N- und P-Donoren zurückgeführt werden kann.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1–9** zeigen die drei erwarteten Signalgruppen für den  $\pi\text{-Allyl-Liganden}$  (vgl. exp. Teil).

Von **4** und **8** konnten Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Re-Atom ist in **4** und **8** verzerrt trigonal pyramidal koordiniert (Abb. 1 und 2, Tab. 1 und 2), wobei der Allyl-Ligand wie in  $(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)\text{Re}(\text{CO})_4$  [15] und dem zu **4** analogen  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$  [23] die äquatoriale und der Isocyanid- bzw. P-Ligand die axiale Position einnehmen. Das Moleköl von **8** hat im Eisen-Atom ein Inversionszentrum.

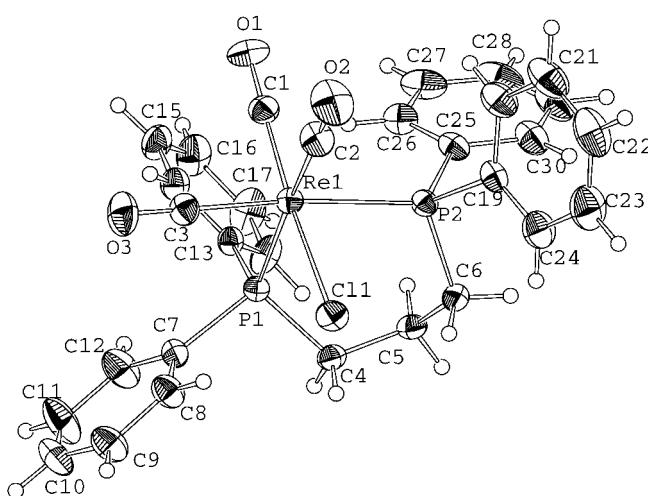
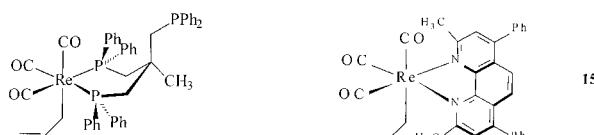
**Tabelle 1** Ausgewählte Bindungslängen/ $\text{\AA}$  und -winkel/ $^\circ$  von **4**

Re(1)–C(1)	1.912(4)	Re(1)–C(5)	2.090(6)	O(1)–C(1)	1.152(5)
Re(1)–C(2)	1.949(7)	C(3)–C(4)	1.380(6)	O(2)–C(2)	1.142(9)
Re(1)–C(3)	2.261(3)	N(1)–C(5)	1.153(7)	Si(1)–C(6)	1.893(6)
Re(1)–C(4)	2.343(5)	N(1)–C(6)	1.416(8)		
C(1 A)–Re(1)–C(1)	93.2(2)	C(4)–Re(1)–C(5)	85.0(2)		
C(1)–Re(1)–C(2)	89.9(2)	O(1)–C(1)–Re(1)	179.8(4)		
C(1)–Re(1)–C(4)	164.3(2)	O(2)–C(2)–Re(1)	178.0(7)		
C(1)–Re(1)–C(5)	89.4(2)	C(4 A)–C(3)–C(4)	126.7(7)		
C(2)–Re(1)–C(5)	179.0(2)	C(5)–N(1)–C(6)	179.6(5)		
C(3)–Re(1)–C(5)	99.2(3)	N(1)–C(5)–Re(1)	177.8(5)		
C(4)–Re(1)–C(4 A)	63.5(3)	N(1)–C(6)–Si(1)	113.5(4)		



**Tabelle 2** Ausgewählte Bindungslängen/ $\text{\AA}$  und -winkel/ $^\circ$  von **8**

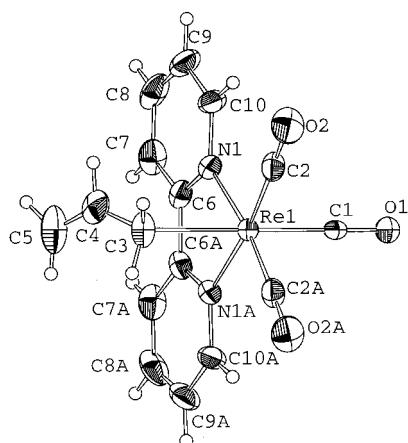
Re(1)–C(1)	1.946(11)	C(4)–C(5)	1.41(2)	P(1)–C(12)	1.831(7)
Re(1)–C(2)	1.915(11)	C(5)–C(6)	1.35(2)	Fe(1)–C(7)	2.048(7)
Re(1)–C(3)	1.936(9)	O(1)–C(1)	1.125(12)	Fe(1)–C(8)	2.038(8)
Re(1)–C(4)	2.350(15)	O(2)–C(2)	1.171(12)	Fe(1)–C(9)	2.046(8)
Re(1)–C(5)	2.256(14)	O(3)–C(3)	1.130(10)	Fe(1)–C(10)	2.071(7)
Re(1)–C(6)	2.354(15)	P(1)–C(18)	1.823(8)	Fe(1)–C(11)	2.040(7)
Re(1)–P(1)	2.477(2)	P(1)–C(7)	1.829(7)		
C(1)–Re(1)–C(2)	89.3(4)	C(6)–C(5)–C(4)	125.8(11)		
C(1)–Re(1)–C(3)	88.0(4)	O(1)–C(1)–Re(1)	178.2(11)		
C(2)–Re(1)–C(3)	98.5(4)	O(2)–C(2)–Re(1)	176.9(8)		
C(1)–Re(1)–P(1)	174.7(3)	O(3)–C(3)–Re(1)	176.4(8)		
C(2)–Re(1)–P(1)	92.6(3)	C(18)–P(1)–C(7)	104.6(3)		
C(3)–Re(1)–P(1)	86.9(3)	C(18)–P(1)–C(12)	103.1(3)		
C(4)–Re(1)–P(1)	94.0(8)	C(7)–P(1)–C(12)	101.1(3)		
C(5)–Re(1)–P(1)	83.6(8)	C(18)–P(1)–Re(1)	120.3(3)		
C(6)–Re(1)–P(1)	101.4(8)	C(7)–P(1)–Re(1)	114.4(3)		
C(4)–Re(1)–C(6)	125.8(11)				



**Abb. 3** Molekülstruktur von **14** im Kristall

**Tabelle 3** Ausgewählte Bindungslängen/ $\text{\AA}$  und -winkel/ $^\circ$  von **14**

Re(1)–C(2)	1.899(7)	O(1)–C(1)	1.125(11)	N(1)–C(10)	1.360(8)
Re(1)–C(1)	1.927(9)	O(2)–C(2)	1.157(9)	C(3)–C(4)	1.37(2)
Re(1)–N(1)	2.153(5)	N(1)–C(6)	1.333(8)	C(4)–C(5)	1.27(2)
Re(1)–C(3)	2.321(10)				
C(2 A)1–Re(1)–C(2)	87.8(5)	C(1)–Re(1)–C(3)	179.3(4)		
C(2)–Re(1)–C(1)	89.3(3)	N(1)–Re(1)–C(3)	85.7(2)		
C(2 A)1–Re(1)–N(1)	172.4(3)	O(1)–C(1)–Re(1)	176.0(9)		
C(2)–Re(1)–N(1)	98.7(3)	O(2)–C(2)–Re(1)	176.5(7)		
C(1)–Re(1)–N(1)	94.8(3)	C(4)–C(3)–Re(1)	115.8(8)		
N(1)–Re(1)–N(1 A)	74.5(3)	C(5)–C(4)–C(3)	138(2)		
C(2)–Re(1)–C(3)	90.3(3)				

**Abb. 4** Molekülstruktur von **16** im Kristall**Tabelle 4** Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° von **16**

Re(1)-C(1)	1.891(5)	Re(1)-P(2)	2.4704(1)	O(2)-C(2)	1.128(6)
Re(1)-C(2)	1.955(5)	P(1)-C(4)	1.829(4)	O(3)-C(3)	1.129(6)
Re(1)-C(3)	1.954(5)	P(2)-C(6)	1.831(4)	C(4)-C(5)	1.518(6)
Re(1)-P(1)	2.472(1)	O(1)-C(1)	1.165(6)	C(5)-C(6)	1.526(6)
C(1)-Re(1)-C(2)	89.1(2)	C(1)-Re(1)-Cl(1)	175.9(2)		
C(3)-Re(1)-C(2)	89.9(2)	O(1)-C(1)-Re(1)	178.4(4)		
C(1)-Re(1)-P(2)	94.7(2)	O(2)-C(2)-Re(1)	178.9(5)		
C(3)-Re(1)-P(2)	174.5(2)	O(3)-C(3)-Re(1)	179.1(5)		
C(2)-Re(1)-P(2)	92.2(2)	C(4)-P(1)-Re(1)	114.9(2)		
C(1)-Re(1)-P(1)	96.02(14)	C(6)-P(2)-Re(1)	113.1(2)		
C(3)-Re(1)-P(1)	89.3(2)	C(5)-C(4)-P(1)	117.8(3)		
C(2)-Re(1)-P(1)	174.8(2)	C(4)-C(5)-C(6)	114.6(4)		
P(2)-Re(1)-P(1)	88.19(4)	C(5)-C(6)-P(2)	113.5(3)		

was auf die verschiedene Stellung der Methyl- bzw.  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2$ -Gruppen zurückgeführt werden kann.

Lösungen von **10–15** in  $\text{CHCl}_3$  zersetzen sich rasch. Aus der  $\text{CHCl}_3$ -Lösung von **11** konnte  $\text{fac}(\text{OC})_3\text{Re}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)\text{Cl}$  (**16**) isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Struktur (Abb. 3) von **16** ist analog zu der von  $(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)\text{Re}(\text{CO})_3\text{CO}_2\text{D}$  [29] und  $(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CO}_2\text{Et}$  [30]. Die Re-C-Bindungen der beiden äquatorialen CO-Liganden ( $1.954(5)$  Å) sind deutlich länger als die für die axiale CO-Gruppe ( $1.891(5)$  Å), die trans zum Chlor-Liganden steht (Tab. 3). Dementsprechend sind auch die C-O-Bindungen kürzer bzw. länger.

Im Gegensatz zu den farblosen Verbindungen mit P-Donoren **10–13** sind die Diimin-Komplexe **14** und **15** rot. Die farbgebende Absorption von **14** bei  $388 \text{ nm}$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ist einem  $d\pi(\text{Re}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$  MLCT-Übergang (metal to ligand charge transfer) zuzuschreiben [31]. Aufgrund des stärkeren Donorvermögens des  $\eta^1$ -Allyl-Liganden ist in **13** die MLCT Bande gegenüber  $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Cl}$  ( $370 \text{ nm}$ ) [32] bathochrom verschoben. Ähnliche Verhältnisse liegen bei dem Komplex  $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\text{Me}$  vor, der bei  $416 \text{ nm}$

absorbiert [33]. Diimin-Carbonylrhenium(I)-Komplexe fanden in der letzten Zeit wegen ihrer bemerkenswerten photophysikalischen Eigenschaften sehr großes Interesse [34], wobei anzumerken ist, daß bereits *Hieber* und *Schropp* [35] die tiefe Farbe von o-Phenanthrolin-Mangancarbonylen und das photochemische Verhalten dieser Verbindungen auffielen.

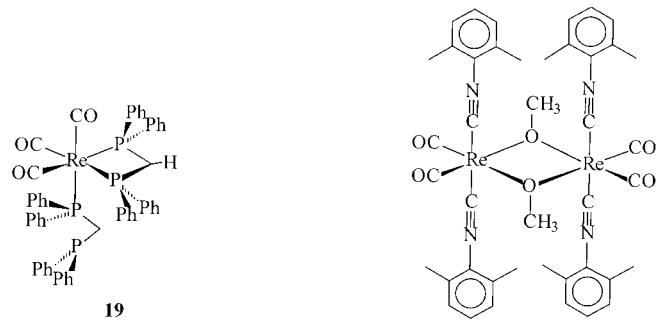
Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **10–15** weisen für den  $\eta^1$ -Allyl-Liganden ähnliche Signale wie  $(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_5$  auf. Im IR-Spektrum treten drei intensitätsgleiche  $\nu\text{CO}$ -Absorptionen auf, entsprechend einer fac- $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Struktur. Die  $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5$ -Koordination konnte schließlich durch die Röntgenstrukturanalyse von **14** bewiesen werden.

Das Molekül **14** weist eine Symmetrieebene durch die Achse C5–C3–Re–C1–O1 auf; C4 ist daher fehlgeordnet. Die Koordination des Rhenium-Atoms ist nahezu oktaedrisch (Abb. 4, Tab. 4). Die drei CO-Liganden sind facial angeordnet. Die Re–C(3) Bindung ist mit  $2.32(1)$  Å eine typische Re–C- $\sigma$ -Bindung (z. B. Re–C in  $\text{H}_3\text{CRe}(\text{CO})_5$   $2.31$  Å [36], in  $(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5$   $2.30$  Å [37]).

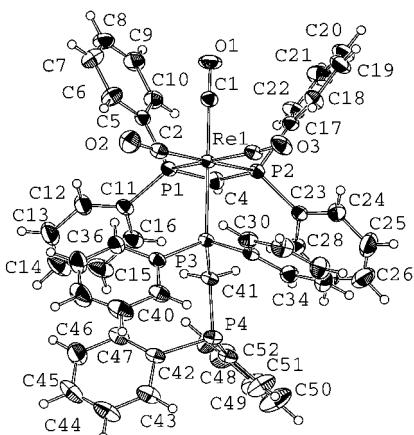
Zum Vergleich wurde auch der Methyl-Komplex  $\text{H}_3\text{CRe}(\text{CO})_5$  mit  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$  und S,S-Chiraphos umgesetzt, wobei die fac-Verbindungen **17** und **18** erhalten wurden.

### 3. Reaktion von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$ mit Bis(diphenylphosphino)methan

Diese Umsetzung nahm einen überraschenden Verlauf. Der erwartete Komplex  $(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$  entsteht vermutlich nur als Zwischenstufe. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Diphenylphosphins erweist sich als acid und kann den Allyl-Liganden protonieren, der als Propen abgespalten wird. An die frei werdennde Koordinationsstelle kann sich ein weiteres Diphenylphosphin-Molekül als einzähniger Ligand unter Bildung von **19** addieren.



Auch der bei der Umsetzung von  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$  entstehende Komplex  $\text{X}(\text{OC})_2\text{Re}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)(\eta^1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$  enthält einen einzähnigen Diphenylphosphin-Liganden [38].

**Abb. 5** Molekülstruktur von **19** im Kristall**Tabelle 5** Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° von **19**

Re(1)-C(1)	1.929(4)	P(1)-P(2)	2.680(1)	P(3)-P(4)	3.169(3)
Re(1)-C(2)	1.937(4)	P(2)-C(4)	1.722(4)	P(4)-C(42)	1.835(4)
Re(1)-C(3)	1.934(4)	P(2)-C(17)	1.832(3)	P(4)-C(48)	1.835(4)
Re(1)-P(1)	2.500(1)	P(2)-C(23)	1.834(4)	P(4)-C(41)	1.850(3)
Re(1)-P(2)	2.486(1)	P(3)-C(29)	1.822(4)	O(1)-C(1)	1.143(4)
Re(1)-P(3)	2.493(1)	P(3)-C(35)	1.829(3)	O(2)-C(2)	1.146(5)
P(1)-C(4)	1.718(4)	P(3)-C(41)	1.829(3)	O(3)-C(3)	1.146(4)
C(1)-Re(1)-C(2)	87.1(2)	C(4)-P(1)-Re(1)	95.61(13)		
C(3)-Re(1)-C(2)	95.6(2)	C(5)-P(1)-Re(1)	112.68(12)		
C(1)-Re(1)-P(2)	88.93(12)	C(4)-P(1)-P(2)	38.87(12)		
C(3)-Re(1)-P(2)	97.22(12)	Re(1)-P(1)-P(2)	57.24(3)		
C(2)-Re(1)-P(2)	166.42(11)	C(4)-P(1)-C(5)	112.3(2)		
C(3)-Re(1)-P(3)	89.42(11)	C(4)-P(2)-Re(1)	96.03(13)		
C(2)-Re(1)-P(3)	90.35(11)	C(4)-P(2)-P(1)	38.78(13)		
P(2)-Re(1)-P(3)	94.34(3)	Re(1)-P(2)-P(1)	57.75(3)		
C(1)-Re(1)-P(1)	87.78(11)	O(1)-C(1)-Re(1)	176.8(3)		
C(2)-Re(1)-P(1)	101.85(11)				
P(2)-Re(1)-P(1)	65.01(3)				
P(3)-Re(1)-P(1)	96.10(3)				

Der Diphosphinomethanid-Ligand  $\text{Ph}_2\text{PCHPPh}_2$  in **19** ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum durch drei Signalgruppen [38, 39] zu erkennen. Die variationsreiche Koordinationschemie des Diphosphinomethanids [40] wurde vor allem von Karsch [41] entwickelt.

Komplex **19** konnte durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abb. 5, Tab. 5). Die Abstände P(3)-C(41) und P(4)-C(41) entsprechen mit 1.829(3) und 1.850(3) Å der Erwartung für eine C-P-Einfachbindung. Der Winkel P(3)-C(41)-P(4) weicht mit 119.4(2) $^\circ$  aufgrund der sterisch anspruchsvollen Phenylgruppen von der idealen  $\text{sp}^3$ -Anordnung ab. Ähnliche Bindungsverhältnisse findet man auch in dem Komplex  $\text{ReBr}(\text{CO})_2(\text{DPPM-P})(\text{DPPM-PP}')$  [38]. Im Diphosphinomethanid-Liganden sind die P(1)-C(4)- und P(2)-C(4)-Bindungen mit 1.718(4) und 1.722(4) Å verkürzt; dies spricht für den partiellen Doppelbindungscharakter. Durch die zweizähnige Koordination an das Rhenium-Atom ergibt sich ein annähernd planarer Vierring. Der Winkel P(1)-C(4)-P(2) beträgt

102.3(2) $^\circ$ . Analoge Strukturen weisen Komplexe des Typs  $\text{ZrCl}_2(\text{R}_2\text{P}-\text{CSiMe}_3-\text{PR}_2)_2$  auf [42 a].

Eine alternativ mögliche Anordnung von Diphosphinomethanid-Liganden ist die typische Allylstruktur (P-C-Abstände gleich lang, P-C-P ca. 120°, Abstand M-C < M-P) wie sie z. B. im Komplex  $\text{Sm}[\text{HC}(\text{PM}_2)_2]_3$  vorliegt [42 b] und normalerweise bei 1,3-Diphosphaallylsystemen [43] wie z. B. bei  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{RP-CH-PR})$  [44] vorkommt.

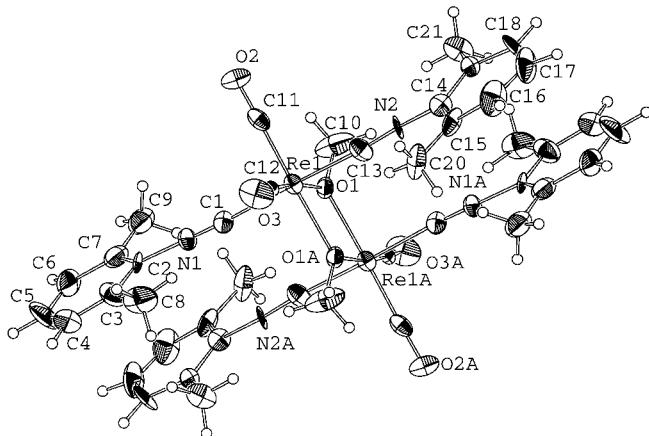
Eine Abspaltung des  $\eta^3$ -Allyl-Liganden aus  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  wird auch bei der Reaktion mit Tetraphenylporphyrin (TPP) beobachtet. Die NH-Protonen von TPP sind genügend acid, um die Allyl-Gruppe zu protonieren und es entsteht das bekannte  $(\text{OC})_3\text{Re}(\text{TPP-H}^+)$  [45].

#### 4. Umsetzungen von $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN-2,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$ (**5**) mit Methanol

Beim Erhitzen einer Lösung von  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  in Methanol konnte der vierkernige Komplex  $\text{Re}_4(\text{CO})_{12}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OMe})_3$  in geringer Ausbeute (<30%) isoliert werden, der nach der Röntgenstrukturanalyse [46] wie  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}]_4$  und  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{OMe}]_4$  [47] eine verzerrte Heterokuban-Struktur hat. Verbindungen dieses Typs entstehen sehr häufig.

Bei der entsprechenden Reaktion von **5** mit Methanol bildet sich der zweikernige Komplex **20** neben anderen nicht näher charakterisierten Produkten, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte. Das Molekül **20** ist zentrosymmetrisch (Abb. 6). Die Koordination um das Rhenium-Atom ist verzerrt oktaedrisch; die größte Abweichung von der idealen Anordnung weist dabei die des O-Re-O-Winkels mit 73.6(5) $^\circ$  auf (Tab. 6). Durch die starke Donorwirkung der Methoxy-Gruppen weisen die hierzu trans-ständigen CO-Liganden relativ kurze Re-C-Bindungen (1.85 Å) auf. Der Re-Re-Abstand liegt mit 3.44 Å deutlich über dem einer Re-Re-Bindung. Eine ähnliche Anordnung wurde in  $[\text{O}_3\text{Re}(\text{MeOH})(\mu\text{-OMe})_2]$  [48] gefunden. Die Re-O-Bindung in **20** ist mit 2.15 Å ähnlich lang wie z. B. in  $[(\text{OC})_3\text{Re}]_2(\mu\text{-OMe})_3$  [49],  $[(\text{OC})_3\text{Re}(\text{py})]_2(\mu\text{-OMe}_2)$  [50],  $[(\text{OC})_3\text{Re}]_2(\mu\text{-OMe})_2(\mu\text{-DPPFc})$  [51] oder  $[\text{O}_3\text{Re}(\text{MeOH})(\mu\text{-OMe})_2]$  [48]. Weitere Methoxy-verbrückte Rhenium-carbonyle sind  $[(\text{OC})_3\text{Re}(\mu\text{-OMe})_3\text{Re}(\text{CO})_3]^-$  [52] und  $[(\text{OC})_3\text{Re}]_2(\mu\text{-OMe})_2(\mu\text{-DPPM})$  [53].

Durch Umsetzung der  $\eta^1$ -Allyl-Komplexe **10–12** sowie der  $\eta^3$ -Allyl-Verbindungen **1–5, 8, 9** mit Tetrafluoroborsäure oder Trifluormethansulfonsäure entstehen die 16- bzw. 14-Elektronensysteme „ $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L-L})^+$ “ bzw. „ $\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}^+$ “, an die als starke metallorganische Lewis-Säuren [15, 54] z. B. verschiedene Heterocyclen addiert werden können [46 a].

**Abb. 6** Molekülstruktur von **20** im Kristall**Tabelle 6** Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° von **20**

Re(1)-C(12)	1.85(2)	O(1)-C(10)	1.33(2)	N(2)-C(14)	1.38(2)
Re(1)-C(11)	1.86(2)	O(2)-C(11)	1.18(2)	C(2)-C(7)	1.35(2)
Re(1)-C(13)	2.03(2)	O(3)-C(12)	1.21(2)	C(3)-C(8)	1.52(3)
Re(1)-C(1)	2.09(2)	N(1)-C(1)	1.06(2)	C(7)-C(9)	1.48(3)
Re(1)-O(1)	2.140(12)	N(1)-C(2)	1.41(2)	C(15)-C(20)	1.49(3)
Re(1)-O(1)	2.154(11)	N(2)-C(13)	1.18(2)	C(19)-C(21)	1.48(3)
C(12)-Re(1)-C(11)	87.6(7)	Re(1 A)-O(1)-Re(1)	106.4(5)		
C(12)-Re(1)-C(13)	87.5(7)	C(11)-Re(1)-O(1)	100.0(6)		
C(11)-Re(1)-C(13)	91.5(8)	C(13)-N(2)-C(14)	173(2)		
C(12)-Re(1)-C(1)	90.2(7)	N(1)-C(1)-Re(1)	176(2)		
C(13)-Re(1)-C(1)	177.1(7)	C(13)-Re(1)-O(1)	90.9(6)		
C(12)-Re(1)-O(1 A)	98.8(6)	C(1)-Re(1)-O(1)	91.1(6)		
C(11)-Re(1)-O(1 A)	173.6(6)	O(1 A)-Re(1)-O(1)	73.6(5)		
C(13)-Re(1)-O(1 A)	89.2(6)	C(1)-N(1)-C(2)	174(2)		
C(1)-Re(1)-O(1 A)	89.4(6)	C(10)-O(1)-Re(1)	122.3(1)		
C(12)-Re(1)-O(1)	172.3(6)	N(2)-C(13)-Re(1)	175(2)		

## Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindung  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  wurde wie beschrieben [15] hergestellt.

### $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ (**1**)

170 mg (0.50 mmol)  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  werden in 15 ml Octan gelöst. Man gibt 105 mg (0.40 mmol) Triphenylphosphan zu und erhitzt bis zur Beendung der Gasentwicklung (ca. 40 min) unter Rückfluß. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein farbloser Niederschlag zurück, der zweimal mit wenig Pentan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 162 mg (63%). – Schmelzpunkt: 170–172 °C (Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{PRe}$  (573.60): Ber.: C 50.26, H 3.51; Gef.: C 49.83, H 3.79%.

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2012$  vs, 1936 s, 1898 vs (vCO). – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2021$  vs, 1940 s, 1916 vs (vCO). – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2012$  vs, 1930 vs, 1895 vs (vCO), 1436 s ( $\delta\text{Ar-P}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.40\text{--}7.37$  (m, 15 H, Ar-H), 3.85 (dtt,  $^3\text{J}^{(31)\text{P}}$ ,  $^1\text{H}$ ) = 11.2 Hz,  $^3\text{J}(\text{E}) = 12.6$  Hz,  $^3\text{J}(Z) = 7.7$  Hz, 1 H,  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ , 2.33 ( $\gamma\text{d}$ , 2 H,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{HCH-CH-HCH}$ ), 2.10–2.05 (m, 2 H,  $\text{HCH-CH-HCH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 197.71$  (d,  $^2\text{J}^{(31)\text{P}}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) = 9.8 Hz, cis-CO), 192.62 (d,  $^2\text{J}^{(31)\text{P}}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) = 58.9 Hz, trans-CO), 133.46–128.48 (Ar-C),

99.53 (d,  $^2\text{J}^{(31)\text{P}}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) = 2.9 Hz, CH), 35.93 (d,  $^2\text{J}^{(31)\text{P}}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) = 1.2 Hz,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.04$  s.

### $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{py})$ (**2**)

Man löst 68.0 mg (0.20 mmol)  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  in 20 ml Octan, gibt 15.3  $\mu\text{l}$  (0.19 mmol) Pyridin (py) zu und erhitzt 90 min unter Rückfluß. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (Fraktion 1).

Die Pentanlösung wird auf –30 °C abgekühlt, wobei noch weiteres Produkt ausfällt (Fraktion 2, etwas geringere Reinheit). Ausbeute: Fraktion 1: 41 mg (55%); Fraktion 2: 15 mg (20%). – Schmelzpunkt: 99–105 °C (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Re}$  (390.41): Ber.: C 33.84, H 2.58, N 3.59; Gef.: C 33.20, H 2.66, N 3.63%.

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2001$  vs, 1902 vs, 1879 vs (vCO), 1606 m, 1570 w ( $\text{vC=N}$ ,  $\text{C=C}$ ). – IR (Octan,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2017$  vs, 1917 vs (vCO). – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2001$  vs, 1902 vs, 1877 vs (vCO), 1604 m, 1570 w ( $\text{vC=N}$ ,  $\text{C=C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (270.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.65$  (ddd,  $^3\text{J} = 4.9$  Hz,  $^4\text{J} = 1.5$  Hz, 2 H, 2H-py), 7.74 (tt,  $^3\text{J} = 7.7$  Hz,  $^4\text{J} = 1.5$  Hz, 1 H, 4-H-py), 7.24 (ddd,  $^3\text{J} = 7.7$  Hz,  $^3\text{J} = 4.9$  Hz,  $^4\text{J} = 1.5$  Hz, 2 H, 3-H-py), 5.17 (tt,  $^3\text{J}(\text{E}) = 12.5$  Hz,  $^3\text{J}(Z) = 7.6$  Hz, 1 H,  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 3.49 (ddd,  $^3\text{J}(Z) = 7.7$  Hz,  $^2\text{J} = 1.3$  Hz, 2 H,  $\text{HCH-CH-HCH}$ ), 1.00 (ddd,  $^3\text{J}(\text{E}) = 12.6$  Hz,  $^2\text{J} = 1.2$  Hz, 2 H,  $\text{HCH-CH-HCH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 199.13$  (CO, eq), 195.28 (CO, ax), 156.04 (2-C-py), 137.50 (4-C-py), 125.93 (3-C-py), 106.94 ( $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 49.41 ( $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ ).

### $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN-t-Bu})$ (**3**)

340 mg (1.00 mmol)  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  und 103.9  $\mu\text{l}$  (0.92 mmol) tert-Butylisocyanid werden in 20 ml Octan so lange unter Rückfluß erhitzt, bis kein CO mehr entweicht (ca. 40 min). Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird in Pentan aufgenommen und langsam auf –30 °C abgekühlt. Dabei fallen farblose, nadelförmige Kristalle aus, die abgetrennt und im Vakuum getrocknet werden (Fraktion 1). Abkühlen der Pentanlösung auf –78 °C liefert noch weiteres Produkt von etwas geringerer Reinheit (Fraktion 2). Ausbeute (Fraktion 1): 260 mg (72%). – Schmelzpunkt: 97–98 °C.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{Re}$  (394.44): Ber.: C 33.50, H 3.58, N 3.55; Gef.: C 33.20, H 3.72, N 3.57%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2174$  s ( $\text{vC=N}$ ), 2011 vs, 1920 vs, br (vCO). – IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2163$  s ( $\text{vC=N}$ ), 2016 vs, 1942 vs, 1930 vs (vCO). – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2174$  m ( $\text{vC=N}$ ), 2013 vs, 1916 vs, br (vCO). –  $^1\text{H-NMR}$  (270.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.69$  (tt,  $^3\text{J}(\text{E}) = 12.2$  Hz,  $^3\text{J}(Z) = 7.4$  Hz, 0.8 H,  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ , fac), 4.37 (tt,  $^3\text{J}(\text{E}) = 12.5$  Hz,  $^3\text{J}(Z) = 7.5$  Hz, 0.2 H,  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ , mer), 2.80 (ddd,  $^3\text{J}(Z) = 7.5$  Hz,  $^2\text{J}, ^4\text{J} = 1.2$  Hz, 0.4 H,  $\text{HCH-CH-HCH}$ , mer), 2.75 (ddd,  $^3\text{J}(Z) = 7.4$  Hz,  $^2\text{J}, ^4\text{J} = 1.2$  Hz, 1.6 H,  $\text{HCH-CH-HCH}$ , fac), 1.88 (ddd,  $^3\text{J}(\text{E}) = 12.5$  Hz,  $^2\text{J}, ^4\text{J} = 1.2$  Hz, 0.4 H,  $\text{HCH-CH-HCH}$ , mer), 1.53 (ddd,  $^3\text{J}(\text{E}) = 12.2$  Hz,  $^2\text{J}, ^4\text{J} = 1.2$  Hz, 1.6 H,  $\text{HCH-CH-HCH}$ , fac), 1.42 (s, 7.2 H,  $\text{C-(CH}_3)_3$ , fac), 1.39 (s, 1.8 H,  $\text{C-(CH}_3)_3$ , mer). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 194.65$  (CO, eq, mer), 194.16 (CO, eq, fac), 191.40 (CO, ax, fac), 101.89 ( $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ , mer), 97.91 ( $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ , fac), 34.40 ( $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ , fac), 33.08 ( $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ , mer), 30.68 ( $\text{C(CH}_3)_3$ , mer), 30.64 ( $\text{C(CH}_3)_3$ , fac).

### $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN-CH}_2\text{SiMe}_3)$ (**4**)

340 mg (1.00 mmol)  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  und 103 mg (0.91 mmol) Trimethylsilylmethylisocyanid werden analog wie für  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{CN-t-Bu})$  (**3**) umgesetzt. Farbloses Pulver. Ausbeute: Fraktion 1: 225 mg (58%); Fraktion 2: 50 mg (13%). – Schmelzpunkt: 82–83 °C. – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2201$  s ( $\text{vC=N}$ ), 2024 vs, 1922 vs, 1903 vs (vCO).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{ReSi}$  (424.54): Ber.: C 31.12, H 3.80, N 3.30; Gef.: C 31.09, H 3.83, N 3.32%.

**Tabelle 7** Röntgenographische Daten von **4**, **8**, **14**, **16**, **19** und **20** [55]

Verbindung	<b>4</b>	<b>8</b>	<b>14</b>	<b>16</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
Formel	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> ReSi	C <sub>46</sub> H <sub>38</sub> FeO <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Re <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Re	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> ClO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Re	C <sub>53</sub> H <sub>43</sub> O <sub>3</sub> P <sub>4</sub> Re · C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Re <sub>2</sub>
Molare Masse [g/mol]	424.54	1176.95	467.48	718.10	1110.10	1071.20
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /m	P2 <sub>1</sub> /n	Pnma	P2 <sub>1</sub> /n	P1	P2 <sub>1</sub> /n
Zellparameter						
a/Å	6.4781(10)	10.8285(14)	11.560(3)	10.060(2)	12.203(2)	8.401(2)
b/Å	10.7021(11)	15.039(2)	13.061(4)	20.813(3)	12.451(2)	12.251(4)
c/Å	11.295(2)	12.930(2)	10.347(4)	14.065(3)	19.353(2)	20.651(10)
$\alpha/^\circ$					83.980(10)	
$\beta/^\circ$	93.30(2)	95.295(11)		105.61(2)	89.933(11)	99.16(3)
$\gamma/^\circ$					65.534(11)	
V/Å <sup>3</sup>	781.8(2)	2096.7(5)	1562.2(9)	2836.3(9)	2658.7(6)	2098.3(13)
Z	2	2	4	4	2	2
D <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.799	1.864	1.988	1.682	1.387	1.695
Kristallgröße [mm]	0.53 × 0.33 × 0.20	0.27 × 0.20 × 0.07	0.53 × 0.43 × 0.27	0.33 × 0.40 × 0.53	0.33 × 0.53 × 0.57	0.27 × 0.17 × 0.07
F(000)	402	1136	888	1408	1124	1040
2θ Bereich/°	2.62–24.97	2.32–22.97	2.51–25.00	2.44–22.97	4.63–23.58	2.91–22.98
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7 -12 ≤ k ≤ 12 0 ≤ l ≤ 13	-11 ≤ h ≤ 0 -16 ≤ k ≤ 0 -14 ≤ l ≤ 14	-13 ≤ h ≤ 0 -15 ≤ k ≤ 0 -12 ≤ l ≤ 3	-10 ≤ h ≤ 11 0 ≤ k ≤ 22 -15 ≤ l ≤ 0	-12 ≤ h ≤ 13 0 ≤ k ≤ 14 -21 ≤ l ≤ 21	0 ≤ h ≤ 9 -13 ≤ k ≤ 0 -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	2889	3080	1911	4115	8285	3146
Unabhängige Reflexe [R(int)]	1455[0.0126]	2906[0.0722]	1437[0.0493]	3933[0.0162]	7870[0.0155]	2913[0.0521]
Max./min. Transmission	0.7854/0.9987	0.6603/0.9983	0.7842/0.9974	0.6313/0.9984	0.9389/0.999	0.8532/0.9998
Parameter/restraints	91/0	259/0	112/0	334/0	598/37	244/0
GOOF [F <sup>2</sup> ]	1.230	1.049	1.103	1.131	1.127	1.186
R1 [2σ(I)]	0.0199	0.0398	0.0330	0.0232	0.0229	0.0695
R1 (alle Daten)	0.0212	0.0476	0.0404	0.0311	0.0303	0.1211
wR2 (alle Daten)	0.0491	0.1096	0.0841	0.0548	0.0553	0.1263
Extrema der letzten Fourier-Synthese [e/Å <sup>-3</sup> ]	0.578/-1.043	1.891/-1.572	1.684/-1.590	0.539/-0.574	0.508/-0.357	0.947/-0.909

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2178 m (vC≡N), 2018 vs, 1940 vs, 1928 vs (vCO). – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2192 m (vC≡N), 2015 vs, 1915 vs, br (vCO). – <sup>1</sup>H-NMR (270.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.72 (tt, <sup>3</sup>J(E) = 12.3 Hz, <sup>3</sup>J(Z) = 7.5 Hz, 0.8 H, H<sub>2</sub>C-CH-CH<sub>2</sub>, fac), 4.46 (tt, <sup>3</sup>J(E) = 12.4 Hz, <sup>3</sup>J(Z) = 7.5 Hz, 0.2 H, H<sub>2</sub>C-CH-CH<sub>2</sub>, mer), 3.12 (s, 1.6 H, N-CH<sub>2</sub>-Si, fac), 3.07 (s, 0.4 H, N-CH<sub>2</sub>-Si, mer), 2.83 (ddd, <sup>3</sup>J(Z) = 7.6 Hz, <sup>2</sup>J, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 0.4 H, HCH-CH-HCH, mer), 2.76 (ddd, <sup>3</sup>J(Z) = 7.3 Hz, <sup>2</sup>J, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1.6 H, HCH-CH-HCH, fac), 1.90 (ddd, <sup>3</sup>J(E) = 12.5 Hz, <sup>2</sup>J, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 0.4 H, HCH-CH-HCH, mer), 1.62 (ddd, <sup>3</sup>J(E) = 12.2 Hz, <sup>2</sup>J, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1.6 H, HCH-CH-HCH, fac), 0.20 (s, 7.2 H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, fac), 0.18 (s, 1.8 H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, mer). – <sup>13</sup>C-NMR (67.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 194.51 (CO, eq. fac), 191.68 (CO, ax, fac), 101.89 (H<sub>2</sub>C-CH-CH<sub>2</sub>, mer), 98.10 (H<sub>2</sub>C-CH-CH<sub>2</sub>, fac), 34.08 (CH<sub>2</sub>-Si), 33.93 (H<sub>2</sub>C-CH-CH<sub>2</sub>, fac), 32.92 (H<sub>2</sub>C-CH-CH<sub>2</sub>, mer), -3.48 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, fac), -3.54 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, mer).

(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>3</sub>(CN-Xyl) (**5**)

135 mg (0.40 mmol) (η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>4</sub> und 43 mg (0.33 mmol) 2,6-Dimethylphenyl-1-isocyanid (CN-Xyl) werden in 10 ml Octan gelöst und bis zur Beendung der Gasentwicklung (ca. 15 min) unter Rückfluß erhitzt. Es entsteht eine schwach gelbe Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand zweimal mit wenig Pentan gewaschen. Es bleibt ein hellbrauner, pulvriger Niederschlag, der bei 50 °C im Ölumpenvakuum getrocknet wird. Die gelbe Pentanlösung wird verworfen. Ausbeute: 70 mg (48%). – Schmelzpunkt: 128–129 °C (Zers.).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>3</sub>Re (442.49): Ber.: C 40.72, H 3.19, N 3.17; Gef.: C 41.46, H 3.29, N 3.44%.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2162 m, 2143 w (vN≡C), 2014 vs, 1980 sh, vw, 1962 sh, vw, 1949 s, 1934 vs, 1917 m (vCO), 1591 vw (vC=C). – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2151 m, 2134 sh (vN≡C), 2013 vs, 1934 sh, 1921 s (vCO). – <sup>1</sup>H-NMR (399.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.12–6.98 (m, 3 H, Ar-H, fac und mer), 4.72 (tt, <sup>3</sup>J(E) = 12.3 Hz, <sup>3</sup>J(Z) = 7.4 Hz, 0.7 H, H<sub>2</sub>C-CH-CH<sub>2</sub>, fac), 4.59 (tt, <sup>3</sup>J(E) = 12.3 Hz, <sup>3</sup>J(Z) = 7.3 Hz, 0.3 H, H<sub>2</sub>C-CH-CH<sub>2</sub>, mer), 2.85 (ddd, <sup>3</sup>J(Z) = 7.2 Hz, <sup>2</sup>J, <sup>4</sup>J = 1 Hz, 0.6 H, HCH-CH<sub>2</sub>-HCH, mer), 2.80 (ddd, <sup>3</sup>J(Z) = 7.3 Hz, <sup>2</sup>J, <sup>4</sup>J = 1 Hz, 1.4 H, HCH-CH<sub>2</sub>-HCH, fac), 2.29 (s, 4 H, H<sub>3</sub>C-Ar, fac), 2.26 (s, 2 H, H<sub>3</sub>C-Ar, mer), 1.92 (ddd, <sup>3</sup>J(E) = 12.2 Hz, <sup>2</sup>J,

<sup>4</sup>J = 1 Hz, 0.6 H, HCH-CH<sub>2</sub>-HCH, mer), 1.74 (ddd, <sup>3</sup>J(Z) = 12.2 Hz, <sup>2</sup>J, <sup>4</sup>J = 1 Hz, 1.4 H, HCH-CH<sub>2</sub>-HCH, fac). – <sup>13</sup>C-NMR (100.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 194.34, 194.02, 191.61 (CO), 135.28, 129.20, 128.30 (Ar-C, fac), 135.16, 128.84, 128.22 (Ar-C, mer), 101.58 (CH, mer), 98.20 (CH, fac), 34.51 (CH<sub>2</sub>, fac), 33.34 (CH<sub>2</sub>, mer), 18.83 (CH<sub>3</sub>, fac), 18.75 (CH<sub>3</sub>, mer).

(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>3</sub>(NC-Ph) (**6**)

120 mg (0.35 mmol) (η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>4</sub> und 70 µl (0.72 mmol) Benzonitril werden in 10 ml Dichlormethan gelöst. Man gibt 25 mg (0.33 mmol) Trimethylamin-N-oxid zu und lässt eine Stunde röhren. Die Lösung färbt sich dabei gelb. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, das zurückbleibende, braune Öl mit wenigen Tropfen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und mit ca. 15 ml Pentan unter heftigem Rühren versetzt. Es fällt ein braunes Pulver aus, das abzentrifugiert, mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 60 mg (44%). – Schmelzpunkt: 96–98 °C (Zers.).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>3</sub>Re (414.43): Ber.: C 37.68, H 2.43, N 3.38; Gef.: C 37.55, H 2.67, N 3.55%.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2252 w (vC≡N), 2015 vs, 1919 vs, 1887 vs (vCO), 1595 w, 1575 vw (vC=C). – IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2252 (vC≡N), 2019 s, 1921 vs, 1887 s (vCO). – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu}$  = 2016 vs, 1909 vs, br (vCO). – <sup>1</sup>H-NMR (399.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.69–7.48 (m, 5 H, Ar-H), 4.91 (tt, <sup>3</sup>J(E) = 12.6 Hz, <sup>3</sup>J(Z) = 7.7 Hz, 1 H, H<sub>2</sub>C-CH-CH<sub>2</sub>), 3.27 (ddd, <sup>3</sup>J(Z) = 7.7 Hz, <sup>2</sup>J, <sup>4</sup>J = 1 Hz, 2 H, HHC-CH<sub>2</sub>-CHH), 1.44 (ddd, <sup>3</sup>J(Z) = 12.9 Hz, <sup>2</sup>J, <sup>4</sup>J = 1 Hz, 2 H, HHC-CH<sub>2</sub>-CHH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 196.14 (CO), 193.14 (CO), 134.50, 132.83, 129.56 (Ar-C), 109.86 (C≡N), 104.11 (CH), 44.26 (CH<sub>2</sub>).

{[(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>Re]<sub>2</sub>(μ-(E)-Ph<sub>2</sub>P-CH=CH-PPh<sub>2</sub>)} (**7**)

85 mg (0.25 mmol) (η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>4</sub> und 60 mg (0.15 mmol) (E)-1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethylen werden, wie für **1** be-

schrieben, zur Reaktion gebracht. Farbloses Pulver. Ausbeute: 98 mg (64%). – Schmelzpunkt: 188–190 °C.

$C_{36}H_{32}O_6P_2Re_2$  (1019.02): Ber.: C 44.79, H 3.17; Gef.: C 45.58, H 3.22%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2014 vs, 1929 s, 1901 vs (vCO), 1436 m ( $\delta$ Ar-P). – IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2015 vs, 1927 vs, 1905 vs (vCO). – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2017 vs, 1932 s, 1904 vs. –  $^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.51–7.36 (m, 20 H, Ar-H), 6.32 ( $\text{pt}$ ,  $J$  = 18.8 Hz, 2 H, P-CH=), 3.86–3.73 (m, 2 H,  $H_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 2.22 ( $\text{qd}$ ,  $J$  = 7.1 Hz, 4 H,  $\text{HCH}-\text{CH}-\text{HCH}$ ), 2.01 ( $\text{qd}$ ,  $J$  = 12.6 Hz, 4 H,  $\text{HCH}-\text{CH}_2-\text{HCH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 197.05, 192.10 (CO), 140.35 ( $\text{qd}$ ,  $J$  = 34 Hz, P-CH=), 133.95–128.12 (Ar-C), 99.43 (CH), 34.87 ( $\text{CH}_2$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.02 s.

### $\{[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Re}]_2(\mu\text{-Ph}_2\text{P-Fc-PPh}_2)\}$ (8)

170 mg (0.50 mmol) ( $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ ) $\text{Re}(\text{CO})_4$  werden in 15 ml Octan gelöst. Man gibt 130 mg (0.23 mmol) 1,1'-Bis-(diphenylphosphino)ferrocen ( $\text{Ph}_2\text{P-Fc-PPh}_2$ ) zu und erhitzt die orangefarbene Lösung unter Rückfluß. Nach etwa 45 min beginnt ein orangefarbener Niederschlag auszufallen. Ist keine CO-Entwicklung mehr zu erkennen, kühlt man die Suspension auf –30 °C ab und zentrifugiert unter Kühlung. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Orangefarbenes Pulver. Durch Über-schichten einer THF-Lösung von **8** mit Pentan können plättchenförmige, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 225 mg (77%). – Schmelzpunkt: 215–217 °C (Zers.).

$C_{46}H_{38}FeO_6P_2Re_2$  (1177.01): Ber. C 46.94, H 3.25; Gef.: C 47.45, H 3.41%.

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nm, (log  $\epsilon$ )):  $\lambda_{\text{max}}$  = 236 (4.83), 452 (2.54). – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2016 vs, 1931 vs, 1891 vs (vCO), 1434 m ( $\delta$ Ar-P). – IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2014 vs, 1931 vs, 1889 vs (vCO). – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2015 vs, 1928 vs, 1898 vs (vCO). –  $^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.41–7.23 (m, 20 H, Ar-H), 4.06–4.04 (m, 4 H, 3,3'/4,4'-Fc-H), 3.92–3.90 (m, 4 H, 2,2'/5,5'-Fc-H), 3.84–3.71 (m, 2 H,  $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 2.03 ( $\text{qd}$ ,  $J$  = 7.2 Hz, 4 H,  $\text{HCH}-\text{CH}-\text{HCH}$ ), 1.97 ( $\text{qd}$ ,  $J$  = 12.3 Hz, 4 H,  $\text{HCH}-\text{CH}-\text{HCH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 198.78 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 10.7 Hz, CO, eq), 193.33 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 58.6 Hz, CO, ax), 134.87 (d,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 46.7 Hz, Ph-C), 133.59 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 10.7 Hz, Ph-C), 130.83 (d,  $^4J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 2.2 Hz, Ph-C), 128.73 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 9.4 Hz, Ph-C), 99.91 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 2.8 Hz, CH), 78.82 (d,  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 48.7 Hz, Fe), 75.23 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 11.5 Hz, Fe), 74.46 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 7.4 Hz, Fe), 36.54 (d,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 2 Hz,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz, THF):  $\delta$  = 6.71 s.

### $\{[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Re}]_2(\mu\text{-C}_5\text{NH}_4(\text{CH}_2)_2\text{C}_5\text{NH}_4)\}$ (9)

340 mg (1.00 mmol) ( $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ ) $\text{Re}(\text{CO})_4$  werden zusammen mit 73 mg (0.40 mmol) 1,2-Bis(4-pyridyl)-ethan (bpa) in 25 ml Octan suspendiert und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Der hellgelbe Niederschlag wird nach dem Abkühlen abgetrennt, zweimal mit Pentan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 296 mg (90%). – Schmelzpunkt: 257–260 °C (Zers.).

$C_{24}H_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{Re}_2$  (806.86): Ber.: C 35.73, H 2.75, N 3.47; Gef.: C 35.63, H 2.93, N 3.55%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2005 vs, 1893 vs, br (vCO), 1617 m (vC=N), 1559 w (vC=C). – IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2001 vs, 1886 vs, 1873 vs (vCO), 1615 m (vC=N). –  $^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 8.51 (dd, 4 H,  $^3J$  = 5.2 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 2-H-py), 7.05 (dd, 4 H,  $^3J$  = 5.2 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 3-H-py), 5.17 (tt, 2 H,  $^3J(E)$  = 12.5 Hz,  $^3J(Z)$  = 7.7 Hz, 2 H,  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 3.49 (ddd, 4 H,  $^3J(Z)$  = 7.7 Hz,  $^2J$ ,  $^4J$  = 1.3 Hz,  $\text{HCH}-\text{CH}-\text{HCH}$ ), 2.90 (s, 4 H, py-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-py), 1.02 (ddd, 4 H,  $^3J(E)$  = 12.5 Hz,  $^2J$ ,  $^4J$  = 1.3 Hz,  $\text{HCH}-\text{CH}-\text{HCH}$ ).

### $(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (10)

120 mg (0.35 mmol) ( $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ ) $\text{Re}(\text{CO})_4$  werden in 10 ml Octan gelöst. Man gibt 120 mg (0.30 mmol) 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethan (DPPE) zu und erhitzt solange unter

Rückfluß, bis keine Gasentwicklung mehr erfolgt (ca. 40 min). Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Niederschlag zweimal mit wenig Pentan gewaschen. Es bleibt ein farbloses Pulver, das im Ölumpenvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 149 mg (70%). – Schmelzpunkt: 168–171 °C.

$C_{32}H_{29}\text{O}_3\text{P}_2\text{Re}$  (709.74): Ber.: C 54.15, H 4.12; Gef.: C 54.03, H 3.97%.

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 1998 vs, 1915 vs, 1876 vs (vCO), 1606 m (vC=C). – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2007 vs, 1926 s, 1892 s (vCO). –  $^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.64–7.27 (m, 20 H, Ar-H), 5.85–5.78 (m, 1 H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.79 (dd,  $^2J$  = 3.2 Hz,  $^3J(Z)$  = 9.8 Hz, 1 H, =CHH), 3.71–3.70, 3.67–3.66 (m, 1 H, =CHH), 2.82–2.73, 2.52–2.41 (m, 4 H, P-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-P), 0.56–0.50 (m, 2 H, M-CH<sub>2</sub>-). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 197.21 (dd,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 56.0 Hz, 10.0 Hz, CO, eq), 193.12 (t,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 7 Hz, CO, ax), 151.74 (t,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 4.6 Hz,  $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=$ ), 135.42–128.65 (Ar-CH), 99.11 (=CH<sub>2</sub>), 27.18–26.75 (P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P), 6.61 (t,  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  = 6.2 Hz, M-CH<sub>2</sub>-). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 35.47 s.

### $(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ (11)

120 mg (0.35 mmol) ( $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ ) $\text{Re}(\text{CO})_4$  und 125 mg (0.30 mmol) 1,3-Bis-(diphenyl-phosphino)-propan (DPBP) werden, wie für **10** beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Farbloses Pulver. Ausbeute: 110 mg (51%). – Schmelzpunkt: 179–181 °C.

$C_{33}H_{31}\text{O}_3\text{P}_2\text{Re}$  (723.62): Ber.: C 54.77, H 4.32; Gef.: C 54.02, H 4.70%.

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2009 s, 1951 s, 1913 s (vCO), 1604 w (vC=C). – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2013 vs, 1926 s, 1898 s (vCO). –  $^1\text{H-NMR}$  (270.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.43–7.26 (m, 20 H, Ar-H), 6.33–6.23 (m, 1 H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.31–4.30, 4.25–4.24 (m, 1 H, =CHH), 4.12–4.11, 4.09–4.07 (m, 1 H, =CHH), 2.55–2.23 (m, 4 H, P-CH<sub>2</sub>), 1.63–1.54 (m, 2 H, P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 0.91–0.84 (m, 2 H, M-CH<sub>2</sub>-). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –11.12 s.

### $(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3(\text{S},\text{S-CHIRAPHOS})$ (12)

120 mg (0.35 mmol) ( $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ ) $\text{Re}(\text{CO})_4$  und 120 mg (0.28 mmol) 2S,3S-Bis-(diphenylphosphino)-butan (S,S-CHIRAPHOS) werden, wie für **10** beschrieben, umgesetzt. Farbloses Pulver. Ausbeute: 120 mg (58%). – Schmelzpunkt: 98–101 °C (Zers.).

$C_{34}H_{33}\text{O}_3\text{P}_2\text{Re}$  (737.79): Ber.: C 55.35, H 4.51; Gef.: C 55.79, H 4.72%.

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2000 vs, 1920 vs, 1877 vs (vCO), 1605 m (vC=C). – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2008 vs, 1929 s, 1885 s (vCO). –  $^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.83–7.19 (m, 20 H, Ar-H), 5.59–5.47 (m, 1 H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.76–3.71 (m, 2 H, =CHH), 2.65–2.55 (m, 1 H, P-(CHMe)<sub>2</sub>-P), 2.18–2.08 (m, 1 H, P-(CHMe)<sub>2</sub>-P), 1.09 (dd,  $^3J$  = 6.9 Hz,  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  = 11.1 Hz, 3 H, –CH<sub>3</sub>), 0.95–0.86 (m, 4 H, –CH<sub>3</sub>, M-CH<sub>2</sub>-) 0.68–0.57 (m, 1 H, M-CH<sub>2</sub>-). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 44.48 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$  = 13.7 Hz), 35.06 (d,  $^3J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$  = 13.2 Hz).

### $(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{P}'\text{Ph}_2)]$ (13)

50 mg (0.15 mmol) ( $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ ) $\text{Re}(\text{CO})_4$  und 105 mg (0.17 mmol) 1,1,1-Tris(diphenyl-phosphinomethyl)ethan (TRIPHOS) werden, wie für **10** beschrieben, umgesetzt. Farbloses Pulver. Ausbeute: 90 mg (64%). – Schmelzpunkt: 134–137 °C (Zers.).

$C_{47}H_{44}\text{O}_3\text{P}_3\text{Re}$  (935.99): Ber.: C 60.31, H 4.74; Gef.: C 60.03, H 5.15%.

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2006 vs, 1926 s, 1876 s (vCO), 1607 m (vC=C), 1587 vw, 1573 vw (vC=C aromat). – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2011 vs, 1933 s, 1885 s (vCO). –  $^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.82–6.94 (m, 30 H, Ar-H), 6.14–6.02 (m, 0.4 H, –CH=), 5.74–5.36 (m, 0.6 H, –CH=), 4.20–4.19, 4.16–4.15 (m, 0.4 H, –CH=CHH), 4.03 (dd,  $^2J$  = 2.6 Hz,

$^3J(Z) = 9.8$  Hz, 0.4 H,  $=\text{CH}=\text{CHH}$ , 3.91–3.90, 3.87–3.86 (m, 0.6 H,  $=\text{CH}=\text{CHH}$ ), 3.81 (dd,  $^2J = 2.5$  Hz,  $^3J(Z) = 9.6$  Hz, 0.6 H,  $=\text{CH}=\text{CHH}$ ), 2.74–2.23 (m, 6 H, P–CH<sub>2</sub>–), 1.26 (s, 1.8 H, CH<sub>3</sub>), 0.89 (s, 1.2 H, CH<sub>3</sub>), 0.39–0.36 (m, 2 H, M–CH<sub>2</sub>–). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -9.86$  s, –10.24 s, –27.55 s, –28.32 s.

### ( $\eta^1$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>3</sub>(bpy) (**14**)

120 mg (0.35 mmol) ( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>4</sub> und 50 mg (0.32 mmol) 2,2'-Bipyridin werden in 10 ml Octan 30 min unter Rückfluß erhitzt. Die zu Beginn klare, farblose Lösung färbt sich rot und es fällt ein orange-roter Niederschlag aus. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgetrennt, zweimal mit Pentan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 95 mg (64%). – Schmelzpunkt: 180–182 °C (Zers.).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re (467.50): Ber.: C 41.11, H 2.80, N 5.99; Gef.: C 41.02, H 2.62, N 6.11%.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm, (log ε)):  $\lambda_{\text{max}} = 238$  (4.70), 292 (4.65), 385 (3.95). – IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 1992$  s, 1881 vs, 1858 vs (vCO), 1600 m (vC=C). – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 1996$  vs, 1886 vs, br (vCO). –  $^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 8.90$ –8.88 (m, 2 H, 6,6'-H-bpy), 8.21 (d, 2 H,  $^3J = 8.0$  Hz, 3,3'-H-bpy), 7.97–7.93 (m, 2 H, 4,4'-H-bpy), 7.44–7.41 (m, 2 H, 5,5'-H-bpy), 5.80–5.69 (m, 1 H,  $=\text{CH}_2=\text{CH=CH}_2$ ), 3.64–3.61 (m, 1 H,  $=\text{CHH}$ ), 3.09–3.07, 3.04–3.03 (m, 1 H,  $=\text{CHH}$ ), 0.84 (ddd,  $^2J = 8.8$  Hz,  $^3J = 0.8$ , 0.6 Hz, 2 H, M–CH<sub>2</sub>–). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 203.11$  (CO, eq), 187.59 (CO, ax), 154.53 (2,2'-C-bpy), 152.45 (6,6'-C-bpy), 147.58 (–H<sub>2</sub>C–CH=), 137.12 (4,4'-C-bpy), 126.31 (3,3'-C-bpy), 122.94 (5,5'-C-bpy), 99.38 (=CH<sub>2</sub>), 26.56 (M–CH<sub>2</sub>–).

### ( $\eta^1$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>3</sub>(2,9-Me<sub>2</sub>-4,7-Ph<sub>2</sub>-phen) (**15**)

120 mg (0.35 mmol) ( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>4</sub> und 110 mg (0.31 mmol) Bathocuproin (2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin) werden in 10 ml Octan 40 min unter Rückfluß erhitzt. Die zu Beginn klare, farblose Lösung färbt sich rot. Beim Abkühlen fällt ein roter, kristalliner Niederschlag aus, dieser wird abgetrennt, zweimal mit Pentan gewaschen und im Ölumpenvakuum getrocknet.

Einweis: Der Reaktionsansatz führt nicht immer zum gewünschten Produkt. Anstatt eines roten, mikrokristallinen Niederschlags fällt manchmal ein braunes Pulver aus, das aus nicht näher zu bestimmenden Zersetzungprodukten besteht. Die Ursache hierfür konnte nicht geklärt werden. Ausbeute: 100 mg (48%). – Schmelzpunkt: 118–120 °C (Zers.).

C<sub>32</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Re (671.77): Ber.: C 57.22, H 3.75, N 4.17; Gef.: C 56.43, H 3.52, N 4.18%.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nm, (log ε)):  $\lambda_{\text{max}} = 228$  (4.73), 284 (4.69), 382 (3.95). – IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 1989$  vs, 1887 s, 1858 vs (vCO), 1629 w, 1604 w, 1569 w (vC=N, C=C). – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 1994$  vs, 1883 s, br (vCO). –  $^1\text{H-NMR}$  (270.2 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.88$  (s, 2 H, 5-H-2,9-Me<sub>2</sub>-4,7-Ph<sub>2</sub>-phen), 7.68 (s, 2 H, 3-H-2,9-Me<sub>2</sub>-4,7-Ph<sub>2</sub>-phen), 7.57–7.53 (m, 10 H, Ph–H), 5.92–5.76 (m, 1 H,  $=\text{CH}_2=\text{CH=CH}_2$ ), 3.55–3.51 (m, 1 H,  $=\text{CHH}$ ), 3.25 (s, 6 H, 2,9-Me<sub>2</sub>), 2.95–2.94, 2.90–2.88 (m, 1 H,  $=\text{CHH}$ ), 0.62–0.58 (m, 2 H, M–CH<sub>2</sub>–).

### (DPPP)Re(CO)<sub>3</sub>Cl (**16**)

Einige mg von **11** werden in CHCl<sub>3</sub> gelöst. Man lässt über mehrere Tage hinweg Pentan eindiffundieren. Es fallen schwach gelbe Kristalle aus, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Schmelzpunkt: 240–242 °C (Zers.).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2030$  vs, 1950 vs, 1898 vs (vCO), 1586 w, 1571 w (vC=C), 1436 s (δAr-P). – IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2031$  vs, 1950 vs, 1897 vs (vCO). – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2035$  vs, 1956 vs, 1900 vs (vCO). –  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.62$ –7.55, 7.45–7.32 (m, 20 H, Ar–H), 3.30–3.17 (m, 4 H, P–CH<sub>2</sub>–), 2.35–2.19 (m, 2 H, P–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–).  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -10.99$  s.

### Re(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)Me (**17**)

120 mg (0.35 mmol) Re(CO)<sub>5</sub>Me und 120 mg Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> (0.30 mmol) werden in 80 ml Octan 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand zuerst mit Pentan gewaschen und anschließend aus THF/Pentan (1:2) umkristallisiert. Es bleibt ein kristalliner, farbloser Niederschlag, der im Ölumpenvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 90 mg (44%). – Schmelzpunkt: 135–136 °C.

C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Re (683.69): Ber.: C 52.70, H 3.98; Gef.: C 52.94, H 3.52%.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 1994$  vs, 1918 s, 1874 vs (vCO), 1578 w, 1570 vw (vC=C). – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2005$  vs, 1921 s, 1887 s (vCO). –  $^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.67$ –7.31 (m, 20 H, Ar–H), 2.92–2.75, 2.60–2.44 (m, 4 H, P–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–P), –1.34 (t,  $^3J(^3\text{P}, ^1\text{H}) = 8.7$  Hz, 3 H, M–CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 198.33$  (dd,  $^2J(^3\text{P}, ^{13}\text{C}) = 63.8$  Hz, 10.7 Hz, CO), 193.30 (CO), 132.90–129.04 (Ar–C), 27.62–27.18 (P–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–P), –26.91 (t,  $^2J(^3\text{P}, ^{13}\text{C}) = 8.2$  Hz, M–CH<sub>3</sub>). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 34.97$  s.

### Re(CO)<sub>3</sub>(S,S-CHIRAPHOS)Me (**18**)

109 mg (0.32 mmol) Re(CO)<sub>5</sub>Me und 120 mg (0.28 mmol) S,S-CHIRAPHOS werden, wie für **17** beschrieben, umgesetzt. Zur Reinigung wird wiederholt aus THF/Pentan umkristallisiert. Farbloses Pulver. Ausbeute: 25 mg (12%). – Schmelzpunkt: 102–105 °C (Zers.). – IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2000$  vs, 1918 vs, 1877 vs (vCO), 1569 vw (vC=C aromat.).

C<sub>32</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Re (711.75): Ber.: C 54.00, H 4.39; Gef.: C 53.52, H 4.19%.

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2005$  vs, 1926 s, 1884 m (vCO). –  $^1\text{H-NMR}$  (270.1 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.82$ –7.19 (m, 20 H, Ar–H), 2.76–2.41 (m, 2 H, P–CH<sub>2</sub>–), –1.07 ( $\mu$ t,  $^3J(^3\text{P}, ^1\text{H}) = 8.4$  Hz, 3 H, M–CH<sub>3</sub>). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 44.41$  (d,  $^3J(^3\text{P}, ^{31}\text{P}) = 13.7$  Hz), 34.12 (d,  $^3J(^3\text{P}, ^{31}\text{P}) = 13.2$  Hz).

### Re(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P'Ph<sub>2</sub>) (**19**)

85 mg (0.25 mmol) ( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>4</sub> und 88 mg (0.23 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)-methan (DPPM) werden, wie für **10** beschrieben, zur Reaktion gebracht. Bereits nach 30 min hat sich eine gelbe Lösung gebildet. Man lässt abkühlen, trennt den entstehenden Niederschlag ab und wäscht ihn zweimal mit Pentan. Farbloses Pulver. Durch Überschichten einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von **19** mit Pentan erhält man zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Ausbeute: 37 mg (31%).

C<sub>53</sub>H<sub>43</sub>O<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Re (1038.02): Ber.: C 61.33, H 4.18; Gef.: C 61.57, H 3.79%.

IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\tilde{\nu} = 2017$  s, 1931 s, 1914 vs (vCO). –  $^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.79$ –7.69, 7.41–7.02, 6.55–6.50 (m, 40 H, Ar–H), 3.97–3.96 (m, 1 H, CH), 2.37 ( $\mu$ d,  $J = 4.2$  Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (109.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = (-3.85)$ –(–4.56) (m, Re–P–CH<sub>2</sub>), –29.94 (d,  $^2J(^3\text{P}, ^{31}\text{P}) = 23.4$  Hz, P–CH<sub>2</sub>), –50.61 (d,  $^2J(^3\text{P}, ^{31}\text{P}) = 28.3$  Hz, P–Re–P).

### Re<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>(μ-OH)(μ-OMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

120 mg (0.35 mmol) ( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Re(CO)<sub>4</sub> werden in 10 ml Methanol 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein farbloses Pulver. Das Rohprodukt wird durch Kristallisation gereinigt. Dazu nimmt man es mit 2–3 ml Dichlormethan auf und überschichtet mit 30 ml Pentan. Innerhalb von 10 h bilden sich farblose, nadelförmige Kristalle. Ausbeute: 26 mg (29%).

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3649 \text{ m}, 3584 \text{ m} (\nu\text{OH}), 2033 \text{ vs}, 1921 \text{ vs}, \text{br} (\nu\text{CO}), 1604 \text{ w} (\nu\text{H}_2\text{O})$ . – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3649 \text{ m}, 3584 \text{ m} (\nu\text{OH}), 3469 \text{ m} (\nu\text{H}_2\text{O}), 2033 \text{ vs}, 1921 \text{ vs}, \text{br} (\nu\text{CO}), 1614 \text{ m} (\nu\text{H}_2\text{O})$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.91$  (s, 6 H, O-CH<sub>3</sub>), 4.87 (s, 3 H, O-CH<sub>3</sub>).

### [Re(CO)<sub>2</sub>(CN-Xyl)<sub>2</sub>( $\mu$ -OMe)]<sub>2</sub> (20)

130 mg (0.30 mmol) ( $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ )Re(CO)<sub>3</sub>(CN-Xyl) (5) werden 14 h in 15 ml Methanol unter Rückfluß erhitzt; es entsteht eine gelbe Suspension. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein gelbes Öl. Dieses wird in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit Pentan überschichtet. Nach einigen Tagen bilden sich gelbe, plättchenförmige Kristalle. Ausbeute: 15 mg (19%).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2083 \text{ s} (\nu\text{C}\equiv\text{N}), 1919 \text{ s}, 1867 \text{ s} (\nu\text{CO}), 1591 \text{ w} (\nu\text{C=C})$ . – IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2086 \text{ s} (\nu\text{C}\equiv\text{N}), 1919 \text{ s}, 1887 \text{ s} (\nu\text{CO}), 1590 \text{ w} (\nu\text{C=C})$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (270.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.97\text{--}6.81$  (s, 12 H, Ar-H), 4.26 (s, 6 H, O-CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 24 H, Ar-CH<sub>3</sub>).

### (Tetraphenylporphyrin-H<sup>+</sup>)Re(CO)<sub>3</sub>

120 mg (0.35 mmol) ( $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ )Re(CO)<sub>4</sub> und 125 mg (0.25 mmol) meso-Tetraphenylporphyrin (TPP) werden in 30 ml Octan 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die zu Beginn violette Suspension wird zuerst braunrot, anschließend erhält man eine grüne Lösung. Man filtriert heiß ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der resultierende Niederschlag wird zweimal mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Grünes Pulver. Ausbeute: 180 mg (81%).

$\text{C}_{47}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_3\text{Re}$  (883.98): Ber.: C 63.86, H 3.31, N 6.34; Gef.: C 63.46, H 3.54, N 6.10%.

IR (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 3380 \text{ w} (\nu\text{NH}), 2018 \text{ vs}, 1895 \text{ vs br} (\nu\text{CO}), 1598 \text{ w}, 1576 \text{ w} (\nu\text{C=N})$ . – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 1996 \text{ vs}, 1886 \text{ vs, br} (\nu\text{CO})$ . – IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2016 \text{ vs}, 1901 \text{ vs, br} (\nu\text{CO}), 1598 \text{ w} (\nu\text{C=N})$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (399.8 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 9.21\text{--}7.72$  (m, 28 H, TPP), -3.95 (s, 1 H, NH).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Förderung.

## Literatur

- [1] Röntgenstrukturanalyse
- [2] W. Hieber, H. Fuchs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, 248, 262.
- [3] W. Hieber, G. Braun, *Z. Naturforsch.* **1959**, 14b, 132; W. Hieber, G. Braun, W. Beck, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 901.
- [4] H. D. Kaesz, R. B. King, F. G. A. Stone, *Z. Naturforsch.* **1960**, 15b, 682; D. H. Gibson, W.-L. Hsu, D.-S. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 172(2), C7.
- [5] R. B. King, M. Ishaq, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 258.
- [6] B. J. Brisdon, D. A. Edwards, J. W. White, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 113.
- [7] G. Innorta, S. Torroni, A. Foffani, D. Perugini, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 112, 183.
- [8] E. W. Abel, S. Moorhouse, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 360; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1971**, 10(5), 339; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1706.
- [9] A. Oudeman, R. T. Sorensen, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 156, 259; L. A. Leites, V. J. Aleksanyan, T. B. Chenskaya, *NAUK SSSR* **1974**, 215, 634; G. Davidson, D. C. Andrews, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1, 126; I. R. Beattie, J. W. Emsley, J. C. Lindon, M. S. Raymond, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 13, 1264; M. Moll, H. J. Seibold, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 248, 343.
- [10] D. Frigyes, L. Szepes, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 563, 147; M. C. Boehm, R. Gleiter, T. A. Albright, V. Sriyuyongwat, *Mol. Phys.* **1983**, 50, 113; S. D. Worley, D. H. Gibson, W.-L. Hsu, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1327.
- [11] B. J. Brisdon, D. A. Edwards, J. W. White, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 11, 2129; L. S. Stuhl, E. L. Muettterties, *Inorg. Chem.* **1978**, 17(8), 2148; M. Moll, H. J. Seibold, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 248(3), 343.
- [12] M. Moll, H. Behrens, H. J. Seibold, P. Meerbach, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 248, 329.
- [13] G. T. Palmer, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3122.
- [14] a) W. S. Vaughan, H. H. Gu, K. F. McDaniel, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38(11), 1885; b) L. S. Crocker, B. M. Mattson, D. M. Heinekey, *Organometallics* **1990**, 9, 1011.
- [15] R. Krämer, E. Lippmann, K. Noisternig, M. Steimann, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 927.
- [16] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 317.
- [17] A. N. Nesmeyanov, A. Z. Rubezhov, L. A. Leites, S. P. Gubin, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 187; A. N. Nesmeyanov, A. Z. Rubezhov, S. P. Gubin, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 16, 163.
- [18] E. Lippmann, Ch. Robl, H. Berke, H. D. Kaesz, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 933; E. Lippmann, R. Krämer, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 466, 167; K. Sünkel, A. Blum, K. Polborn, E. Lippmann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1227.
- [19] E. Lippmann, T. Kerscher, B. Aechter, C. Robl, W. Beck, D. W. Price, M. Metz, P. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 556, 207.
- [20] K.-S. Gan, T. S. A. Hor in „Ferroenes“ (A. Togni, T. Hayashi, Eds.), VCH Weinheim **1995**.
- [21] W. Hieber, A. Lipp, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2085; Y. L. Shi, Y.-C. Gao, Q.-Z. Shi, D. L. Kershner, F. Basolo, *Organometallics* **1987**, 6, 1528.
- [22] M. Schweiger, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 595, 203 und dort zit. Lit.
- [23] G. Liehr, H. J. Seibold, H. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 248, 351.
- [24] J. C. W. Chien, H. C. Dehm, *Chem. & Ind.* **1961**, 745; G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 157; P. W. Jolly, G. Wilke, „The Organic Chemistry of Nickel“, Vol. 1, Academic Press, New York, **1974**, Ch. 6; H. C. Clark, H. Kurosawa, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1275; H. C. Clark, H. Kurosawa, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 357; S. Numata, R. Okawara, H. Kurosawa, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1737; N. M. Boag, M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, C51; H. C. Volger, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 6, 297; H. C. Volger, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 527; J. Powell, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 780; J. W. Faller, C. C. Chen, M. J. Mattina, A. Jakubowski, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 52, 361; H. L. Clarke, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, 155; L. A. Fedorov, *Russ. Chem. Rev.* **1973**, 42, 678; S. K. Chowdhury, M. Nandi, V. S. Joshi, A. Sarkar, *Organometallics* **1997**, 16, 1806.

- [25] J. R. Bleeeke, P. L. Earl, *Organometallics* **1989**, *8*, 2735.
- [26] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediani, J. A. Ramirez, *Organometallics* **1990**, *9*, 226 und dort zit. Lit.
- [27] C. Bianchini, A. Marchi, L. Marvelli, M. Peruzzini, A. Romerosa, R. Rossi, A. Vacca, *Organometallics* **1995**, *14*, 3203; C. Bianchini, A. Marchi, L. Marvelli, M. Peruzzini, A. Romerosa, R. Rossi, *Organometallics* **1996**, *15*, 3804; D. A. Edwards, J. Marshalsea, *Polyhedron* **1984**, *3*, 353; M. Peruzzini, L. Marvelli, A. Romerosa, R. Rossi, F. Vizza, F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 931; P. Bergamini, F. F. DeBiani, L. Marvelli, N. Mascellani, M. Peruzzini, R. Rossi, P. Zanello, *New J. Chem.* **1999**, 207.
- [28] A. M. Bond, R. Colton, R. W. Gable, M. F. Mackay, J. N. Walter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1181.
- [29] S. K. Mandal, D. M. Ho, M. Orchin, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 53.
- [30] S. K. Mandal, D. M. Ho, M. Orchin, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2055.
- [31] R. N. Dominey, B. Hauser, J. Hubbard, J. Dunham, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4754.
- [32] L. A. Sacksteder, A. P. Zipp, E. A. Brown, J. Streich, J. N. Demas, B. A. DeGraff, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4335.
- [33] L. A. Lucia, R. D. Burton, K. S. Schanze, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *208*, 103.
- [34] Reviews: D. J. Stufkens, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, *13*, 359; D. J. Stufkens, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *104*, 39; A. J. Lees, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 711; K. S. Schanze, D. B. MacQueen, T. A. Perkins, L. A. Cabana, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 63; A. I. Baba, J. R. Shaw, J. A. Simon, R. P. Thummel, R. H. Schmehl, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 43; see also e.g. B. D. Rossenaar, T. van der Graaf, R. van Eldik, C. H. Langford, D. J. Stufkens, A. Vlcek, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2865; B. D. Rossenaar, C. J. Kleverlaan, M. C. E. van de Ven, D. J. Stufkens, A. Vlcek, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 228; J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 952; G. A. Reitz, J. N. Demas, B. A. DeGraff, E. M. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5051; M. W. George, F. P. A. Johnson, J. R. Westwell, P. M. Hodges, J. J. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2977; V. Wing-Wah Yam, K. Kam-Wing Lo, Kung-Kai Cheung, R. Yuen-Chong Kong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1191; E. Schutte, J. B. Helms, S. M. Woessner, J. Bowen, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2618; L. A. Lucia, R. D. Burton, K. S. Schanze, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *208*, 103; P. Spellane, R. J. Watts, A. Vogler, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5633; R. Lopez, A. M. Leiva, F. Zuñaga, B. Loeb, E. Norambuena, K. M. Omberg, J. R. Schoonover, D. Striplin, M. Devenney, Th. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2924; S. Bélanger, M. Gilbertson, D. I. Yoon, Ch. L. Stern, X. Dang, J. T. Hupp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3407; T. Scheiring, W. Kaim, J. Fiedler, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 136; M. Leirer, G. Knör, A. Vogler, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *288*, 150; S.-S. Sun, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4181; S. Berger, A. Klein, W. Kaim, J. Fiedler, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5664; C. J. Kleverlaan, D. J. Stufkens, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 61; J. Granifo, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1061; R. J. Shaver, M. W. Perkovic, D. P. Rillema, C. Woods, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5446; T. Rajendran, B. Manimaran, F.-Y. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, C. M. Wang, K.-L. Lu, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2016.
- [35] W. Hieber, W. Schropp, *Z. Naturforsch.* **1960**, *15 b*, 271; *Z. Naturforsch.* **1959**, *14 b*, 460.
- [36] D. W. H. Rankin, A. Robertson, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *105*, 331.
- [37] K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38 B*, 1466; W. Beck, B. Niemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969; *Angew. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1993.
- [38] G. A. Carriedo, M. L. Rodríguez, S. García-Granda, A. Aguirre, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *178*, 101; S. W. Carr, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1763.
- [39] D. A. Edwards, J. Marshalsea, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, C50.
- [40] K. Issleib, H. P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* **1970**, *312*, 456.
- [41] H. H. Karsch, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1937; H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 783; H. H. Karsch, A. Appelt, G. Hanika, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, Cl; H. H. Karsch, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1992**, *64*, 77; H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 823.
- [42] a) H. H. Karsch, G. Grauvogel, M. Kawecki, P. Bissinger, O. Kumberger, A. Schier, G. Müller, *Organometallics* **1994**, *13*, 610; b) H. H. Karsch, G. Ferazin, P. Bissinger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 505.
- [43] K. Paasch, M. Nieger, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2369 und dort zit. Lit.
- [44] R. Appel, W. Schuhn, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 420.
- [45] M. Tsutsui, C. P. Hrung, D. Ostfeld, T. S. Srivastava, D. L. Cullen, E. F. Meyer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3952.
- [46] a) B. Aechter, Dissertation Universität München, 1998; b) H. Nöth, J. Knizek, unveröffentlicht.
- [47] M. Herberhold, G. Süß, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 710; M. Herberhold, G. Süß, J. Ellermann, H. Gäbelein, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2931; S. B. Copp, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 755; S. B. Copp, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8719; S. B. Copp, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1078; B. Nuber, F. Oberdorfer, M. L. Ziegler, *Acta Crystallogr.* **1981**, *B 37*, 2062; J. Breimair, C. Robl, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 395; A. Egli, K. Hegetschweiler, R. Alberto, U. Abram, R. Schibli, R. Hedinger, V. Gramlich, R. Kissner, P. A. Schubiger, *Organometallics* **1997**, *16*, 1833; S. Mihan, K. Sünkel, W. Beck, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 745.
- [48] W. A. Herrmann, W. A. Wojtczak, G. R. J. Artus, F. E. Kühn, M. R. Mattner, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 465.
- [49] G. Ciani, A. Sironi, A. Albinati, *Gazz. Chim. Ital.* **1979**, *109*, 615; W. A. Herrmann, D. Mihalios, K. Öfele, P. Kiprof, F. Belmedjahed, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1795.
- [50] V. I. Zdanovich, I. A. Lobanova, P. V. Petrovskii, A. S. Batsamov, Y. T. Struchkov, N. E. Kolobova, *Izv. Adad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1987**, 1622.
- [51] Y. K. Yan, H. S. O. Chan, T. S. A. Hor, K.-L. Tan, L. K. Liu, Y.-S. Wen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, *423*; C. Jiang, T. S. A. Hor, Y. K. Yan, W. Henderson,

- C. J. McCaffey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3197.
- [52] V. G. Albano, G. Ciani, M. Freni, P. Romiti, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 259.
- [53] P. M. N. Low, Y. L. Yong, Y. K. Yan, T. S. A. Hor, S. Lam, K. K. Chan, C. Wu, S. C. F. Au-Yeung, Y. Wen, L.-K. Liu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1369.
- [54] W. Beck, K. Stünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405. Vgl. neuerdings: J. Huhmann-Vincent, B. L. Scott, G. J. Ku-  
bas, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 115; *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *294*, 240.
- [55] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter den Registriernummern CCPC 146855 (**16**), 146856 (**8**), 146857 (**20**), 146858 (**4**), 146859 (**14**), 146860 (**19**) angefordert werden.