

Synthese und Struktur chiraler Heterometallatetrahedrane des Typs $[\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{C}\equiv\text{CPh}]$ ($\text{M}^1 = \text{Ag, Au}$; $\text{M}^2 = \text{Cu, Ag, Au}$)

Syntheses and Structure of Chiral Metallatetrahedron Complexes of the Type $[\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{C}\equiv\text{CPh}]$ ($\text{M}^1 = \text{Ag, Au}$; $\text{M}^2 = \text{Cu, Ag, Au}$)

Oliver Seewald*, Ulrich Flörke, Hans Egold, Hans-Jürgen Haupt und Meinhard Schwefer

Paderborn, Anorganische und Analytische Chemie im Department Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 24. August 2005.

Abstract. From the reaction of $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{C}(\text{Ph})\text{O}]$ (**1**) with $\text{Ph}_3\text{AuC}\equiv\text{CPh}$ both benzaldehyde and the trinuclear complex $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{C}\equiv\text{CPh}]$ (**2a**) were obtained in high yield. The complex anion was isolated as its PPh_4 -salt **2b**. The latter reacts with coinage metal complexes $\text{PPh}_3\text{M}^2\text{Cl}$ [$\text{M}^2 = \text{Cu, Ag, Au}$] to give chiral heterometallatetrahedranes of the general formula $[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{C}\equiv\text{CPh}]$ ($\text{M}^2 = \text{Cu}$ **3a**, Ag **3b**, Au **3c**). The corresponding complex $[\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{C}\equiv\text{CPh}]$ (**3d**) is obtained from the reaction of $[\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ (**4**) with $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$. **3d** undergoes a metathesis reaction in the presence of PPh_3CuCl giving $[\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)(\text{CuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{C}\equiv\text{CPh}]$ (**3e**) and PPh_3AgCl . Analogous metathesis reactions are observed when **3c** is reacted

with PPh_3AgCl or PPh_3CuCl giving **3a** or **3b**, respectively. The reaction of **1** with PPh_3AuCl gives benzaldehyde and $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ (**5a**) which upon reaction with PhLi forms the trinuclear complex $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Ph}]$ (**6a**). Again this complex was isolated as its PPh_4 -salt **6b**. In contrast to **2b**, **6b** reacts with one equivalent of Ph_3PAuCl by transmetalation to give Ph_3PAuPh and $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ (**5b**). The X-ray structures of the compounds **3a**, **3b**, **3c** and **4** are reported.

Keywords: Metallatetrahedranes; Alkynyl complexes; Chirality; Cluster complexes; Coinage metal complexes

Einleitung

Chirale Heterometallatetrahedrane des Typs $[\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_7\text{Y}]$ ($\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Münzmetall}$; $\text{Y} = \text{Cl, Br, I}$ [1]; $\eta^1\text{-OC}(\text{O})\text{R}$ [2, 3]; $\eta^1\text{-}\mu\text{-SC}(\text{O})\text{R}$ [4]) werden seit vielen Jahren auf Grund der breiten Variationsmöglichkeiten des Metallgerüsts, der hohen Isomerisierungsstabilität und den interessanten chiroptischen Eigenschaften intensiv untersucht. Neben den Metallen lässt sich auch der axiale Ligand Y über einen weiten Bereich (Halogenide, Carboxylate, Thiocarboxylate) variieren.

Alle bisherigen Versuche einen axialen Liganden Y über Kohlenstoff an das Rhenium in dieser Position zu binden, schlugen bisher jedoch fehl. Erst die Verwendung von Phenylacetylid führte zum angestrebten Ziel. In dieser Arbeit berichten wir über die Darstellung des oben genannten Clu-

stertyps mit einem Phenylacetylidliganden in der axialen Position. Der sich so ergebende Clustergrundtyp $[\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{C}\equiv\text{CPh}]$ ($\text{M}^1 = \text{Ag, Au}$; $\text{M}^2 = \text{Cu, Ag, Au}$) wurde im Hinblick auf die Variation des Metallgerüsts mittels sukzessivem Clusteraufbau oder Metathesereaktionen untersucht. Zudem wird gezeigt, dass der Aufbau eines Metallatetrahedrans nicht mehr möglich

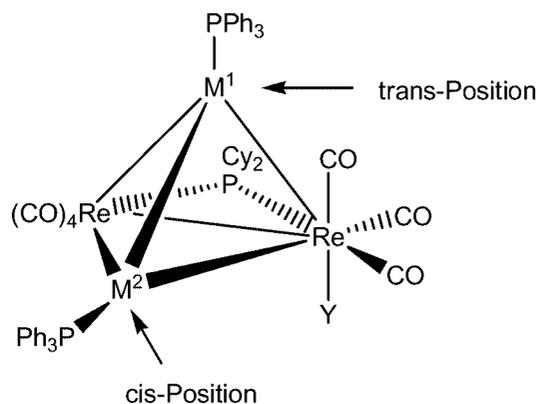


Abb. 1 Struktur der beschriebenen Metallatetrahedrane

* Dr. Oliver Seewald
Universität Paderborn
Dep. Chemie
Warburger Str. 100
D-33098 Paderborn
Fax: 0049-5251-3423
email: oliver.seewald@uni-paderborn.de

ist, wenn ein Phenyl-Ligand anstelle des Phenylacetylidliganden eingesetzt wird.

Ergebnisse und Diskussion:

Synthesen

Der Acylanion-Komplex $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{C}(\text{Ph})\text{O})]$ (**1**) lässt sich durch die Umsetzung von $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ mit PhLi bei tiefen Temperaturen nahezu quantitativ *in situ* darstellen [1]. **1** zeigt eine hohe Tendenz zur Eliminierung von Benzaldehyd und der nachfolgenden Addition eines Substrates [1–4]. So reagiert **1** beispielsweise mit PPh_3AuCl unter Bildung von Benzaldehyd und dem trinuklearen Komplex $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ **5a**, der sich dann mit einem weiteren Äquivalent PPh_3AuCl zum bekannten Metalltetrahedran $[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ erweitern lässt [1]. Basierend auf diesem Reaktionsmuster wurde **1** mit Alkyl-, Alkenyl bzw. Arylgoldkomplexen PPh_3AuR ($\text{R} = \text{Me}, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{Ph}, \text{Cp}$) umgesetzt, um zu Metalltetrahedranen $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{R}$ mit Kohlenstoffsubstituenten zu gelangen. Es zeigte sich jedoch, dass mit diesen Goldkomplexen keine Reaktion stattfand. Erst der Einsatz des Akinylgoldkomplexes $\text{PPh}_3\text{AuCCPh}$ führte zum erhofften Ergebnis (vgl. Abbildung 2).

Unter Eliminierung von Benzaldehyd wurde dabei der anionische Komplex $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{C}\equiv\text{CPh}]$ **2a** erhalten, der nach Salzmetathese als $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{C}\equiv\text{CPh}]$ **2b** isoliert werden konnte. Die Bildung von Benzaldehyd wurde IR- und ^1H -NMR spektroskopisch nachgewiesen. Leider gelang es nicht, Einkristalle von **2b** zu züchten. Die Zusammensetzung des Komplexanions ist aber durch dessen Folgereaktion mit einem weiteren Äquivalent $\text{PPh}_3\text{M}^2\text{Cl}$ [$\text{M}^2 = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$] gesichert (siehe unten). Die in Bezug auf den Ring $(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2$ axiale Stellung des Phenylacetylidliganden ergibt sich indirekt aus der hohen Anzahl an ν_{CO} IR-Banden (Punktgruppe des Moleküls ist C_1), der Tatsache, dass ein äquatorial substituiertes System wie $[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{PPh}_3]$ ein prinzipiell anderes Absorptionsbandenmuster aufweist [5] und aus der axialen Stellung des Liganden in den nachfolgend synthetisierten Metalltetrahedranen. Diese wurden aus einer Additionsreaktion bei Umsetzung von **2b** mit den Münzmetallkomplexen $\text{PPh}_3\text{M}^2\text{Cl}$ in Form von $[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{C}\equiv\text{CPh}]$ ($\text{M}^2 = \text{Cu}$ **3a**, Ag **3b**, Au **3c**; *cis*-ständig zum Phenylacetylidliganden) (Punktgruppe C_1) erhalten. Die Einkristallröntgenstrukturanalysen belegen die axiale Stellung des Phenylacetylidliganden in Bezug auf den $(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2$ -Dreiring. Sie zeigen außerdem, dass immer die Ph_3PM^2 -Gruppe mit dem leichteren Homologen der Gruppe 11 *cis* zum Phenylacetylidliganden steht. ^{31}P -NMR Spektren der Verbindungen in Lösung belegen, dass es keine Isomere in Bezug auf die Anordnung der Münzmetalle im Tetrahedran gibt. Wir führen diese hohe Selektivität auf eine koordinative Wechselwirkung des Phenylacetylidliganden mit dem Metall der Gruppe PPh_3M^2 zurück, die für die leichten Homologen

offenbar ausgeprägter ist als für die schweren (siehe unten).

Der Clusterkomplex $[\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{C}\equiv\text{CPh}]$ (**3d**) wurde auf einem anderen Wege als die Verbindungen **3a–3c** darstellt. Dazu wurde **1** mit 2 Äquivalenten PPh_3AgCl unter Abspaltung von Benzaldehyd zum Tetrahedran $[\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}]$ (**4**) umgesetzt. **4** reagiert dann mit $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$ unter Substitution des Chloridliganden zur gewünschten Verbindung **3d**.

In unserem Bemühen, auch andere Organylsubstituenten in die axiale Position einzuführen, wiederholten wir den Versuch mit LiPh anstelle von $\text{LiC}\equiv\text{CPh}$. Dieses führte aber zur weitgehenden Zersetzung von **4**, was darauf zurückzuführen ist, dass $\text{LiPh Ag}^{\text{I}}$ in **4** zu Ag^0 reduziert. Da solche Redoxreaktionen im Falle Au^{I} -haltiger Verbindungen weniger wahrscheinlich sind, wurde versucht, den Phenyl-Liganden an einem Re_2Au_2 -Tetrahedran einzuführen.

Dazu wurde **1** unter Abspaltung von Benzaldehyd mit einem Äquivalent PPh_3AuCl zu **5a** umgesetzt und nachfolgend mit zwei Äquivalenten LiPh zur Reaktion gebracht. Ein Äquivalent reagiert dabei mit dem gebildeten Benzaldehyd zum Diphenylmethanolat, das zweite substituiert den Chloridliganden unter Bildung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Ph}]$ (**6a**). Letzteres lässt sich durch Einbau eines großvolumigen Kations mit PPh_4Cl bzw. $\text{PPh}_2\text{Bn}(-)\text{MenCl}$ ($(-)\text{Men} = (-)\text{-Menthyl}$, $\text{Bn} = \text{Benzyl}$) als $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Ph}]$ (**6b**) bzw. $\text{PPh}_2\text{Bn}(-)\text{Men}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Ph}]$ (**6c**) isolieren. Die spektroskopischen Daten von **6a–6c** entsprechen denen von **2b**, was einen analogen Aufbau der Komplexe nahe legt. Im Falle von **6c** gelang es jedoch, die in Bezug auf die $\text{Re}_2(\mu\text{-P})$ -Ebene axiale Stellung des Phenyl-Liganden anhand der ^{31}P -NMR Daten nachzuweisen. Es werden zwei Resonanzen ($\delta = 150.8$, $d, ^3J_{\text{PP}} = 11$ Hz und $\delta = 151.0$, $d, ^3J_{\text{PP}} = 11$ Hz) für die $\mu\text{-PCy}_2$ -Brücke beobachtet. Dies kann nur damit erklärt werden, dass das Komplexanion chiral ist und sich in Verbindung mit dem enantiomerenreinen Kation $[\text{PPh}_2\text{Bn}(-)\text{Men}]^+$ die beiden Enantiomere des Komplexanions unterscheiden lassen. Chiralität kann aber nur dann vorliegen, wenn der Phenylring in axialer Position steht, da das Anion bei äquatorialer Stellung der Punktgruppe C_s angehören würde. Wird nun **6b** mit einem Äquivalent PPh_3AuCl umgesetzt, so wird nicht das angestrebte Tetrahedran $[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Ph}]$ erhalten. Stattdessen kommt es, wie begleitende ^{31}P -NMR Messungen belegen, zur Transmetallierung des Phenylrings unter Bildung von PPh_3AuPh und Rückbildung von **5b**. Der Aufbau des Tetrahedrans scheidet vermutlich an der hohen Stabilität des Organylgoldkomplexes.

Die Clusterkomplexe **3c** und **3d** lassen eine Variation des Metallgerüsts durch einfache Metathesereaktionen zu (siehe Abb. 2). So reagiert **3d** beim Rühren mit einem Überschuss an PPh_3CuCl unter Bildung von PPh_3AgCl und $[\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)(\text{CuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{C}\equiv\text{CPh}]$ (**3e**). Auch in diesem Fall steht die Gruppe PPh_3Cu selektiv *cis* zum Phenylacetylidliganden. **3c** lässt sich durch Rühren mit PPh_3AgCl bzw. PPh_3CuCl unter Bildung von PPh_3AuCl in hohen Ausbeuten in die schon oben beschriebenen Verbindungen **3a** bzw. **3b** umwandeln.

Molekülstrukturen von 3a, 3b, 3e und 4

Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Abbildungen 4-7 zeigen die Molekülstrukturen.

Die vollständigen kristallographischen Daten sind vom Cambridge Crystallographic Data Centre, The Director, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England (FAX +44-1223-336-033; email deposit@ccdc.cam.ac.uk) unter den Hinterlegungsnummern CCDC-280294 (3a), -280295 (3b), -280296 (3e) und -280297 (4) erhältlich.

Die zu 0.4 besetzte Lage des eingebauten Lösungsmittels CHCl_3 in 3b konnte nicht zufriedenstellend verfeinert werden. Die Daten wurden daher mit SQUEEZE des PLATON-Programmpakets [6] korrigiert, danach konvergierte die Verfeinerung problemlos. Die Lage des Solventmoleküls CH_2Cl_2 in 4 ist halb besetzt.

Die Metalltetrahedrane 3a, 3b und 3e weisen im Prinzip die gleiche Molekülstruktur auf, wie wir sie schon früher beschrieben haben [2]. Anstelle des dortigen Camphanatliganden tritt hier die $\text{C}\equiv\text{CPh}$ -Gruppe. Bezogen auf die Re_2M^1 -Ebene (M^1 = schweres Homolog) ist sie immer in

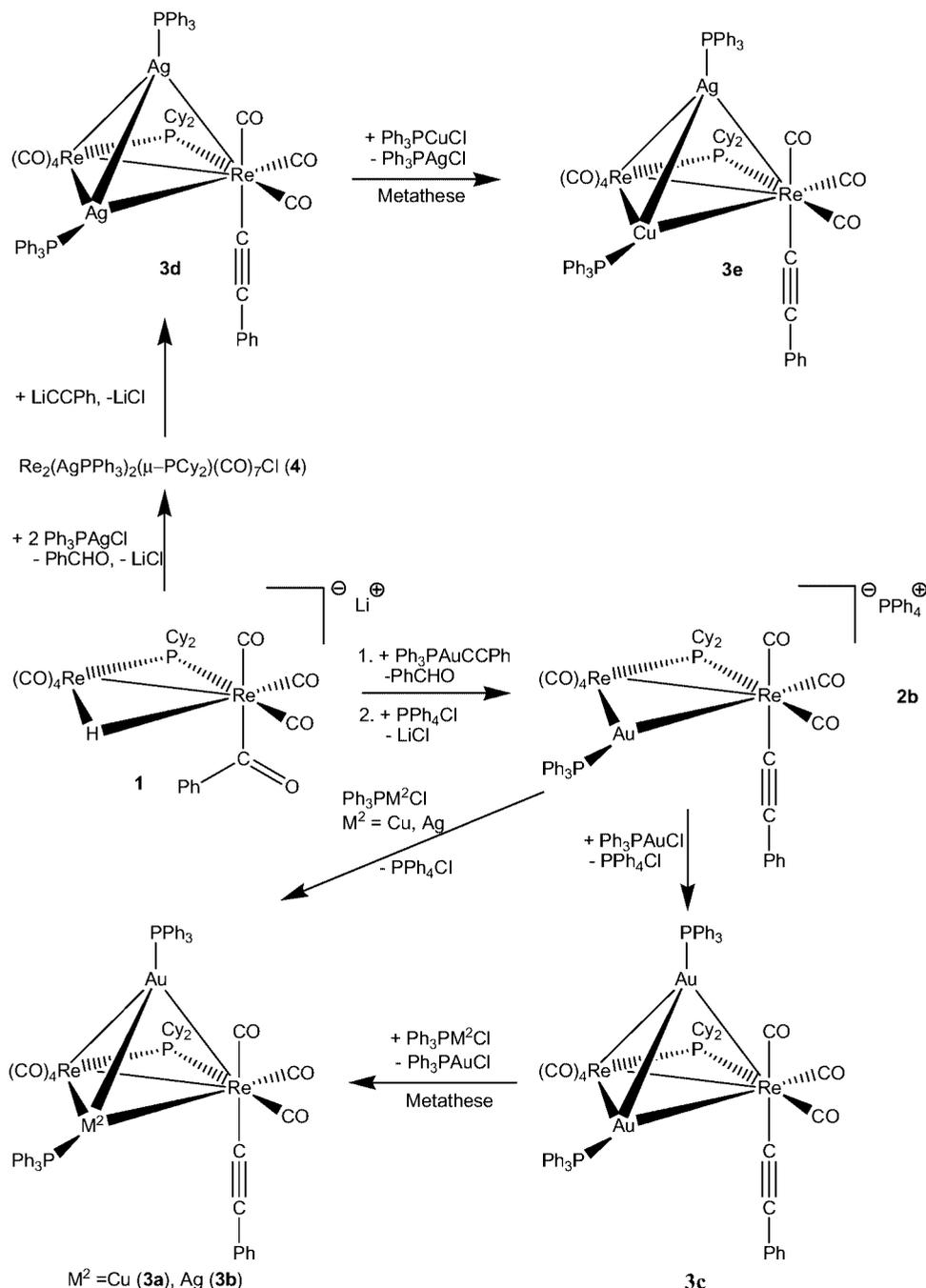
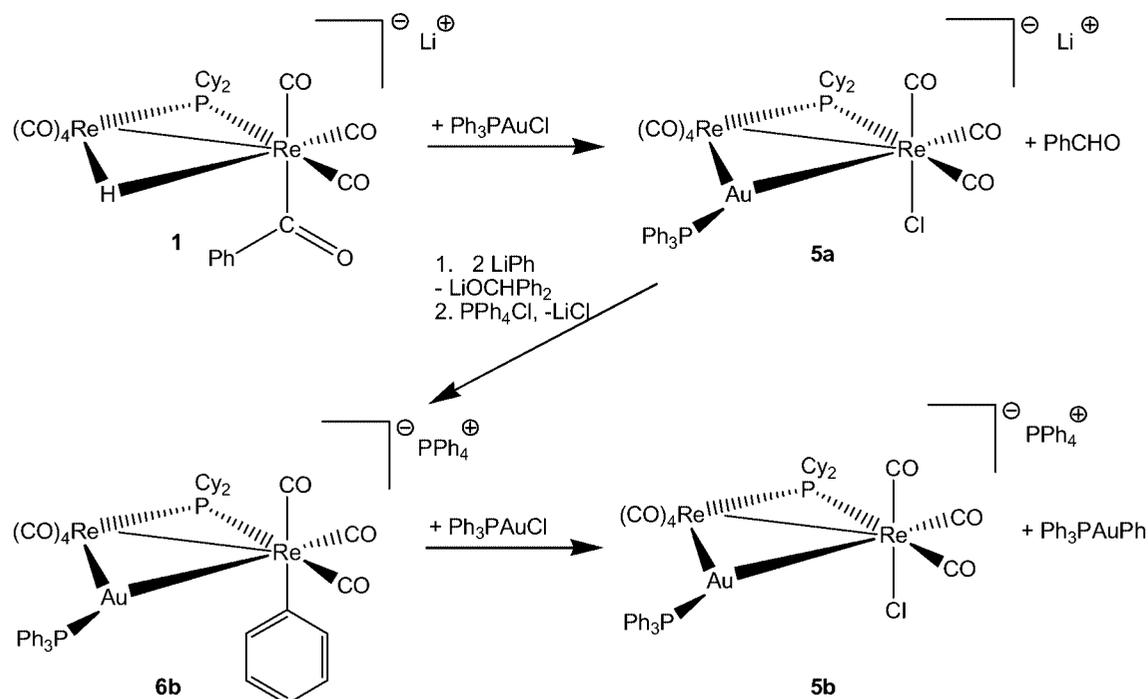


Abb 2. Syntheserouten zu den Metalltetrahedranen 3a – 3e


 Abb. 3 Synthese und Transmetallierungsreaktion von **6b**

Richtung M^2 -Spitze (M^2 = leichtes Homolog) des Metalltetraheders orientiert. Die Nichtmetall-Liganden der Re-Atome haben die erwartete ekleptische Anordnung entlang der Re-Re-Achse. Alle drei Molekülstrukturen zeigen eine

deutliche koordinative Wechselwirkung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung mit M^2 (= Cu für **3a** und **3e**, Ag für **3b**). Die nichtbindenden Abstände $M^2 \cdots X$ (X = Mittelpunkt der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung) betragen $2.22(1)$ Å für **3a**, $2.57(1)$ Å für **3b** und $2.28(1)$ Å

Tabelle 1 Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

Verbindung	3a	3b 0.4 CHCl_3	3e	4 0.5 CH_2Cl_2
Summenformel	$\text{C}_{63}\text{H}_{57}\text{M}^1\text{M}^2\text{O}_7\text{P}_3\text{Re}_2$ $\text{M}^1=\text{Au}, \text{M}^2=\text{Cu}$	$\text{M}^1=\text{Au}, \text{M}^2=\text{Ag}$	$\text{M}^1=\text{Ag}, \text{M}^2=\text{Cu}$	$\text{C}_{55}\text{H}_{52}\text{Ag}_2\text{ClO}_7\text{P}_3\text{Re}_2$
M_r	1651.9	1744.0	1562.8	1583.9
Kristall / mm	0.12x0.20x0.28	0.05x0.12x0.40	0.05x0.08x0.10	0.12x0.16x0.53
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P} 2_1/c$
Temperatur / K	200(2)	200(2)	298(2)	298(2)
Gitterkonstanten/Å,°				
a	13.071(4)	12.700(5)	13.143(2)	18.621(5)
b	13.892(3)	14.059(3)	14.009(5)	13.602(4)
c	17.837(6)	18.607(2)	17.964(8)	24.469(8)
α	93.37(2)	94.77(1)	93.00(2)	
β	97.35(2)	96.69(2)	97.20(2)	105.54(1)
γ	95.37(2)	94.79(2)	94.45(2)	
$V / \text{Å}^3$	3190(1)	3273(1)	3265(2)	5971(1)
Z	2	2	2	4
$D_c / \text{g cm}^{-3}$	1.720	1.769	1.590	1.762
Datensammlung	Bruker AXS P4; MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å; empirische Absorptionskorrektur über Psi-Scans.			
Reflexe hkl	-1/16, ± 17 , ± 23	-16/0, ± 17 , ± 23	-15/0, ± 16 , ± 23	-24/23, 0/17, 0/31
gem./unabh.	16520 / 14610	14923 / 14270	12051 / 11507	14084 / 13761
Strukturlösung	Direkte und konventionelle Fouriermethoden.			
Verfeinerung	Voll-Matrix, kleinste Quadrate, basierend auf F^2 , alle Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Lagen mit Reitermodell und $U(\text{H}) = 1.2 U(\text{C}_{\text{eq}})$. Programm: SHELXTL [15].			
R1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.060	0.055	0.086	0.072
wR2 (alle Daten)	0.183	0.145	0.323	0.185
min/max ΔF ($e \text{ Å}^{-3}$)	-0.92/0.94	-0.98/1.09	-0.80/0.90	-0.98/1.00
S = Goof	0.976	0.919	0.985	1.013

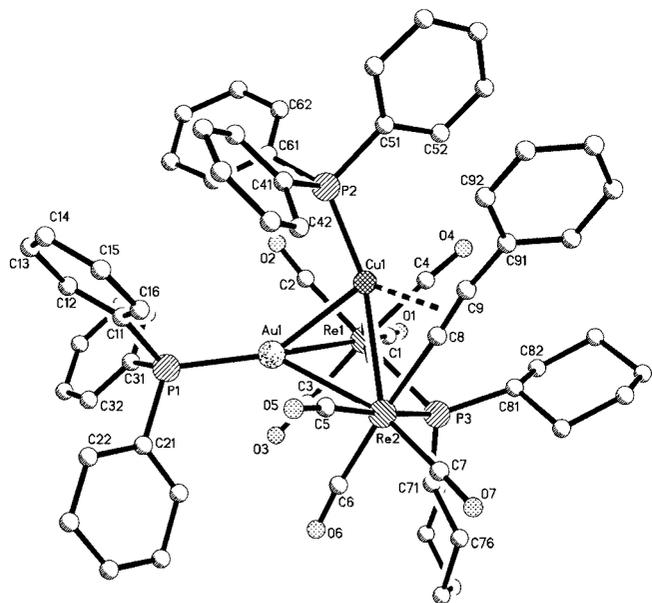


Abb. 4 Molekülstruktur von **3a** ohne Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/°:

Au1-Re1 2.874(1), Au1-Re2 2.841(1), Cu1-Re1 2.928(2), Cu1-Re2 2.856(2), Cu1-Au1 2.644(2), Re1-Re2 3.263(1); P1-Au1-Re1 143.6(1), P1-Au1-Re2 137.4(1), P2-Cu1-Re1 125.1(1), P2-Cu1-Re2 158.2(1).

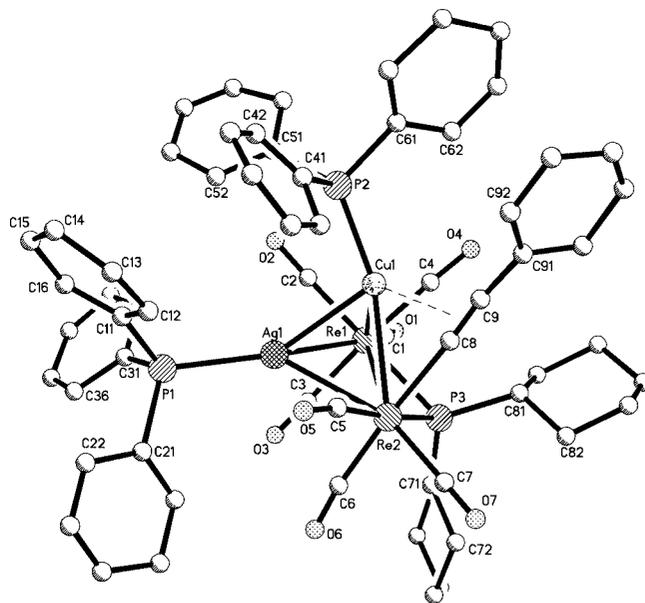


Abb. 6 Molekülstruktur von **3e** ohne Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/°:

Ag1-Re1 2.908(3), Ag1-Re2 2.859(3), Cu1-Re1 2.922(4), Cu1-Re2 2.847(4), Cu1-Ag1 2.691(5), Re1-Re2 3.247(1); P1-Ag1-Re1 144.2(3), P1-Ag1-Re2 137.5(2), P2-Cu1-Re1 126.8(3), P2-Cu1-Re2 156.6(3).

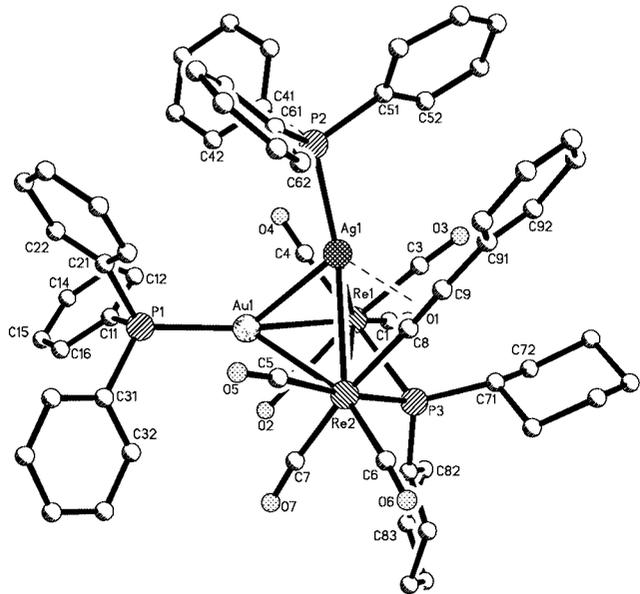


Abb. 5 Molekülstruktur von **3b** ohne Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/°:

Au1-Re1 2.870(1), Au1-Re2 2.853(1), Ag1-Re1 3.051(1), Ag1-Re2 3.011(1), Ag1-Au1 2.756(1), Re1-Re2 3.304(1); P1-Au1-Re1 149.6(1), P1-Au1-Re2 136.0(1), P2-Ag1-Re1 131.8(1), P2-Ag1-Re2 160.3(1).

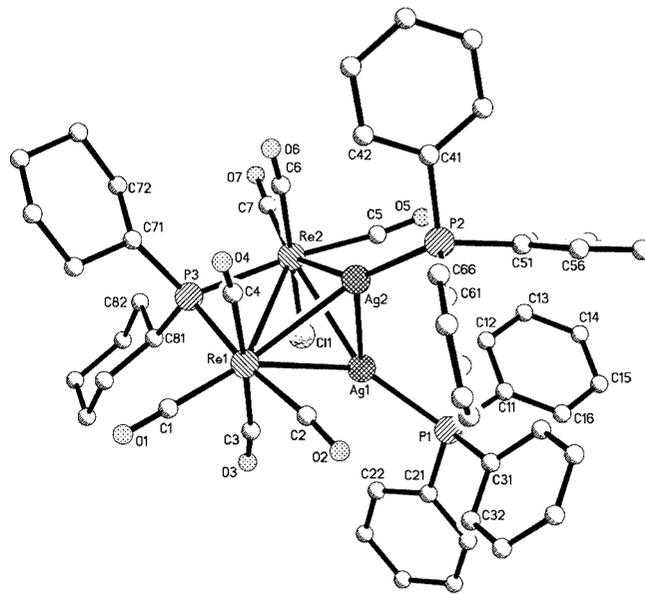


Abb. 7 Molekülstruktur von **4** ohne Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/°:

Ag1-Re1 2.948(1), Ag1-Re2 2.923(1), Ag2-Re1 2.930(1), Ag2-Re2 2.904(1), Ag1-Ag2 2.732(2), Re1-Re2 3.265(1); P1-Ag1-Re1 143.6(1), P1-Ag1-Re2 148.7(1), P2-Ag2-Re1 142.9(1), P2-Ag2-Re2 147.7(1).

für **3e**. Als Folge sind die Koordinationsgeometrien der M^2 -Zentren stark verzerrt mit abgewinkelten PPh_3 -Liganden. Die resultierenden $P-M^2-Re$ -Winkel betragen $125,1(1)^\circ$ und $158,2(1)^\circ$ für **3a**, $131,8(1)^\circ$ und $160,3(1)^\circ$ für **3b** sowie $126,8(3)^\circ$ und $156,6(3)^\circ$ für **3e**. Im Gegensatz hierzu sind die

$P-M^1-Re$ -Winkel aller drei Verbindungen jeweils $137,4(1)^\circ$ und $143,6(1)^\circ$, $136,0(1)^\circ$ und $149,6(1)^\circ$ sowie $137,5(2)^\circ$ und $144,2(3)^\circ$ groß. Durch diese side-on Koordination des $C\equiv CPh$ -Liganden resultiert auch eine Verkürzung der somit "verbrückten" $M^2-Re(2)$ -Bindung zu $2,856(2)$ (**3a**),

3,011(1) (**3b**) und 2.847(4) Å (**3e**) verglichen mit M^2 -Re(1) von 2.928(2), 3,051(1) und 2.922(4) Å. In **4** mit dem koordinativ nicht wechselwirkenden Cl-Liganden treten diese Verzerrungen erwartungsgemäß nicht auf, die P-Ag-Re-Winkel betragen 143,6(1)° und 148,7(1)° an Ag1 und 142,9(1)° und 147,7(1)° an Ag2. Die Re-Ag-Bindungslängen liegen hier im Bereich 2,904(2) – 2,948(1) Å.

Die hier präsentierten Untersuchungen untermauern die schon früher erhaltene Beobachtung [4, 7], dass im System $[Re_2(M^1PPh_3)(M^2PPh_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7Y]$ einerseits alle Münzmetallkombinationen mit Ausnahme $M^1 = M^2 = Cu$ realisiert werden können, andererseits der Einbau von M^1 und M^2 hochselektiv ohne die Bildung von Konfigurationsisomeren erfolgt. Dabei steht das leichtere Homologe M^2 immer in cis-Position zum axialen Liganden Y. Da dieselbe erstaunliche Präferenz bei den sehr verschiedenartigen Liganden $Y = \eta^1-\mu-SC(O)R$ [4]; Cl, Br, I [7]; $C\equiv CPh$ auftritt, ist davon auszugehen, dass die Selektivität nicht entscheidend vom Liganden Y beeinflusst wird. Vielmehr ist zu vermuten, dass durch die Asymmetrie des $[Re_2(\mu-PCy_2)(CO)_7]$ -Rückrads eine elektronische Situation entsteht, die die Anbindung des leichteren Homologen in der cis-Position begünstigt aber den Einbau von zwei $CuPPh_3$ -Fragmenten nicht ausreichend stabilisiert.

Experimenteller Teil

Alle Synthesen wurden unter Argonatmosphäre in ausgeheizten Glasgeräten und mit argongesättigten, trockenen Lösungsmitteln ausgeführt. Die erhaltenen Substanzgemische wurden auf mit Kieselgel 60 PF_{254} /Gipsgemisch (Fa. Merck) beschichteten Glasplatten (20x20 cm; 1 mm Schichtdicke) dickschichtchromatographisch getrennt. C,H,N-Elementaranalysedaten wurden mit dem Verbrennungsautomaten PE 2400 (Fa. Perkin Elmer) bestimmt. 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR Spektren wurden mit dem Spektrometer AMX 300 (Fa. Bruker) gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zu Me_4Si bzw. 85%iger Phosphorsäure angegeben. Die IR-Spektren wurden mit dem Spektrometer P510 (FTIR, Fa. Nicolet) unter Verwendung einer CaF_2 -Küvette gemessen.

Ausgangsverbindungen

$Re_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_8$ [8] sowie die Münzmetallkomplexe PPh_3AuCl [9], PPh_3AgCl [10], PPh_3CuCl [11] und $PPh_3AuC\equiv CPh$ [12] sind gemäß der zitierten Literatur dargestellt worden. $Li[Re_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_7C(Ph)O]$ [1] wurde *in situ* synthetisiert. Das enantiomerenreine Salz $[PPh_2Bn(-)Men]Br[(-)Men = (1R, 2S, 5R)-2\text{-Isopropyl-5-methyl-cyclohexyl}]$ wurde ausgehend vom enantiomerenreinen Phosphan $PPh_2(-)Men$ [13] durch Umsetzung mit Benzylbromid erhalten [14].

Darstellung von $PPh_4[Re_2(AuPPh_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7C\equiv CPh]$ (**2b**)

Eine Lösung von 0.19 mmol $Li[Re_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_7C(Ph)O]$ in 5 ml THF wurde tropfenweise mit einer Lösung von 98 mg (0.19 mmol) $PhCCAuPPh_3$ in 10 ml THF versetzt. Nach einer Rührdauer von 15 min wird das entstandene $Li[Re_2(AuPPh_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7C\equiv CPh]$ **2a** IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch cha-

rakterisiert. Zu dieser Lösung werden 100 mg (0.267 mmol) PPh_4Cl hinzugefügt und für 15 min gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der gelbe Rückstand in 5 ml Methanol aufgenommen und **2b** durch tropfenweise Zugabe von entgasstem, sauerstofffreiem destilliertem Wasser gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser und n-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 184 mg (58 %).

2a IR / cm^{-1} , $\nu(CO)$ (THF): 2040 s, 1963 m, 1948 s, 1930 s, 1890 vs, 1871 vs, 1705 (PhCHO). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ 81.5 (s, 1P, $AuPPh_3$), 149.9 (s, 1P, $\mu-P$). **2b** IR / cm^{-1} , $\nu(CO)$ (THF): 2041 s, 1964 m, 1948 s, 1929 s, 1892 vs, 1873 vs, 1862 vs. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 1.1–2.45 (m, 22H, Cy), 6.8–7.8 (m, 40H, Ph). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ 23.7 (s, 1P, PPh_4^+), 82.1 (d, $^3J_{PP}=11$ Hz, 1P, $AuPPh_3$), 151.6 (d, $^3J_{PP}=11$ Hz, 1P, $\mu-P$)

Darstellung von $[Re_2(AgPPh_3)_2(\mu-PCy_2)(CO)_7X]$ ($X=Cl$ (**4**), $C\equiv CPh$ (**3d**))

Eine Lösung von $Li[Re_2(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_7C(Ph)O]$ (**1**) in 20 ml THF wurde bei Raumtemperatur mit 154 mg (0.38 mmol) $ClAgPPh_3$ für 90 min gerührt. Reaktionsbegleitende IR- und ^{31}P -NMR-Messungen zeigten die Bildung von $[Re_2(AgPPh_3)_2(\mu-PCy_2)(CO)_7Cl]$ (**4**) an. Zur Isolierung von **4** wird die Reaktionslösung im Hochvakuum zur Trockne eingengt, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 gelöst und dickschichtchromatographisch mit CH_2Cl_2 / n-Hexan (2/1) eine gelbe Hauptfraktion erhalten, die **4** in einer Ausbeute von 181 mg (62 %) enthielt.

Zur Darstellung von **3d** wurde die Reaktionslösung von **4** auf $-60^\circ C$ abgekühlt und mit 410 μL einer 2M $LiC\equiv CPh$ -Lösung (in n-Hexan/Diethylether) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei tiefer Temperatur gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Produktabtrennung wurde nach der Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum der feste Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und seine Komponenten dickschichtchromatographisch mit Aceton / n-Hexan (1/3) isoliert. Es resultierte eine gelbe Produktfraktion, die **3d** in einer Ausbeute von 125 mg (41 %) enthielt.

3d: Element. Anal. $C_{63}H_{57}Ag_2O_7P_3Re_2$ ($M = 1607.21$ g/mol) C, 47.08; H, 3.57. Exp.: C, 46.52; H, 3.25 %.

IR / cm^{-1} , $\nu(CO, CO_2)$ (CH_2Cl_2): 2040 m, 1979 vs, 1957 s (sh), 1946 vs, 1921 s, 1898 s, 1878 m. ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): 19.7 (2 dd, 1P, $AgPPh_3$), $^1J_{P^{107}Ag} = 428$ Hz, $^1J_{P^{109}Ag} = 494$ Hz, $^2J_{P^{107/109}Ag} = 32$ Hz), 21.7 (2t, 1P, $AgPPh_3$), $^1J_{P^{107}Ag} = 368$ Hz, $^1J_{P^{109}Ag} = 414$ Hz, $^2J_{P^{107/109}Ag} = 29$ Hz), 117.5 (s, 1P, $\mu-P$). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.9–2.5 (m, 22H, Cy), 6.6–7.5 (m, 35H, Ph).

4: Element. Anal. $C_{55}H_{52}Ag_2ClO_7P_3Re_2$ ($M = 1541.54$ g/mol) C, 42.85; H, 3.40. Exp.: C, 42.72; H, 3.31 %.

IR / cm^{-1} , $\nu(CO, CO_2)$ (CH_2Cl_2): 2049 m, 1991 vs, 1963 s (sh), 1952 vs, 1925 s, 1909 s, 1869 m. ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): 18.2 (2 dd, 1P, $AgPPh_3$), $^1J_{P^{107}Ag} = 444$ Hz, $^1J_{P^{109}Ag} = 510$ Hz, $^2J_{P^{107/109}Ag} = 14$ Hz), 21.6 (2 dd, 1P, $AgPPh_3$), $^1J_{P^{107}Ag} = 409$ Hz, $^1J_{P^{109}Ag} = 468$ Hz, $^2J_{P^{107/109}Ag} = 25$ Hz), 125.6 (s, 1P, $\mu-P$). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.7–2.4 (m, 22H, Cy), 7.2–7.6 (m, 30H, Ph).

Darstellung von $[Re_2(AuPPh_3)(M^2PPh_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7C\equiv CPh]$ ($M^2 = Cu$ **3a**, Ag **3b**)

100 mg (0.06 mmol) **2b** wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit einer äquimolaren Menge PPh_3M^2Cl umgesetzt. Die gelborange Farbe der Reaktionslösung intensivierte sich während der 10 minütigen Rührdauer. Zur Produktabtrennung wurde die Reaktionslösung im Hochvakuum zur Trockne eingengt, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 gelöst und dickschichtchromatographisch mit CH_2Cl_2 / n-Hexan (2/1) eine gelborange Hauptfraktion isoliert. Sie enthielt 34 mg (34 %) **3a** bzw. 40 mg (39 %) **3b**.

3a: Element. Anal. $C_{63}H_{57}AuCuO_7P_3Re_2$ ($M = 1651.99$ g/mol) C 45.81, H 3.48, Exp.: 45.98, H 3.18 %.

IR / cm^{-1} , $\nu(CO)$ (CH_2Cl_2): 2050 w, 1982 s, 1971 vs, 1946 s, 1927 s, 1905 s, 1888 s; 1H -NMR ($CDCl_3$): 0.9-2.5 (m, 22H, Cy), 6.5-7.4 (m, 35H, Ph). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): 9.2 (s, 1P, $CuPPh_3$), 80.1 (d, 1P, $AuPPh_3$), $^3J_{PP} = 6$ Hz), 131.0 (s, 1P, μ -P).

3b: Element. Anal. $C_{63}H_{57}AgAuO_7P_3Re_2$ ($M = 1696.31$ g/mol) C 44.61, H 3.39, Exp.: 44.01, H 3.58 %.

IR / cm^{-1} , $\nu(CO)$ (CH_2Cl_2): 2046 m, 1981 vs, 1967 s, 1948 s, 1927 s, 1901 s, 1888 m; 1H -NMR ($CDCl_3$): 0.9-2.5 (m, 22H, Cy), 6.6-7.3 (m, 35H, Ph). ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): 18.3 (2 d, 1P, $AgPPh_3$), $^1J_{P^{107}Ag} = 463$ Hz, $^1J_{P^{109}Ag} = 535$ Hz), 78.8 (d, 1P, $AuPPh_3$), $^2J_{P^{107/109}Ag} = 34$ Hz), 127.9 (s, 1P, μ -P).

Darstellung von $Re_2(AuPPh_3)_2(\mu-PCy_2)(CO)_7C\equiv CPh$ (**3c**)

Eine Lösung von 0.19 mmol $Li[Re_2(AuPPh_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7(C\equiv CPh)]$ (**2a**) in 5 ml THF wurden mit 98 mg (0.19 mmol) $PhCCAuPPh_3$ umgesetzt und für 15 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der gelbe Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und dickschichtchromatographisch mit n-Hexan/ CH_2Cl_2 (1/1) gereinigt. Die gelbe Hauptfraktion enthielt **3c** in einer Ausbeute von 321 mg (95 %).

3c: Element. Anal. $C_{63}H_{57}Au_2O_7P_3Re_2$ ($M = 1785.41$ g/mol) C, 42.38; H, 3.22. Exp.: C, 42.21; H, 3.41 %.

IR / cm^{-1} , $\nu(CO)$ (CH_2Cl_2): 2049 m, 1987 s, 1956 s, 1927 vs, 1913 s, 1892 s; 1H -NMR ($CDCl_3$): 1.2-2.5 (m, 22H, Cy), 6.68 (d $^3J_{HH} = 8$ Hz, 2H, $C\equiv CPh$), 6.81-6.86 (m, 3H, $C\equiv CPh$), 7.0-7.4 (m, 30H, PPh_3); ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ 55.6 (d, $^3J_{PP} = 9$ Hz, 1P, PPh_3), 68.7 (d, $^3J_{PP} = 8$ Hz, 1P, PPh_3), 125.9 (s, 1P, μ -P).

Darstellung von $[Re_2(AgPPh_3)(CuPPh_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7C\equiv CPh]$ (**3e**)

100 mg (0.063 mmol) **3d** wurden in 15 ml THF gelöst, mit 45 mg (0.12 mmol) PPh_3CuCl vereinigt und für 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 10 ml $CHCl_3$ aufgenommen. Nach einer Rührdauer von weiteren 2 h zeigten reaktionsbegleitende IR- und ^{31}P -NMR-Messungen die nahezu quantitative Bildung der Titelverbindung **3e** an. Daraufhin wurde die Reaktionslösung zur Trockne eingeeengt, der feste Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit CH_2Cl_2 / n-Hexan (1/1) chromatographisch gereinigt. Die resultierende gelbe Hauptfraktion enthielt **3e** in einer Ausbeute von 60 mg (60 %).

3e: Element. Anal. $C_{63}H_{57}AgCuO_7P_3Re_2$ ($M = 1562.81$ g/mol) C, 48.42; H, 3.68. Exp.: C, 48.07; H, 3.49 %.

IR / cm^{-1} , $\nu(CO, CO_2)$ (CH_2Cl_2): 2038 m, 1979 vs, 1959 s, 1943 vs, 1921 s, 1900 s, 1880 m; ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ 10.0 (s, 1P, $CuPPh_3$), 22.6 (2 d, 1P, $AgPPh_3$), $^1J_{P^{107}Ag} = 351$ Hz, $^1J_{P^{109}Ag} = 405$ Hz), 118.8 (s, 1P, μ -P). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.9-2.5 (m, 22H, Cy), 6.6-7.4 (m, 35H, Ph).

Synthese von **3a** und **3b** via Metallaustauschreaktion

80 mg (0.045 mmol) oranges **3c** wurde in 10 ml $CHCl_3$ gelöst und für **3b** mit 30 mg (0.074 mmol) $ClAgPPh_3$ bzw. für **3a** mit 33 mg (0.091 mmol) $ClCuPPh_3$ vereinigt. Nach einer Rührdauer von 24 h konnte IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch ein nahezu quantitativer Reaktionsumsatz festgestellt werden. Daraufhin wurde die Lösung zur Trockne eingeeengt, der gelborange Rückstand in wenig

CH_2Cl_2 aufgenommen und chromatographiert (Laufmittel CH_2Cl_2 / n-Hexan (3/2)). **3b** wurde in einer Ausbeute von 47 mg (62 %) aus der resultierenden tiefgelben Hauptfraktion isoliert. Für **3a** zeigte das Chromatogramm der Reaktion zwei gelbe Fraktionen (geordnet nach fallendem R_F -Wert), die 57 mg (78 %) **3a** und 6 mg (7 %) Edukt **3c** enthielten.

Darstellung von $PPh_4[Re_2(AuPPh_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7Ph]$ (**6b**) bzw. $PPh_2Bn(-Men)[Re_2(AuPPh_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7Ph]$ (**6c**)

Eine Lösung von 0.189 mmol in 15 ml THF wurde bei $-90^\circ C$ mit 235 μ l (0.376 mmol) einer 1.6 M LiPh-Lösung tropfenweise versetzt. Nach 20 Minuten wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nachfolgend wurden 90 mg (0.24 mmol) PPh_4Cl bzw. 100 mg (0.2 mmol) $[PPh_2Bn(-)Men]Br$ in die Lösung gegeben und dann bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird in 5 ml Methanol aufgenommen und tropfenweise mit sauerstofffreiem Wasser versetzt. Der dabei gebildete Niederschlag von **6b** bzw. **6c** wird abfiltriert und je dreimal mit Wasser und n-Hexan gewaschen. Die Ausbeuten betragen 67 % für **6b** und 73 % für **6c**.

6b: Element. Anal. $C_{67}H_{62}AuO_7P_3Re_2$ ($M = 1641.53$ g/mol) C, 49.02; H, 3.81. Exp.: C, 49.11; H, 3.82 %.

IR / cm^{-1} , $\nu(CO)$ (THF): 2041 s, 1956 m, 1945 m, 1927 s, 1892 vs, 1865 vs, 1842 vs. ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ 23.7 (s, 1P, PPh_4^+), 82.4 (s (breit), 1P, $AuPPh_3$), 149.1 (d, $^3J_{PP} = 11$ Hz, 1P, μ -P); 1H -NMR ($CDCl_3$): 1.1-2.5 (m, 22H, Cy), 6.3-7.8 (m, 40H, Ph).

6c: Element. Anal. $C_{72}H_{78}AuO_7P_3Re_2$ ($M = 1717.71$ g/mol) C, 50.35; H, 4.58. Exp.: C, 50.24; H, 4.44 %.

IR / cm^{-1} , $\nu(CO)$ (THF): 2042 s, 1960 s, 1945 m, 1929 s, 1890 vs, 1870 vs, 1842 vs; ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ 33.0 (s, 1P, $PPh_2Bn(-)Men^+$), 82.3 (d, $^3J_{PP} = 11$ Hz, 1P, $AuPPh_3$), 150.8 (d, $^3J_{PP} = 11$ Hz, 1P, μ -P; 1. Diastereomer), 151.0 (d, $^3J_{PP} = 11$ Hz, 1P, μ -P; 2. Diastereomer).

Literatur

- [1] H. J. Haupt, M. Schwefer, H. Egold, U. Flörke, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 184.
- [2] H. J. Haupt, O. Seewald, U. Flörke, V. Buss, T. Weyhermueller, *Dalton Trans.* **2000**, 2837.
- [3] H.-J. Haupt, H. Egold, R. Siefert, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1863.
- [4] H. J. Haupt, O. Seewald, U. Flörke, V. Buss, T. Weyhermüller, *Dalton Trans.* **2001**, 3329.
- [5] C. Heinekamp, Dissertation, Univ. Paderborn 1990.
- [6] L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, C34.
- [7] M. Schwefer, Dissertation, Univ. Paderborn 1994.
- [8] H. J. Haupt, A. Merla, U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 999.
- [9] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke Verlag, Stuttgart 1981, Vol. 3, 2091.
- [10] F. Cariati, L. Naldini, *Gazz. Chim. Ital.* **1965**, *95*, 201.
- [11] F. Glocking, K. A. Hooton, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2658.
- [12] G. E. Coates, C. Parkin, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3220.
- [13] K. Yamamoto, Y. Kiso, R. Ito, K. Tamao, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *210*, 9.
- [14] Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1990, 18. Auflage.
- [15] Bruker (2002). SHELXTL (Version 6.10). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.