

## Oligophosphan-Liganden XLII.

# Carbonyl(cyclopentadienyl)rhenium(I)-Komplexe $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub> mit fluktuierender sp<sup>3</sup>- und starrer sp<sup>2</sup>-Koordination des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Rings<sup>1,2</sup>

Lutz Dahlenburg\*, Gabriele Hillmann, Markus Ernst, Matthias Moll, Falk Knoch

Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen, Germany

Eingegangen 1 März 1996; hergesehen 22 April 1996

### Abstract

Combination of the halo rhenium(I) complexes *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>X (L/X = PMe<sub>3</sub>/Br (1), PPh<sub>3</sub>/Cl (2), PCy<sub>3</sub>/Br (3)), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)Br, 4, *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[R<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>]Br (R = Me (5), Ph (6), Cy (7)), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub>]Cl, 8, and *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br, 9 (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub> = *rac,trans*-cyclopentan-1,2-diyl-bis(dicyclohexyl)phosphine), with Ag[O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>] yielded *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (R = Me (10), Ph (11), Cy (12)), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[R<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PR<sub>2</sub>]OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (n = 1: R = Ph (13); n = 2: R = Me (14), Ph (15), Cy (16); n = 3: R = Ph (17)), and *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, 18. Triflates 10, 11, and 14–17 were converted into cyclopentadienyl derivatives containing fluxional sp<sup>3</sup>-bonded C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> rings, *fac*- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 19, *fac*- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>[R<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PR<sub>2</sub>] (n = 2: R = Me (20), Ph (21), Cy (22); n = 3: R = Ph (23)), and *mer,trans*- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 24, when allowed to interact with Na[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] in THF. Treatment of 18 with Na[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] produced *fac*- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] as a mixture of three isomers with the rhenium atom in the allylic position of a fluxional sp<sup>3</sup>-bonded ring (25a) or in the two vinylic sites of an sp<sup>2</sup>-bonded rigid C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> system, where the CH<sub>2</sub> group is either  $\alpha$  or  $\beta$  to the metalated carbon atom (25b, 25c).  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub> and *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>-P,P')(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>-P)]<sup>+</sup> were identified as the only organometallic complexes resulting from interaction of triflates 12 and 13 with Na[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]. The structure of *fac*- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>[Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was determined by single-crystal X-ray diffraction.

### Zusammenfassung

Umsetzung der Komplexe *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>X (L/X = PMe<sub>3</sub>/X (1), PPh<sub>3</sub>/Cl (2), PCy<sub>3</sub>/Br (3)), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)Br, 4, *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[R<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>]Br (R = Me (5), Ph (6), Cy (7)), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub>]Cl, 8, und *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br, 9 (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub> = *rac,trans*-Cyclopentan-1,2-diyl-bis(dicyclohexyl)phosphan), mit Ag[O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>] führte zu *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (R = Me (10), Ph (11), Cy (12)), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[R<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PR<sub>2</sub>]OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (n = 1: R = Ph (13); n = 2: R = Me (14), Ph (15), Cy (16); n = 3: R = Ph (17)), und *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, 18. Die Triflate 10, 11 und 14–17 ergaben bei ihren Reaktionen mit Na[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] in THF Cyclopentadienyl-Derivate mit fluktuierenden sp<sup>3</sup>-gebundenen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringen, *fac*- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 19, *fac*- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>[R<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PR<sub>2</sub>] (n = 2: R = Me (20), Ph (21), Cy (22); n = 3: R = Ph (23)) und *mer,trans*- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 24. Triflat 18 reagierte mit Na[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] zu *fac*- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] als einer Mischung dreier Isomere mit dem Rheniumatom in der Allyl-Stellung eines fluktuierenden sp<sup>3</sup>-gebundenen Rings (25a) oder in den beiden vinylic Positionen eines sp<sup>2</sup>-gebundenen starren C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Systems, in welchem die CH<sub>2</sub>-Gruppe entweder  $\alpha$ - oder  $\beta$ -ständig zum metallierten C-Atom ist (25b, 25c).  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub> und *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>-P,P')(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>-P)]<sup>+</sup> wurden als die einzigen metallorganischen Produkte der Reaktionen von 12 und 13 mit Na[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] identifiziert. *fac*- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>[Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnte durch Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden.

**Keywords:** Cyclopentadienyl; Rhenium; Phosphine; Carbonyl; X-ray diffraction

\* Corresponding author.

<sup>1</sup> Herrn Professor Dr. Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>2</sup> Teil XLII: Lit. [1]. Die Ergebnisse wurden den Dissertationen von G. Hillmann (Erlangen, 1996) und — teilweise — von M. Ernst (Erlangen, 1994) entnommen.

## 1. Einleitung

Auf dem Gebiet der C–H-Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe besitzen Cyclopentadienylrhenium(I)-Verbindungen des allgemeinen Typs  $\eta^5\text{-CpRe}(\text{CO})_{3-n}(\text{PMe}_3)_n$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5; n = 2, 3$ ) ein erhebliches Potential als Vorstufen elektronenreicher carbenoide  $d^6\text{-ML}_5$ -Fragmente  $\eta^5\text{-CpRe}(\text{PMe}_3)_n\text{L}$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PMe}_3$ ), welche vermöge ihrer weitgehend aufgefüllten Koordinationssphäre bei intermolekular verlaufenden Insertionen " $\eta^5\text{-CpRe}(\text{PMe}_3)_n\text{L} + \text{R-H} \rightarrow \eta^5\text{-CpRe}(\text{PMe}_3)_n\text{L}(\text{R})\text{H}$ " eine ausgeprägte Selektivität für primäre Kohlenstoff–Wasserstoff-Bindungen zeigen [2,3]. Geeignete und bekannte Rhenium(I)-Komplexe sind z.B.  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{PMe}_3)_3$  und  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ . Ihre derzeit bekannten Synthesen (Na/Hg-Reduktion von  $\text{ReCl}_3(\text{PMe}_3)_3$  in Gegenwart von Cyclopentadien/ $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit nachfolgender Tieftemperatur-Chromatographie ( $-110^\circ\text{C}$ ) bzw. Langzeit-Photolyse von  $\eta^5\text{-CpRe}(\text{CO})_3$  in  $\text{PMe}_3$  [2,3]) sind jedoch wenig effektiv und nicht ohne weiteres generalisierbar. Überdies wird die Einführung von mehr als einem Phosphan-Liganden in die Koordinationssphäre des Fragments  $\eta^5\text{-CpRe}(\text{CO})_{3-n}$  dadurch präparativ erheblich erschwert, daß die aus  $\eta^5\text{-CpRe}(\text{CO})_3$  und tertiären Phosphanen leicht zugänglichen Dicarboxyl-Derivate  $\eta^5\text{-CpRe}(\text{CO})_2\text{L}$  ( $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2, \text{PPh}_3$ ) [4] gegen weiteren CO/ $\text{PR}_3$ -Austausch so inert sind, daß selbst mit Chelatphosphanen disubstituierte Derivate  $\eta^5\text{-CpRe}(\text{CO})(\text{L} \cap \text{L})$  nicht erhalten werden können [4].

Wir suchten daher nach einer möglichst allgemein gangbaren Folge von Reaktionsschritten, die von bequem zugänglichen Ausgangsverbindungen direkt zu den gewünschten Produkten,  $\eta^5\text{-CpRe}(\text{CO})\text{L}_2$  bzw.  $\eta^5\text{-CpRe}(\text{CO})(\text{L} \cap \text{L})$ , führt oder wenigstens Derivate liefert, die als deren unmittelbaren Vorstufen dienen können. Hier beschreiben wir die Ergebnisse entsprechender Arbeiten, die von den Pentacarbonylhalogeniden  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [5] ausgehen. Von diesen ist bekannt, daß sie mit geeigneten Donor-Liganden Tricarbonyl-Derivate  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{X}$  bilden [6–9]. In diese sollte dann durch Halogenid/Cyclopentadienid-Austausch der Fünfring eingeführt werden, wobei die variable Haptizität des Cyclopentadienyl-Systems substituierte Derivate wie  $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_2$  oder (vor allem bei Gegenwart chelatisierender P-Liganden)  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})(\text{L} \cap \text{L})$  erwarten ließ.

## 2. Ergebnisse

Bei Einwirkung mono- und ditertiärer Phosphane auf die substitutionslabilen Solvate  $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OC}_4\text{H}_8)_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), die bei längerem Erhitzen des jeweiligen Halogenokomplexes  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$  in THF in situ gebildet werden [6], entstanden in glatter Reaktion die er-

warteten Tricarbonyl-, u.z. *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2\text{Br}$ , **1** [7], *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ , **2** [8], *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2\text{Br}$ , **3**, *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)\text{Br}$ , **4** [9], *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2]\text{Br}$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**5**),  $\text{Ph}$  (**6**) [8],  $\text{Cy}$  (**7**)), *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]\text{Cl}$ , **8**, und *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3[\text{C}_5\text{H}_8(\text{PCy}_2)_2]\text{Br}$ , **9** ( $\text{C}_5\text{H}_8(\text{PCy}_2)_2 = \text{rac,trans-Cyclopentane-1,2-diyl-bis(dicyclohexylphosphan)}$ ) [10]. Die faciale Koordination der in Ausbeuten von 60–90% isolierbaren mäßig luftempfindlichen und in THF, Aceton,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sowie  $\text{CHCl}_3$  leicht löslichen, farblosen Komplexe **1–9** folgt eindeutig aus ihren Schwingungsspektren, die um 1890, 1940 und  $2010\text{ cm}^{-1}$  jeweils drei sehr intensive  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen erkennen lassen.

Der Halogenoligand der Verbindungen **1–9** erwies sich bezüglich eines Austauschs gegen Cyclopentadienid als inert; z.B. blieb bei Versuchen, *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3[\text{C}_5\text{H}_8(\text{PCy}_2)_2]\text{Br}$  mit  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$  oder  $\text{Ti}[\text{C}_5\text{H}_5]$  in siedendem Ethylenglykoldimethylether zur Reaktion zu bringen, der Ausgangskomplex unverändert. Für diesen Zweck geeignet waren aber die "Triflat"-Derivate *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**10**),  $\text{Ph}$  (**11**),  $\text{Cy}$  (**12**)), *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2]\text{OSO}_2\text{CF}_3$  ( $n = 1$ :  $\text{R} = \text{Ph}$  (**13**);  $n = 2$ :  $\text{R} = \text{Me}$  (**14**),  $\text{Ph}$  (**15**),  $\text{Cy}$  (**16**);  $n = 3$ :  $\text{R} = \text{Ph}$  (**17**)) und *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3[\text{C}_5\text{H}_8(\text{PCy}_2)_2]\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (**18**), die aus **1–9** durch Umsetzung mit Silbertrifluormethansulfonat in Methylenchlorid erhalten wurden. Ein alternativer Weg zu solchen substitutionslabilen Systemen besteht, wie unlängst von anderer Seite gezeigt wurde [11], in der Acidolyse der Re–Cl-Bindung von *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L} \cap \text{L})\text{Cl}$  durch  $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; allerdings ließen sich die so erhaltenen Produkte, *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L} \cap \text{L})\text{OSO}_2\text{CF}_3$  ( $\text{L} \cap \text{L} = \text{Et}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PEt}_2, (\text{S,S})\text{-CH}_2[\text{CH}(\text{Me})\text{PPh}_2]_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_{-1,2}$ ), nur als Hydrate mit wechselnden Mengen Wasser isolieren [11]. Die faciale Koordinationsgeometrie all dieser Komplexe, die hinsichtlich Farbe, Löslichkeit und Luftempfindlichkeit den entsprechenden Halogeniden sehr ähnlich sind, folgt wiederum aus dem Auftreten dreier annähernd gleich starker  $\nu(\text{CO})$ -Banden in den Infrarotspektren und ergibt sich überdies aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum: dieses läßt z.B. für **15** die CO-Resonanzen als Triplett bei  $\delta = 191.1$  (*cis*- $^2J(\text{P,C}) = 6.4\text{ Hz}$ ) sowie als Dublett von Dubletts bei  $\delta = 192.3$  (*cis*- $^2J(\text{P,C}) = 9.4$ , *trans*- $^2J(\text{P,C}) = 60.0\text{ Hz}$ ) erkennen.

Die Substitution des gegenüber dem Bromo- oder Chloro-Liganden von **1–9** nur vergleichsweise schwach koordinierten  $[\text{F}_3\text{CSO}_3]^-$ -Ions von **10–18** gegen  $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$  gelang durch Umsetzung mit Natriumcyclopentadienid in siedendem THF. Dabei stellte sich heraus, daß die Produktbildung stark von der Natur des koordinierten Phosphans (ein- oder zweizählig), von seinem Raumbedarf (gemessen am jeweiligen Kegelwinkel  $\theta$  [12]) und — bei Gegenwart von Chelatphosphanen in der Koordinationssphäre — auch von deren

Griffwinkel P–M–P bestimmt wird. In keinem Fall wurde aber die Bildung von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)}_3\text{L}_2$ -Derivaten unter begleitender Eliminierung von CO beobachtet.

X =	Cl	Br	OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
L =				
PMe <sub>3</sub>		1	10	19
PPh <sub>3</sub>	2		11	
PCy <sub>3</sub>		3	12	
 L =				
Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>	4		13	
Me <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PMe <sub>2</sub>	5		14	20
Ph <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>	6		15	21
Cy <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PCy <sub>2</sub>	7		16	22
Ph <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> PPh <sub>2</sub>	8		17	23
Cy <sub>2</sub> P 	9		18	

In den Komplexen **14** ( $\theta(\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2) = 107^\circ$ ), **15** ( $\theta(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2) = 125^\circ$ ), **17** ( $\theta(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2) = 127^\circ$ ) und **16** ( $\theta(\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2) = 142^\circ$ ) liegen P-Liganden mit geringer bis mittlerer Raumerfüllung vor. Dies gilt auch für die Bis(trimethylphosphan)-Verbindung **10** ( $\theta(\text{PMe}_3) = 118^\circ$ ). Alle fünf Triflate ergaben mit  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$   $\eta^1$ -Cyclopentadienyl-Produkte, *fac*- $\eta^1$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)}_3(\text{PMe}_3)_2$  (**19**) und *fac*- $\eta^1$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)}_3[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2]$  ( $n = 2$ : R = Me (**20**), Ph (**21**), Cy (**22**);  $n = 3$ : R = Ph (**23**)). Von diesen war bislang nur **19** von Casey et al. auf dem Wege einer sehr langsam ablaufenden reversiblen "ring-slippage"-Addition von Trimethylphosphan an  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)}_3$  erhalten worden [13]. Die faciale Anordnung der Carbonylgruppen und die allylische  $\text{sp}^3$ -Anbindung des Cyclopentadienylringes in **19–23** wurde unter anderem durch eine exemplarische Röntgenstrukturanalyse von *fac*- $\eta^1$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)}_3[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$  (**21**) sichergestellt (Abb. 1). Ebenso wie im Molekül **19** [13] liegt ein planarer Fünfring vor (mittlere Abweichung der C-Atome von der besten LSQ-Ebene: 0.022 Å), der gegen die durch das Zentralmetall sowie die äquatorialen Phosphor- und Carbonyl-C-Atome aufgespannte LSQ-Ebene geneigt ist (Diederwinkel:  $29.7^\circ$ ). Die Bindungslänge Re–C(1), 2.379(6) Å, entspricht im Rahmen der Standardabweichungen dem an **19** zu 2.36(1) Å bestimmten Abstand  $d(\text{Re}-\text{C}_5\text{H}_5)$  [13]; diese Bindungen sind deutlich länger als der Metall–Pentadienyl-Abstand in *fac*- $(\eta^1\text{-cis-C}_5\text{H}_7)\text{Re(CO)}_3(\text{PEt}_3)_2$ , 2.31(1) Å

[14]. In den 270 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **19–23** geben die Ring-Wasserstoffatome Anlaß zu Singulett-Resonanzen, die bei üblichen Probenkopf-Temperaturen an CDCl<sub>3</sub>-Lösungen im Bereich  $5.1 < \delta < 5.9$  als (infolge unvollkommen aufgelöster P,H-Kopplung) leicht verbreiterte Signale zutage traten. Dies entspricht der Gegenwart fluktuierender  $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ -Gruppen, d.h. einer metallotropen Umlagerung der Komplexe, die als Wanderung des jeweiligen  $\text{Re(CO)}_3\text{L}_2$ -Fragments um den Ring herum aufgefaßt werden kann [15]. Die zugehörigen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bestätigen diese dynamische Eigenschaft der Moleküle **19–23**. Man beobachtet hier für die Ring-Kohlenstoffatome jeweils nur ein einzelnes Resonanzsignal bei  $\delta \approx 111$ . Selbst durch Abkühlen von Lösungen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Frigen-Gemischen auf Temperaturen unterhalb  $-110^\circ\text{C}$  gelang es für keine der Verbindungen, ihre innere Struktur dynamik einzufrieren.

Der Methylenbis(diphenylphosphan)-Ligand von *fac*- $\text{Re(CO)}_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (**13**) ist hinsichtlich seines Raumbedarfs gleichfalls nur wenig anspruchsvoll ( $\theta = 121^\circ$ ). An Stelle eines angesichts der obigen Resultate demzufolge wiederum zu erwartenden  $\eta^1$ -Cyclopentadienylprodukts, *fac*- $\eta^1$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)}_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ , erbrachte die Reaktion zwischen **13** und  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$  aber ein nicht getrenntes Gemisch von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)}_3$  mit einem kationischen Re(I)-Derivat. In Analogie zu einer isoelektronischen

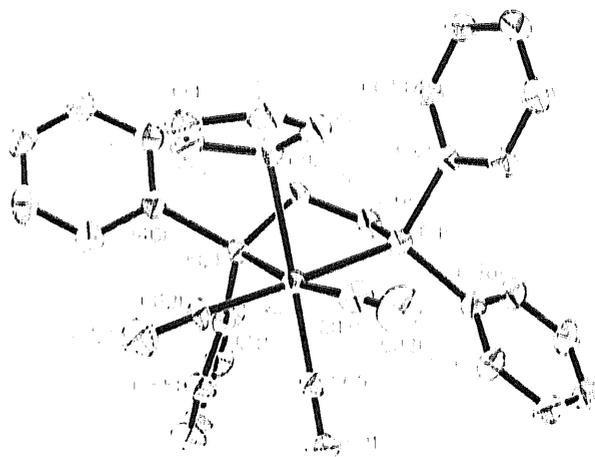
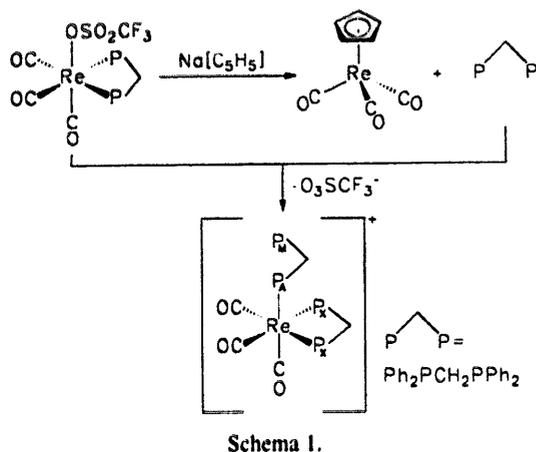


Abb. 1. Strukturmodell von *fac*- $\eta^1$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re(CO)}_3[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$ . Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ): Re–P(1), 2.449(1); Re–P(2), 2.451(1); Re–C(1), 2.379(6); Re–C(11), 1.909(5); Re–C(12), 1.937(5); Re–C(13), 1.948(5); C(1)–C(2), 1.461(8); C(2)–C(3), 1.350(9); C(3)–C(4), 1.426(9); C(4)–C(5), 1.366(9); C(1)–C(5), 1.478(8). P(1)–Re–P(2), 81.27(4); P(1)–Re–C(1), 90.1(1); P(1)–Re–C(11), 90.5(2); P(1)–Re–C(12), 175.6(2); P(1)–Re–C(13), 91.0(2); P(2)–Re–C(1), 85.2(1); P(2)–Re–C(11), 94.5(2); P(2)–Re–C(12), 94.3(2); P(2)–Re–C(13), 170.9(2); C(1)–Re–C(11), 179.3(2); C(1)–Re–C(12), 89.1(2); C(1)–Re–C(13), 90.0(2); C(11)–Re–C(12), 90.2(2); C(11)–Re–C(13), 90.4(2); C(12)–Re–C(13), 93.3(2); Re–C(1)–C(2), 108.6(4); Re–C(1)–C(5), 109.4(4); C(2)–C(1)–C(5), 103.4(5); C(1)–C(2)–C(3), 110.2(6); C(2)–C(3)–C(4), 108.3(6); C(3)–C(4)–C(5), 109.5(6); C(4)–C(5)–C(1), 108.2(5).



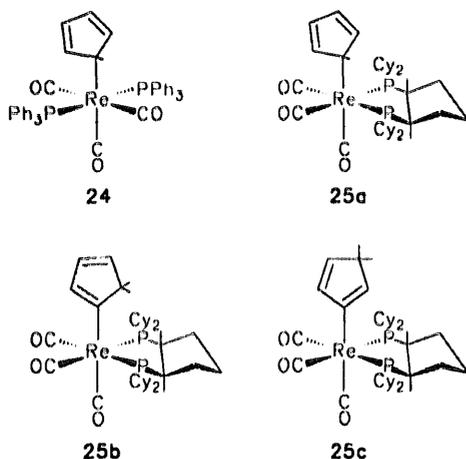
Wolfram(0)-Verbindung, *fac*-W(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>-*P,P'*)(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>-*P*) [16,17], wurde dieses <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch als *fac*-[Re(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>-*P,P'*)(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>-*P*)]<sup>+</sup> mit einem chelatisierenden und einem einzähnig gebundenen *P,P*-Liganden charakterisiert: δ(<sup>1</sup>H) = 2.36 (br d; 2H, P<sub>A</sub>CH<sub>2</sub>P<sub>M</sub>), 6.51, 7.01 (je br t, J(P,H) ≈ 7 Hz; P<sub>X</sub>CH<sub>2</sub>P<sub>X</sub>); δ(<sup>31</sup>P) = -5.5 (dt, J(P<sub>A</sub>,P<sub>M</sub>) = 21.9, J(P<sub>A</sub>,P<sub>X</sub>) = 29.8 Hz; P<sub>A</sub>), -28.8 (d; P<sub>M</sub>), -51.7 (d; P<sub>X</sub>) (jeweils in CDCl<sub>3</sub>; bzgl. "P<sub>A</sub>", "P<sub>M</sub>", "P<sub>X</sub>" s. Schema 1). Bei der Substitution des Triflat-Liganden von **13** durch [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sup>-</sup> weicht das System also auf Reaktionswege aus, welche die Bildung von Produkten, die gleichzeitig das Chelatphosphan und den Cyclopentadienylring enthalten, vermeiden: Der ursprünglich zweizähnig gebundene Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>-Ligand wird beim Eintritt des Fünfrings in die Koordinationssphäre unter Bildung von η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub> freigesetzt und reagiert dann seinerseits mit noch unumgesetztem Triflat-Komplex **13** unter Verdrängung des [F<sub>3</sub>CSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ions zum beobachteten Kation (Schema 1). Ursächlich für diesen Verlauf dürfte der sehr kleine Griffwinkel des Methylenebis(phosphans) sein (P-Re-P = 67.7° in *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>-*P,P'*)(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>-*P*)Br [9]), der zu einer solchen Häufung von Phenylgruppen um das Zentraltelchen führt, daß diese einer zusätzlichen Anbindung eines Cyclopentadienylrestes entgegenwirkt.

Triphenylphosphan ist mit einem Tolman-Winkel von 145° zwar wesentlich voluminöser als Trimethylphosphan (θ = 118°) aber nur geringfügig sperriger als Cy<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PCy<sub>2</sub> (θ = 142°), für dessen Triflat-Derivat **16** bei Einwirkung von Na[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] die Bildung eines facial-oktaedrischen η<sup>1</sup>-Cyclopentadienylprodukts (**22**) noch beobachtet wurde. Diese stärkere räumliche Beanspruchung der Koordinationssphäre durch PPh<sub>3</sub> äußert sich bei der Reaktion des triphenylphosphan-substituierten Derivats **11** mit Na[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] in der Bildung eines nunmehr meridional-oktaedrischen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Komplexes, *mer,trans*-η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**24**), dessen Geometrie z.B. durch das Auftreten einer sehr

schwachen Absorption neben zwei starken Banden im Carbonylbereich des Infrarotspektrums belegt wird; KBr: ν(CO) = 1858sst, 1927sst, 2022schw cm<sup>-1</sup>. Auch für Komplex **24** zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Gegenwart eines nicht starr gebundenen Cyclopentadienylrings an (δ = 4.49 (s) in CDCl<sub>3</sub>). Kegelwinkel um 145° repräsentieren offenbar die größtmögliche Raumerfüllung durch Phosphan-Liganden, bei denen η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Komplexe gerade noch stabil sind. Dies folgt einerseits aus dem bei **24** zu beobachtenden Wechsel von der facialen Koordinationsgeometrie zur offeneren *trans*-meridionalen Anordnung von CO- und PR<sub>3</sub>-Gruppen und andererseits daraus, daß bei der zu **24** führenden Reaktion neben der Triflat-Substitution am intakten Re(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Rumpf weitere Wege beschritten werden, die Phosphan-Dissoziationen bzw. Umverteilungen von CO- und PPh<sub>3</sub>-Liganden beinhalten: Als Begleitprodukte von **24** wurden nämlich wiederum η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub> und daneben auch freies Triphenylphosphan sowie *cis,mer*-HRe(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [**18**] nachgewiesen. Aufgrund dieser Beobachtungen war für die Reaktion von *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> mit Natriumcyclopentadienid nicht mehr mit der Bildung eines η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Derivats zu rechnen, da Tricyclohexylphosphan (θ = 170°) den bei weitem sperrigsten der in dieser Arbeit verwendeten P-Liganden darstellt. Tatsächlich waren nur η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub> und unkoordiniertes PCy<sub>3</sub> als Produkte nachzuweisen.

Der Kegelwinkel von Cyclopentan-1,2-diyl-bis(dicyclohexylphosphan), C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, ist nicht genau bekannt. Er dürfte in jedem Fall merklich größer sein als der von Ethan-1,2-diyl-bis(dicyclohexylphosphan) (θ = 142°), ohne dabei aber den Wert von 170° zu erreichen, der für Tricyclohexylphosphan bestimmt wurde [12]. Dieser Raumbedarf des C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Liganden führt dazu, daß das bei Einwirkung von Na[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] auf *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (**18**) gebildete Produkt die den Komplexen **19–23** entsprechende Verbindung *fac*-η<sup>1</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] zwar nur mehr in untergeordneten Anteilen enthält (s.u.), das völlig phosphanfreie Tricarbonyl η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub> aber noch nicht aufweist. Der mit etwa 50% Ausbeute isolierte farblose Feststoff gehorchte der elementaranalytischen Zusammensetzung C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; aufgrund der ν(CO)-Daten (in KBr: 1861sst, 1914sst, 1996sst cm<sup>-1</sup>) war den drei Carbonylgruppen wie bei **19–23** eine faciale Anordnung zuzuweisen. Das Produkt wurde durch zweidimensionale H,H- und H,C-korrelierte NMR-Spektroskopie als 10:30:60-Gemisch dreier Isomere mit fluktuierender allylischer Cyclopenta-2,4-dien-1-yl-Koordination (**25a**) und starrer vinylischer Cyclopenta-1,3-dien-1-yl- bzw. Cyclopenta-1,3-dien-2-yl-Bindung (**25b** und **25c**) identifiziert. **25a** (Anteil im Isomerengemisch ca. 10%) wird in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> durch ein <sup>1</sup>H-NMR-Singulett bei δ = 6.57 repräsentiert; das

zugehörige  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal liegt bei  $\delta = 1:1.4$  (Spektrengruppe "I"). Die  $\text{sp}^2$ -gebundenen Fünfringe der Isomere **25b** und **25c** ließen in ihren zweidimensionalen NMR-Spektren Korrelationspeaks zwischen folgenden  $^1\text{H}/^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Signalen erkennen:  $\delta(^1\text{H})/\delta(^1\text{H}) = 3.73$  (br s;  $\text{CH}_2$ )/6.32 (br s,  $\text{CH}=\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 3.73/6.68 ("d",  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 3.73/6.77 ("d",  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 6.32/6.68, 6.32/6.77, 6.68/6.77;  $\delta(^1\text{H})/\delta(^{13}\text{C}) = 3.73/60.8$  ( $\text{CH}_2$ ), 6.32/140.3 ( $\text{CH}=\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 6.68/133.7 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 6.77/135.2 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ),  $-/155.5$  (t,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 11$  Hz;  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ) (Spektrengruppe "II"; relative Intensität der  $^1\text{H}$ -Resonanzen 30%).  $\delta(^1\text{H})/\delta(^1\text{H}) = 3.00$  (br s;  $\text{CH}_2$ )/6.25 (br s,  $\text{CH}=\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 3.00/6.49 (d,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 3.00/7.32 (d,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 6.25/6.49, 6.25/7.32, 6.49/7.32;  $\delta(^1\text{H})/\delta(^{13}\text{C}) = 3.00/44.2$  ( $\text{CH}_2$ ), 6.25/141.0 ( $\text{CH}=\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 6.49/128.9 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.32/151.6 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ),  $-/147.0$  (t,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 11$  Hz;  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ) (Spektrengruppe "III"; relative Intensität der  $^1\text{H}$ -Resonanzen 60%). Wegen der alle Protonen des Fünfrings wechselseitig erfassenden H,H-Korrelationen, die ihre Ursache in den vom Betrag her vergleichbaren H,H-Kopplungskonstanten  $J(\text{H}^{(m)},\text{H}^{(n)})$  ( $m = 1, 2; n = 3-5$ ) des Cyclopenta-1,3-dien-Systems hat [19], war es nicht möglich, auf dieser Basis die Signalgruppen "II" und "III" einem der beiden Vinyl-Isomere **25b** und **25c** zweifelsfrei zuzuordnen. Auffällig ist aber, daß bei "II" die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der  $-\text{CH}=\text{CH}$ -Einheit ( $\delta = 133.7$  und  $135.2$ ) gegenüber denen des Cyclopenta-1,3-diens selbst ( $\delta = 132.2$  und  $132.8$ ) nur geringfügig verschoben sind, während das dem an Re gebundenen *ipso*-Kohlenstoffatom benachbarte  $-\text{CH}=\text{CH}$ -Fragment mit  $\delta = 140.3$  eine deutliche Verschiebung zu tieferem Feld erfährt. In der Spektrengruppe "III" ist neben diesem olefinischen C-Atom ( $\delta = 141.0$ ) auch einer der beiden  $-\text{CH}=\text{CH}-^{13}\text{C}$ -Kerne ( $\delta = 128.9$  und  $151.6$ ) deutlich entschirmt. Wir ordnen daher die  $^{13}\text{C}$ - und die zugehörigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren "III" dem Cyclopenta-1,3-dien-2-yl-Isomer **25c** zu, die Spektren "II" dementsprechend der Cyclopenta-1,3-dien-1-yl-Form **25b**.



Für das Entstehen des Isomerengemischs erscheint folgender Weg plausibel: Das den sterisch nicht gehinderten Verbindungen **19–23** entsprechende  $\text{sp}^3$ - $\eta^1$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ -Derivat **25a** dürfte durch die gleichzeitige Anwesenheit von Cyclopentadienyl- und Cyclohexylresten auf ein und derselben Seite der äquatorialen Koordinationsebene ähnlich überfrachtet sein wie das (nicht isolierte) *fac*-Isomer von  $\eta^1$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  (**24**). Die bei diesem Bis(triphenylphosphan)-Komplex noch mögliche Stabilisierung durch *fac*- $\rightarrow$ -*mer*-Isomerisierung ist bei **25a** wegen des Chelatcharakters des Bis(phosphan)-Liganden ausgeschlossen. Die Verbindung weicht statt dessen durch zwei sequentielle nichtenartete 1,2-H-Verschiebungen in die vinylischen Strukturen **25b** und **25c** aus, in denen der Fünfring eine sterisch günstigere senkrechte Annordnung zur Ebene " $(\text{OC})_2\text{ReP}_2$ " einnehmen kann, da wegen der Umhybridisierung des metallgebundenen C-Atoms von  $\text{sp}^3$  in **25a** nach  $\text{sp}^2$  in **25b,c** der Zwang entfällt, die Ringebene aus dieser Orientierung heraus gegen die äquatorialen Liganden zu verkippen. Allyl  $\rightarrow$  Vinyl-Isomerisierungen von Cyclopentadienyl-Verbindungen durch nichtenartete 1,2-H-Verschiebungen sind für  $\text{C}_5\text{H}_5\text{ER}_n$ -Derivate, in denen E ein Hauptgruppenelement symbolisiert, gut belegt [20]. Für Übergangsmetallkomplexe beschrieben Anderson et al. zwei Platinsysteme,  $\eta^5$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{PtC}_6\text{H}_4(\text{N}=\text{NPh}-2)$  [21] und  $[\eta^5$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)]^+$  [22], bei denen sich eine Umgruppierung des ursprünglich  $\pi$ -gebundenen Rings in zunächst ein allylisches  $\eta^1$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ -System und dann in die zwei isomeren vinylischen Strukturen durch Zugabe von Triethylphosphan induzieren ließ.

### 3. Schlussfolgerung

Substitutionsreaktionen zwischen Tricarbonylbis(phosphan)rhenium(I)-Triflatkomplexen *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$  und  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$  führen ohne gleichzeitige Eliminierung von CO zu Cyclopentadienyl-Derivaten *fac*- $\eta^1$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}_2$ , wenn der Raumbedarf der jeweiligen mono- oder ditertiären Phosphane L in der Koordinationssphäre - gemessen am Tolman'schen Kegelwinkel  $\theta$  oder am Chelatgriffwinkel  $\text{P}-\text{Re}-\text{P}$  - gering oder allenfalls mäßig ist:  $118 < \theta < 142^\circ$ , Griffwinkel wie für  $\text{C}_2$ - oder  $\text{C}_3$ -verknüpfte Liganden; d.h.  $\text{L} = \text{PMe}_3$  oder  $\frac{1}{2}\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$  mit  $n = 2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Cy}$ ) und  $n = 3$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ). Sterisch anspruchsvollere P-Liganden destabilisieren diese facial-oktaedrischen  $\text{sp}^3$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}$ -Systeme, die dann auf einen der drei folgenden Wege ausweichen: (i) *fac*- $\rightarrow$ -*mer*-Isomerisierung ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ ), (ii) Phosphan-Dissoziation ( $\text{L} = \text{PCy}_3$ ,  $\frac{1}{2}\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ) oder (iii) Umlagerung des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Rings aus der fluktuierenden Allyl-Bindung in die starre Vinyl-Koordination ( $\text{L} = \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_8(\text{PCy}_2)_2$ ). In zukünftigen Arbeiten soll versucht werden, durch photochemi-

sche oder aminoxid-induzierte Decarbonylierung der Chelatkomplexe **20–23** einen Haptizitätswechsel des Cyclopentadienylliganden von  $\eta^1$  nach  $\eta^5$  bei gleichzeitiger Bildung von  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)(L ∩ L) herbeizuführen.

#### 4. Experimenteller Teil

##### 4.1. Arbeitstechnik und apparatives Instrumentarium

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre in getrockneten, N<sub>2</sub>-gesättigten Lösemitteln durchgeführt. IR-Spektren: Mattson Polaris™. NMR-Spektren: Jeol FT-JNM-GX 270 und Jeol FT-JNM-EX 270 (270 MHz bei <sup>1</sup>H, 67.7 MHz bei <sup>13</sup>C, 109.4 MHz bei <sup>31</sup>P); <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Verschiebungen relativ zu einem internen TMS-Standard; Referenzierung der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren gegen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern; Verschiebungen zu tiefem Feld mit positivem Vorzeichen. Röntgenstrukturanalyse auf einem Vierkreisdiffraktometer des Fabrikats Siemens P4.

##### 4.2. Ausgangsverbindungen

Zur Verfügung standen: Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> (ABCR, Karlsruhe), Ag[O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>] (Aldrich-Chemie, Steinheim) sowie PPh<sub>3</sub> und Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> (Strem Chemicals, Kehl). Die Synthesen von Re(CO)<sub>5</sub>X (X = Cl, Br) [5], PMe<sub>3</sub> [23], PCy<sub>3</sub> [24], Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> [25], Me<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub> [26,27], Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> [25], Cy<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PCy<sub>2</sub> [26,27], C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [10] und Na[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] [28] erfolgten nach den zitierten, z.T. modifizierten Literaturvorschriften.

##### 4.3. Komplexsynthesen

4.3.1. *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br (1), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl (2), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br (3), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br (4), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[Me<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>]Br (5), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]Br (6), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[Cy<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PCy<sub>2</sub>]Br (7), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]Cl (8) und *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Br (9)

Folgende allgemeine Vorschrift wurde angewandt: Eine Lösung von 5 mmol Re(CO)<sub>5</sub>X in 200 ml THF wurde bis zur vollständigen Umsetzung zu Re(CO)<sub>3</sub>(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>X (ca. 24 h, IR-Kontrolle [6]) unter Rückfluß erhitzt. Das benötigte Phosphan wurde in einem Überschuß von ca. 10% zugegeben und die Mischung 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen auf 40–50 ml wurde das Produkt durch Zugabe von Pentan als farbloser Niederschlag gefällt, der mit 2 × 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

1: Ausb.: 88%. Anal. Gef.: C, 21.50; H, 3.71. C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>BrO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Re (502.30) ber.: C, 21.51; H, 3.61%. IR

(KBr):  $\nu(\text{CO}) = \{1879, 1890\}$  sst, 1939 sst, 2022 sst cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.68$  (A<sub>9</sub>XX'A<sub>9</sub>-"d" (aufgefüllt),  $N = 7.52$  Hz; CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -45.6$  (s). 2: Ausb.: 98%. Anal. Gef.: C, 56.48; H, 3.24. C<sub>39</sub>H<sub>30</sub>ClO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Re (830.27) ber.: C, 56.42; H, 3.64%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1894$  sst, 1944 sst, 2027 sst cm<sup>-1</sup>. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.0$  (s). 3: Ausb.: 67%. Anal. Gef.: C, 51.21; H, 7.89. C<sub>39</sub>H<sub>66</sub>BrO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Re (911.02) ber.: C, 51.42; H, 7.30%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1881$  sst, 1923 sst, 2018 sst cm<sup>-1</sup>. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -1.22$  (s). 4: Ausb.: 74%. Anal. Gef.: C, 46.26; H, 3.14. C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>BrO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Re (734.54) ber.: C, 45.79; H, 3.02%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1910$  sst, 1937 sst, 2025 sst cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.79$  (dt, <sup>2</sup>J(H,H) = 14.52, <sup>2</sup>J(P,H) = 11.06 Hz; 1 H, CH<sub>2</sub>), 5.45 (dt, <sup>2</sup>J(P,H) = 8.99 Hz; 1 H, CH<sub>2</sub>), 7.45, 7.44, 7.63 (je m; 20 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -38.8$  (s). 5: Ausb.: 84%. Anal. Gef.: C, 21.52; H, 2.92. C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>BrO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Re (500.28) ber.: C, 21.61; H, 3.22%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1873$  sst, 1929 sst, 2016 sst cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.72$  (d, <sup>2</sup>J(P,H) = 8.68 Hz; 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.76 (d, <sup>2</sup>J(P,H) = 9.60 Hz; 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.02 (m; 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 5.2$  (s). 6: Ausb.: 76%. Anal. Gef.: C, 48.31; H, 3.87. C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>BrO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Re · C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (820.68) ber.: C, 48.30; H, 3.93%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1906$  sst, 1939 sst, 2022 sst cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.85$  (m; 4 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 2.62, 3.03 (je m; je 2 H, Phosphan-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.75 (m; THF-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 7.38, 7.51, 7.61 (je m; 20 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 27.3$  (s). 7: Ausb.: 67%. Anal. Gef.: C, 46.08; H, 7.26. C<sub>20</sub>H<sub>48</sub>BrO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Re (772.76) ber.: C, 45.97; H, 7.28%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1896$  sst, 1941 sst, 2020 sst cm<sup>-1</sup>. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 33.1$  (s). 8: Ausb.: 79%. Anal. Gef.: C, 50.12; H, 3.38. C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>ClO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Re (718.14) ber.: C, 50.12; H, 3.38%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1896$  sst, 1948 sst, 2029 sst cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.63$ , 2.31, 3.23 (je m; je 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 7.40, 7.60 (je m; 20 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -11.9$  (s). 9: Ausb.: 62%. Anal. Gef.: C, 47.91; H, 6.34. C<sub>12</sub>H<sub>52</sub>BrO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Re (812.83) ber.: C, 47.29; H, 6.45%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1885$  sst, 1931 sst, 2016 sst cm<sup>-1</sup>. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.3$ , 14.3 (je d, J(P,P) = 18.2 Hz).

4.3.2. *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (10), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (11), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (12), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (13), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[Me<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PMe<sub>2</sub>]OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (14), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (15), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[Cy<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PCy<sub>2</sub>]OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (16), *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (17) und *fac*-Re(CO)<sub>3</sub>[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (18)

Bei dem für die Darstellung aller Triflat-Derivate **10–18** herangezogenen Verfahren wurden 2 mmol des

jeweils benötigten Komplexes 1–9 mit einem 50%igen Überschuß von  $\text{Ag}[\text{O}_3\text{SCF}_3]$  in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4 h bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Licht gerührt. Anschließend wurde drucklos über Celite filtriert, um das gebildete Silberbromid abzutrennen. Die Filtrate wurden auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und dann mit 60 ml Pentan versetzt. Die dabei ausfallenden Rohprodukte wurden erneut in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und die Lösungen nochmals über Celite–Seesand filtriert. Aus den nunmehr auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens reduzierten Filtraten ließen sich die farblosen Verbindungen 10–18 durch Zugabe von Diethylether oder Pentan fällen.

**10:** Ausb.: 71%. Anal. Gef.: C, 20.98; H, 3.21; S, 5.70.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{ReS}$  (571.46) ber.: C, 21.02; H, 3.17; S, 5.61%. IR (KBr):  $\nu(\text{SO}_3) = 1013\text{st}, 1200\text{sst}, 1323\text{st}; \nu(\text{CO}) = 1915\text{sst}, 1925\text{sst}, 2035\text{sst cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.67$  ( $\text{A}_9\text{XX}'\text{A}'_9\text{-}''\text{d}''$  (aufgefüllt),  $N = 8.36\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -31.4$  (s). **11:** Ausb.: 57%. Anal. Gef.: C, 50.81; H, 3.13; S, 3.36.  $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{F}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{ReS}$  (943.89) ber.: C, 50.90; H, 3.20; S, 3.40%. IR (KBr):  $\nu(\text{SO}_3) = 1003\text{st}, 1198\text{sst}, 1341\text{st}; \nu(\text{CO}) = 1910\text{sst}, 1954\text{sst}, 2039\text{sst cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.2$  (s). **12:** Ausb.: 43%. IR (KBr):  $\nu(\text{SO}_3) = 1020\text{st}, 1196\text{sst}, 1325\text{st}; \nu(\text{CO}) = 1888\text{sst}, 1927\text{sst}, 2035\text{sst cm}^{-1}$ . **13:** Ausb.: 84%. Anal. Gef.: C, 43.56; H, 2.64; S, 3.91.  $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{ReS}$  (803.70) ber.: C, 43.34; H, 2.75; S, 3.99%. IR (KBr):  $\nu(\text{SO}_3) = 1001\text{st}, 1202\text{sst}, 1325\text{st}; \nu(\text{CO}) = 1925\text{sst}, 1960\text{sst}, 2041\text{sst cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.84$  (dt,  $^2J(\text{H,H}) = 15.65$ ,  $^2J(\text{P,H}) = 10.44\text{ Hz}$ ; 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.08 (dt,  $^2J(\text{P,H}) = 10.00\text{ Hz}$ ; 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.44, 7.53 (je m; 20 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -30.2$  (s). **14:** Ausb.: 94%. Anal. Gef.: C, 21.18; H, 2.83; S, 5.61.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{ReS}$  (569.44) ber.: C, 21.09; H, 2.83; S, 5.63%. IR (KBr):  $\nu(\text{SO}_3) = 1005\text{st}, 1194\text{sst}, 1327\text{st}; \nu(\text{CO}) = \{1892, 1904\}\text{sst}, 1939\text{sst}, 2031\text{sst cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.61$  (d,  $^2J(\text{P,H}) = 9.52\text{ Hz}$ ; 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.77 (d,  $^2J(\text{P,H}) = 8.99\text{ Hz}$ ; 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.94 (m; 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.9$  (s). **15:** Ausb.: 80%. Anal. Gef.: C, 43.84; H, 2.90; S, 3.93.  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{ReS}$  (817.73) ber.: C, 44.06; H, 2.96; S, 3.92%. IR (KBr):  $\nu(\text{SO}_3) = 1003\text{st}, 1202\text{sst}, 1317\text{st}; \nu(\text{CO}) = 1917\text{sst}, 1958\text{sst}, 2035\text{sst cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.80$ , (m; 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 7.45, 8.03 (je m; 20 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.7$  ( $\text{AXX}'\text{-m}$ ;  $N = 43.3\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 118.4 (q,  $^1J(\text{F,C}) = 318.8\text{ Hz}$ ;  $\text{CF}_3$ ), 130.0–133.0 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 191.1 (t,  $\text{cis-}^2J(\text{P,C}) = 6.4\text{ Hz}$ ; 1 CO), 192.3 (dd,  $\text{cis-}^2J(\text{P,C}) = 9.6$ ,  $\text{trans-}^2J(\text{P,C}) = 60.0\text{ Hz}$ ; 2 CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 37.0$  (s). **16:** Ausb.: 78%. Anal. Gef.: C, 42.42; H, 5.87; S, 3.79.  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{F}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{ReS}$  (841.92) ber.: C, 42.80; H, 5.75; S, 3.81%. IR (KBr):  $\nu(\text{SO}_3) = 1009\text{st}, 1198\text{sst}, 1323\text{st}; \nu(\text{CO}) = 1908\text{sst}, 1962\text{sst}, 2033\text{sst cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 45.3$  (s). **17:** Ausb.: 88%. Anal. Gef.: C, 44.62; H, 3.18; S, 3.93.

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{F}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{ReS}$  (831.76) ber.: C, 44.77; H, 3.15; S, 3.86%. IR (KBr):  $\nu(\text{SO}_3) = 1005\text{st}, 1204\text{sst}, 1329\text{st}; \nu(\text{CO}) = 1915\text{sst}, 1964\text{sst}, 2043\text{sst cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.65\text{--}2.85$  (m; 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 7.40, (m; 20 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.8$  (s). **18:** Ausb.: 94%. Anal. Gef.: C, 45.29; H, 6.05; S, 3.33.  $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{F}_3\text{O}_3\text{P}_2\text{ReS}$  (881.99) ber.: C, 44.94; H, 5.94; S, 3.63%. IR (KBr):  $\nu(\text{SO}_3) = 1003\text{st}, 1196\text{sst}, 1323\text{st}; \nu(\text{CO}) = 1910\text{sst}, 1950\text{sst}, 2031\text{sst cm}^{-1}$ .  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.9, 21.9$  (je d,  $J(\text{P,P}) = 18.8\text{ Hz}$ ).

**4.3.3. *fac-η*<sup>1</sup>- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PMe}_2)_2$  (19), *fac-η*<sup>1</sup>- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3[\text{Me}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2]$  (20), *fac-η*<sup>1</sup>- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$  (21), *fac-η*<sup>1</sup>- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3[\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}_2]$  (22) und *fac-η*<sup>1</sup>- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2]$  (23)**

Lösungen von 1 mmol der Triflat-Verbindungen 10 bzw. 14–17 in 50 ml THF wurden mit überschüssigem  $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5]$  (2–3 mmol) 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde mit  $3 \times 30\text{ ml}$  Toluol extrahiert und über Seesand filtriert. Die klaren Filtrate wurden zur Trockne eingengt und die verbliebenen Rückstände in wenig Methylenchlorid gelöst. Durch Verdünnen mit Pentan (19, 20) oder Methanol (21–23) ließen sich die Cyclopentadienyl-derivate als farblose bis blaßgelbe Niederschläge isolieren. **19:** Ausb.: 53%. Anal. Gef.: C, 33.98; H, 5.28.  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}_2\text{Re}$  (487.49) ber.: C, 34.49; H, 4.79%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = \{1873, 1885\}\text{sst}, 1923\text{sst}, 2004\text{sst cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.69$  ( $\text{A}_9\text{XX}'\text{A}'_9\text{-}''\text{d}''$  (aufgefüllt),  $N = 6.96\text{ Hz}$ ; 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.90 (s; 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -39.3$  (s). **20:** Ausb.: 46%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1877\text{sst}, 1917\text{sst}, 1988\text{sst cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.71$  (d,  $^2J(\text{P,H}) = 8.70\text{ Hz}$ ; 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.77 (d,  $^2J(\text{P,H}) = 8.70\text{ Hz}$ ; 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.92 (m; 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 5.82 (s; 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.6$  (s). **21:** Ausb.: 53%. Anal. Gef.: C, 55.24; H, 3.83.  $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{P}_2\text{Re}$  (733.76) ber.: C, 55.66; H, 3.98%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1887\text{sst}, 1935\text{sst}, 2008\text{sst cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.79, 3.18$  (je m; je 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 5.12 (s; 5 H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 7.45, 7.70 (je m; 20 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.9$  ( $\text{AXX}'\text{-m}$ ,  $N = 42.8\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 111.0 (s;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 130.2–134.1 (m;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 191.2 (br s; 1 CO), 194.5 (br d,  $\text{trans-}^2J(\text{P,C}) = 59\text{ Hz}$ ; 2 CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.0$  (s). **22:** Ausb.: 52%. Anal. Gef.: C, 53.32; H, 7.10.  $\text{C}_{34}\text{H}_{53}\text{O}_3\text{P}_2\text{Re}$  (757.95) ber.: C, 53.88; H, 7.05%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1888\text{sst}, 1923\text{sst}, 2006\text{sst cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05\text{--}2.50$  (m; 48 H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$  und  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 5.90 (s;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.8$  ( $\text{AXX}'\text{-m}$ ,  $N = 37.6\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 26.6–40.5 (m;  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 111.0 (s;  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 192.7 (br s; 1 CO), 195.9 (br d;  $\text{trans-}^2J(\text{P,C}) = 59\text{ Hz}$ ; 2 CO).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.5$  (s). **23:** Ausb.: 52%. Anal. Gef.: C, 55.89; H, 3.73.  $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P}_2\text{Re}$  (747.78) ber.: C, 56.22; H, 4.18%. IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1885\text{sst},$

1942sst, 2016sst cm<sup>-1</sup>; (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu(\text{CO}) = 1887\text{sst}$ , 1946sst, 2020sst cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.17$ , 2.63, 2.80 (je m; je 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.75 (s; 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.45 (m; 20 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -15.3$  (s).

#### 4.3.4. *mer,trans*- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (24)

Die Verbindung wurde im Gemisch mit *cis,mer*-Re(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H [17] aus Reaktionsmischungen von

Tabelle 1

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ; berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors) für *fac*- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>[Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Re	4518(1)	1875(1)	816(1)	20(1)
P(1)	2168(2)	2047(1)	262(1)	20(1)
P(2)	2807(2)	2131(1)	1623(1)	22(1)
C(11)	4212(6)	787(3)	829(2)	24(1)
O(11)	4118(5)	120(2)	825(2)	36(1)
C(12)	6290(6)	1761(3)	1308(2)	30(1)
O(12)	7360(6)	1653(3)	1594(2)	51(1)
C(13)	5670(6)	1782(3)	104(2)	28(1)
O(13)	6316(5)	1697(3)	-325(2)	48(1)
C(1)	4913(6)	3230(3)	812(2)	30(1)
C(2)	5638(7)	3443(4)	269(3)	36(1)
C(3)	7077(8)	3669(4)	370(3)	40(2)
C(4)	7340(7)	3665(3)	981(3)	39(2)
C(5)	6058(7)	3433(3)	1257(3)	33(1)
C(6)	606(6)	2188(3)	767(2)	25(1)
C(7)	1131(6)	2615(3)	1310(2)	24(1)
C(20)	2105(6)	2879(3)	-221(2)	22(1)
C(21)	2778(7)	2814(3)	-767(2)	29(1)
C(22)	2869(8)	3461(4)	-1122(3)	37(1)
C(23)	2322(8)	4164(4)	-943(3)	39(1)
C(24)	1642(8)	4224(3)	-405(3)	36(1)
C(25)	1518(7)	3586(3)	-47(2)	29(1)
C(30)	1492(6)	1270(3)	-208(2)	24(1)
C(31)	-43(7)	1233(3)	-352(3)	33(1)
C(32)	-579(7)	670(4)	-728(3)	38(1)
C(33)	418(8)	138(3)	-958(3)	38(2)
C(34)	1934(8)	169(4)	-815(3)	38(1)
C(35)	2476(7)	733(3)	-438(2)	32(1)
C(40)	3393(6)	2757(3)	2224(2)	24(1)
C(41)	4538(7)	2502(4)	2597(3)	34(1)
C(42)	5008(7)	2954(4)	3057(3)	42(2)
C(43)	4341(8)	3647(4)	3161(3)	42(2)
C(44)	3240(9)	3908(4)	2799(3)	45(2)
C(45)	2733(8)	3467(4)	2330(3)	36(1)
C(50)	2055(6)	1295(3)	2010(2)	25(1)
C(51)	588(7)	1276(3)	2221(2)	31(1)
C(52)	62(7)	659(4)	2536(3)	38(1)
C(53)	1005(8)	38(4)	2638(3)	41(2)
C(54)	2461(8)	40(4)	2426(3)	42(2)
C(55)	2995(7)	663(4)	2120(3)	33(1)
Cl(1)	1741(2)	4956(1)	1080(1)	54(1)
Cl(2)	4157(3)	5514(2)	1817(1)	73(1)
Cl(3)	1178(3)	8055(1)	2271(1)	73(1)
Cl(4)	1231(3)	7110(1)	1233(1)	71(1)
Cl(8)	3691(9)	5225(4)	1121(3)	47(2)
Cl(9)	95(10)	7689(5)	1690(3)	56(2)

11 mit Na[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] isoliert (Größe und Aufarbeitung der Ansätze wie vorstehend für 21–23 beschrieben). IR (KBr):  $\nu(\text{CO}) = 1858\text{sst}$ , 1927sst, 2022schw cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.94$  (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 29.1$  (s). In den Mutterlaugen wurden unkoordiniertes PPh<sub>3</sub> ( $\delta(^{31}\text{P}) = -6.6$ , in CDCl<sub>3</sub>) sowie  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub> ( $\delta(^1\text{H}) = 5.38$ , in CDCl<sub>3</sub>) nachgewiesen.

#### 4.3.5. *fac*- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>[C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(PCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (10:30:60-Gemisch der Isomere 25a, 25b und 25c)

Ansatz und Aufarbeitung erfolgten wie unter Sektion 4.3.3 für 19 und 20 beschrieben. Ausb.: 63%. Anal. Gef.: C, 55.55; H, 7.30. C<sub>37</sub>H<sub>57</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Re (798.01) ber.: C, 55.69; H, 7.20%. IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten: s. unter Sektion 2. <sup>31</sup>P-NMR; 25a (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 5.0$  (br d), ca. 12 (überlagert von 25b); (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.7$ , 11.8 (je d,  $J(\text{P,P}) = 19.7$  Hz). 25b (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 12.2$ , 18.9 (je d,  $J(\text{P,P}) = 18.7$  Hz). 25c (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 12.7$ , 19.7 (je d,  $J(\text{P,P}) = 18.7$  Hz).

#### 4.4. Röntgenstrukturanalyse von *fac*- $\eta^1$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>[Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>] (21)

Einkristalle der Zusammensetzung C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Re(CO)<sub>3</sub>[Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>]·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Methanol; Kristallgröße ca. 0.70 × 0.60 × 0.40 mm<sup>3</sup>;  $T = 170 \pm 2$  K; Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  \AA);  $M_r = 903.56$  (C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Re·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); monoklin  $P2_1/c$ ;  $a = 8.847(1)$ ,  $b = 17.364(3)$ ,  $c = 23.079(3)$  \AA,  $\beta = 90.54(1)^\circ$ ,  $V = 3545.2(9)$  \AA<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.693$  g cm<sup>-3</sup>;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 3.86$  mm<sup>-1</sup>.  $\omega$ -scan ( $40 < 2\theta < 54^\circ$ ;  $-11 \leq h \leq 2$ ,  $-2 \leq k \leq 22$ ,  $-29 \leq l \leq 29$ ); 7794 unabhängige Reflexe. Lösung durch Direktmethoden (Siemens SHELXTL PLUS), Verfeinerung nach Vollmatrix-LSQ-Verfahren mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nicht-H-Atome; H-Atome aus der  $\Delta F$ -Synthese mit gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor; Gütefaktoren  $wR_F = 0.094$  ( $R = 0.051$ ) für alle 7794 Daten,  $R = 0.038$  für 5729  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ; minimierte Funktion  $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$  mit  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + [0.0536(F_o^2 + 2F_c^2)/3]^2]$  (SHELXL 93) [29]. Ergebnisse in Tabelle 1 und Abb. 1. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404949, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### Dank

Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

**Literaturverzeichnis**

- [1] L. Dahlenburg, E. Halsch, M. Moll und N. Höck, *Chem. Ber.*, **129** (1996) 677.
- [2] R.G. Bergman, P.F. Seidler und T.T. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 4358.
- [3] T.T. Wenzel und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 4856.
- [4] R.J. Angelici, G. Facchin und M.M. Singh, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **20** (1990) 275.
- [5] S.P. Schmidt, W.C. Trogler und F. Basolo, *Inorg. Synth.*, **28** (1990) 160.
- [6] D. Vitali und F. Calderazzo, *Gazz. Chim. Ital.*, **102** (1972) 587.
- [7] R.H. Reimann und E. Singleton, *J. Organomet. Chem.*, **59** (1973) 309.
- [8] E. Horn und M.R. Snow, *Aust. J. Chem.*, **37** (1984) 35.
- [9] G.A. Carriedo, M.L. Rodriguez, S. Garcia-Granda und A. Aguirre, *Inorg. Chim. Acta*, **178** (1990) 101.
- [10] A. Saare und L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch. Teil B.*, **50** (1995) 1009.
- [11] R.D. Simpson und R.G. Bergman, *Organometallics*, **12** (1993) 781.
- [12] C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77** (1977) 313.
- [13] C.P. Casey, J.M. O'Connor, W.D. Jones und K.J. Haller, *Organometallics*, **2** (1983) 535.
- [14] J.R. Blecke, D.J. Rauscher und D.A. Moore, *Organometallics*, **6** (1987) 2614.
- [15] M.J. Bennett, Jr., F.A. Cotton, A. Davison, J.W. Faller, S.J. Lippard und S.M. Morehouse, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 4371.
- [16] A.M. Bond, R. Colton und K. McGregor, *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 2378.
- [17] A. Blagg und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1987) 221.
- [18] G.A. Ardizzoia, S. Cenini, G. D'Alfonso, G. La Monica, N. Masciochi und M. Moret, *Gazz. Chim. Ital.*, **122** (1992) 515.
- [19] M.A. Cooper, D.D. Ellemann, C.D. Pearce und S.L. Manatt, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 2343.
- [20] P. Jutzi, *Chem. Rev.*, **86** (1986) 983.
- [21] G.K. Anderson, D.M. Black, R.J. Cross, F.J. Robertson, D.S. Rycroft und R.K.M. Wat, *Organometallics*, **9** (1990) 2568.
- [22] S. Fallis, L. Rodriguez, G.K. Anderson und N.P. Rath, *Organometallics*, **12** (1993) 3851.
- [23] W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **4** (1974) 149.
- [24] K. Issleib und A. Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **277** (1954) 258.
- [25] W. Hewertson und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1490.
- [26] R.J. Burt, J. Chatt, W. Hussain und G.J. Leigh, *J. Organomet. Chem.*, **182** (1979) 203.
- [27] R.A. Henderson, W. Hussain, G.J. Leigh und F.B. Normanton, *Inorg. Synth.*, **23** (1985) 141.
- [28] W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann und K. Öfele, in G. Brauer (Hsgr.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, Stuttgart, 3. Aufl., 1981, S. 1810.
- [29] G.M. Sheldrick, SHELXL 93 — *Program for the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data*, Universität Göttingen, 1993.