

**Selektive Darstellung, Strukturen und Reaktivität  
hydridochalkogenidoverbrückter Rheniumcarbonylkomplexe**

**Im Fachbereich Chemie und Chemietechnik**

der Universität Paderborn vorgelegte

Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

von Diplom-Chemiker

**Detlef Schwarze**

Paderborn 2000

meinen Eltern

*Der Fortschritt geschieht heute so schnell, daß, während jemand eine Sache für gänzlich undurchführbar erklärt, er von einem anderen unterbrochen wird, der sie schon realisiert hat.*

Albert Einstein (1879-1955)

Die vorliegende Arbeit wurde im Fach Anorganische und Analytische Chemie der Universität Paderborn im Zeitraum von August 1997 bis Dezember 2000 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-J. Haupt angefertigt.

Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit:

H. Egold, D. Schwarze, U. Flörke, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 3203

U. Flörke, H. Egold, D. Schwarze, Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun., 2000, **C56**, 184

H. Egold, D. Schwarze, M. Schraa, U. Flörke, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000, 4385

„Synthesis of novel spirocyclic cluster complexes by SH oxidative addition of  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$  to carbonyl complexes“

D. Schwarze, H. Egold, U. Flörke, IRIS IX Conference, Saarbrücken, July 2000

1. Referent: Prof. Dr. H.-J. Haupt

2. Referent: Prof. Dr. H. Marsmann

Eingereicht am: 06.12.2000

Tag der mündlichen Prüfung: 19.01.2001

Herrn Prof. Dr. H.-J. Haupt fühle ich mich zu besonderen Dank verpflichtet. Er gewährte der vorliegenden Arbeit den gebotenen Freiraum und gab ihr durch sein großes Interesse und seine stete Bereitschaft zur Diskussion die nötigen Impulse.

Herrn Prof. Dr. H. Marsmann möchte ich für die Übernahme des Koreferates danken. Wertvoll erwiesen sich für mich die von ihm durchgeführten 2D-EXSY-NMR-Messungen und die fachliche Beratung in allen Fragestellungen bezüglich der NMR-Spektroskopie.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Egold für die interessante Themenstellung, seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft und die daraus resultierenden Denkanstöße. Außerdem möchte ich mich bei ihm für die Überlassung von zwei Röntgenstrukturanalysen bedanken.

Bei Herrn Dr. U. Flörke möchte ich mich für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und seine fachkundigen Auskünfte bei kristallographischen Problemen bedanken.

Ferner gilt mein Dank allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern - insbesondere Herrn H. J. König - der Arbeitskreise von Prof. Dr. H.-J. Haupt und Prof. Dr. H. Marsmann, die durch ihre große Hilfsbereitschaft sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herzlichen Dank nicht zuletzt meiner Familie und alle übrigen, die mich in irgendeiner Weise bei meiner Arbeit unterstützt haben.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Syntheseverfahren für hydridosulfidoverbrückte Zweikernkomplexe vom Typ <math>\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8</math> (R = Nph <b>1</b>, Ph <b>2</b>, Cy <b>3</b>, H <b>4</b>, <i>n</i>-Bu <b>5</b>, <math>\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}</math> <b>6</b>, <math>\text{C}_{27}\text{H}_{45}</math> <b>7</b>, <math>\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_9</math> (Glycosyl) <b>8</b>, <i>p</i>-<math>\text{C}_6\text{H}_4\text{F}</math> <b>9</b>, <math>\text{C}_6\text{F}_5</math> <b>10</b>).....</b>	<b>5</b>
2.1.1 Verfahren unter Anwendung der Glaseinschlußrohr-Technik für die Zielverbindungen <b>1</b> bis <b>3</b> und die Nebenprodukte vom Typ $\text{Re}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8$ (R = Nph <b>1a</b> , Ph <b>2a</b> , Cy <b>3a</b> ), die Kubankomplexe $[(\text{Re}(\text{CO})_3)_4(\mu_3\text{-SR})_4]$ (R = Nph <b>1b</b> , Ph <b>2b</b> , Cy <b>3b</b> , $\text{Re}(\text{CO})_5$ <b>14</b> ) sowie die Derivate $[(\text{Re}(\text{CO})_3)_4(\mu_3\text{-SNph})_2(\mu_3\text{-SPh})_2]$ <b>16</b> und $[\text{Re}_3(\mu\text{-SRe}(\text{CO})_5)(\mu\text{-SH})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9]$ <b>15</b> .....	6
2.1.2 Molekülstrukturen der Kubankomplexe von <b>16</b> und <b>1b</b> .....	11
2.1.3 Darstellung und Molekülstrukturen von <b>14</b> und <b>15</b> .....	14
2.1.4 Selektive Darstellung von Zweikernkomplexen des Typs $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$ über Thiole (RSH mit R = H <b>4</b> , <i>n</i> -Bu <b>5</b> , $\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$ <b>6</b> , $\text{C}_{27}\text{H}_{45}$ <b>7</b> , $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_9$ <b>8</b> , <i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ <b>9</b> , $\text{C}_6\text{F}_5$ <b>10</b> ) und den substitutionslabilen Zweikernkomplex $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ .....	20
2.1.5 Molekülstrukturen von <b>1</b> und <b>8a</b> .....	25
<b>2.2 Darstellung von <math>\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-EPh})(\text{CO})_8</math> (E = Se <b>11</b>, Te <b>12</b>) und <math>\text{Re}_2(\mu\text{-TePh})_2(\text{CO})_8</math> <b>13</b> .....</b>	<b>29</b>
2.2.1 Vergleich der Molekülstrukturen <b>2</b> und <b>11</b> sowie die Diskussion der Molekülstruktur <b>13</b> .....	
<b>2.3 Ligandensubstitutionsreaktion an hydridosulfidoverbrückten Zweikernkomplexen <math>\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8</math>.....</b>	<b>37</b>
2.3.1 Darstellung von Monosubstitutionsprodukten des Typs $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-L})$ (L = NCMe <b>17</b> , $\text{NCCMe}_3$ <b>18</b> , $\text{NCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ <b>19</b> , $\text{PH}_3$ <b>20</b> , $\text{PH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ <b>21</b> , $\text{Ph}_3\text{PO}$ <b>22</b> , $\text{Ph}_3\text{PS}$ <b>23</b> , $\text{PMe}_3$ <b>24</b> , $\text{P(OMe)}_3$ <b>25</b> , $\text{P(O-}i\text{-Pr)}_3$ <b>26</b> , $\text{PPh}_3$ <b>27</b> , py <b>28</b> ) und mit modifizierter Sulfidobrücke vom Typ	

Re <sub>2</sub> (μ-H)(μ-SR)(CO) <sub>7</sub> (ax-L) (R = <b>2</b> mit L = PPh <sub>3</sub> <b>29</b> , NCMe <b>30</b> , R = <b>5</b> mit L = NCMe <b>31</b> , P(OMe) <sub>3</sub> <b>32</b> , R = <b>10</b> mit L = NCMe <b>35</b> ) .....	37
2.3.2 Dynamisches Verhalten von <b>17</b> .....	44
2.3.3 Exemplarische Molekülstrukturdiskussion von monosubstituierten Produkten anhand von <b>17</b> sowie die Strukturdaten von <b>22</b> , <b>23</b> , <b>25</b> , <b>27</b> , <b>28</b> , <b>29</b> und <b>33</b> .....	48
2.3.4 Diastereomeres Derivat Re <sub>2</sub> (μ-H)(μ-SNph)(CO) <sub>7</sub> (ax-PPh <sub>2</sub> Men) <b>34</b> .....	50
<b>2.4 Darstellung von Re<sub>2</sub>(μ-H)(μ-SNph)(CO)<sub>6</sub>L<sub>2</sub> (L<sub>2</sub> = NCMe <b>35</b>, py <b>36</b>, PPh<sub>3</sub> <b>37</b>) bzw. Re<sub>2</sub>(μ-H)(μ-SNph)(CO)<sub>6</sub>(μ-L<sub>2</sub>) (L<sub>2</sub> = DPPM <b>38</b>, DPPE <b>39</b>) .....</b>	<b>53</b>
2.4.1 Exemplarische Molekülstrukturdiskussion von disubstituierten Produkten anhand von <b>35</b> sowie Strukturdaten von <b>36</b> und <b>39</b> .....	57
<b>2.5 Umsetzung von Re<sub>2</sub>(μ-H)(μ-SNph)(CO)<sub>8</sub> mit ClMPPPh<sub>3</sub> (M=Cu <b>40</b>, Ag <b>41</b>, Au <b>42</b>) .....</b>	<b>59</b>
2.5.1 Vergleich der Molekülstrukturen <b>41</b> und <b>42</b> .....	61
<b>2.6 Oxidative Kupplung von 4 mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> .....</b>	<b>65</b>
<b>2.7 Darstellung von spirocyclischen Clusterkomplexen aus Re<sub>2</sub>(μ-H) (μ-SH) (CO)<sub>8</sub> einerseits und den Metallcarbonylen Re<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(NCMe)<sub>2</sub>, Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub> (NCMe), Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> und Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> andererseits .....</b>	<b>66</b>
2.7.1 Molekülstrukturen von <b>45</b> , <b>47</b> und <b>49</b> .....	71
<b>3. Experimenteller Teil.....</b>	<b>78</b>
<b>3.1 Instrumentelle Analytik .....</b>	<b>78</b>
<b>3.2 Chemikalien und Reaktionsapparaturen .....</b>	<b>80</b>
<b>3.3 Darstellung von hydridochalkogenidoverbrückten Zweikernkomplexen Re<sub>2</sub>(μ-H)(μ-ER)(CO)<sub>8</sub> (E = Element der Gruppe 16) .....</b>	<b>82</b>
3.3.1 Re <sub>2</sub> (μ-H)(μ-SR)(CO) <sub>8</sub> (R= Nph <b>1</b> , Ph <b>2</b> , Cy <b>3</b> , H <b>4</b> , <i>n</i> -Bu <b>5</b> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH <b>6</b> , C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> <b>7</b> , C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> O <sub>9</sub> <b>8</b> , <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <b>9</b> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> <b>10</b> ) .....	82

3.3.2	Darstellung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-EPh})(\text{CO})_8$ (E = Se <b>11</b> , Te <b>12</b> ) und $\text{Re}_2(\mu\text{-TePh})_2(\text{CO})_8$ ( <b>13</b> ) .....	87
3.4	Darstellung von <b>14</b> , <b>15</b> und <b>16</b> im Glaseinschlußrohr .....	89
3.5	Ligandensubstitutionsreaktion an hydridosulfidoverbrückten Zweikern-komplexen $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$ .....	90
3.5.1	Derivate vom Typ $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-L})$ (L= NCMe <b>17</b> , NCCMe <sub>3</sub> <b>18</b> , NCCH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe <b>19</b> , PH <sub>3</sub> <b>20</b> , PH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe <b>21</b> , (Ph) <sub>3</sub> PO <b>22</b> , (Ph) <sub>3</sub> PS <b>23</b> , PMe <sub>3</sub> <b>24</b> , P(OMe) <sub>3</sub> <b>25</b> , P(O- <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub> <b>26</b> , PPh <sub>3</sub> <b>27</b> , py <b>28</b> .....	90
3.5.2	Derivate mit modifizierter Sulfidobrücke vom Typ $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_7(\text{ax-L})$ (R = <b>2</b> mit L = PPh <sub>3</sub> <b>29</b> , NCMe <b>30</b> ; R = <b>5</b> mit L = NCMe <b>31</b> , P(OMe) <sub>3</sub> <b>32</b> ; R = <b>10</b> mit L = NCMe <b>33</b> ).....	95
3.5.3	Diastereomeres Derivat $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-PPh}_2\text{Men})$ <b>34</b> .....	97
3.5.4	Darstellung von $\text{Re}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6\text{L}_2$ (L <sub>2</sub> = NCMe <b>35</b> , py <b>36</b> , PPh <sub>3</sub> <b>37</b> ) bzw. $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\mu\text{-L}_2)$ (L <sub>2</sub> = DPPM <b>38</b> , DPPE <b>40</b> )	<b>98</b>
3.6	Umsetzung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$ mit ClMPPPh <sub>3</sub> (M=Cu <b>40</b> , Ag <b>41</b> und Au <b>42</b> ) .....	101
3.7	Oxidative Kupplung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$ mit SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	103
3.8	Darstellung von spirocyclischen Clusterkomplexen aus $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$ einerseits und den Metallcarbonylen $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ , Os <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> (NCMe), Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> und Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> andererseits .....	103
4.	Zusammenfassung und Ausblick .....	106
5.	Literaturliste .....	111
6.	Dargestellte Verbindungen, Abkürzungen und Symbole .....	117

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Eines der wichtigsten interdisziplinären Gebiete in der Chemie befaßt sich mit der Synthese, Reaktivität und Aufklärung der Strukturen von Organometallverbindungen. Dieser Verbindungsklasse wird eine Schlüsselfunktion in vielen Bereichen der Chemie zugeordnet. Dabei stehen die Erforschung der chemischen Bindung, katalytischen Reaktivität, Oberflächeneffekte und der Modellcharakter der Wirkung von Metallen auf körpereigene Stoffe im Vordergrund [1, 2]. Die Wichtigkeit der Organometallverbindungen wird durch eine Reihe spezieller wissenschaftlicher Zeitschriften und die laufende Zusammenfassung herausragender Arbeitsgebiete in Reviewartikeln in den letzten Jahrzehnten eindrucksvoll belegt. Die Stoffklasse umfaßt definitionsgemäß Verbindungen mit einer und mehr direkten M-C-Bindungen und stellt ein Bindungsglied zwischen organischer und anorganischer Chemie dar.

Die geschichtliche Entwicklung der Organometallverbindungen beginnt im 18. Jahrhundert. Schon ein Jahrhundert später wurde beispielsweise das Diethylzink von Frankland um 1849 synthetisiert. Eine der älteren bekannten Verbindungen dürfte das nach Zeise benannte Salz der Formel  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$  von 1827 sein. Es wurde erst in den fünfziger Jahren als Übergangsmetall- $\pi$ -Komplex erkannt. In ihren Anfängen beschäftigte sich die Organometallchemie überwiegend mit den Hauptgruppenmetallalkylverbindungen, wie es die folgende kurze Aufzählung belegt. Als erstes war die Entdeckung der Grignard-Verbindungen im Jahr 1900 für die rasche Entwicklung der Organometallchemie verantwortlich. Dann folgte die Entwicklung der Organosiloxyl-Polymere. Für die Organoaluminium-Verbindungen gab es schließlich 1953 durch die Entdeckung der Ziegler-Katalysatoren einen weiteren großen Aufschwung. Ein wichtiger Vertreter der Organobleichemie war das Tetraethylblei als Antiklopfmittel. In den fünfziger Jahren rückten die Verbindungen der Organoborchemie als Raketentreibstoff in das Zentrum des Interesses. Darüber hinaus waren stets metallorganische Verbindungen von Arsen, Antimon und Quecksilber von physiologischer und therapeutischer Wichtigkeit. In den Anfängen dieser Chemie spielten die Übergangsmetalle keine große Rolle, weil die bis dahin geläufigen Synthesemethoden wegen des leichten kinetischen Zerfall von Übergangsmetallorganen nicht ohne weiteres anwendbar waren [3]. Erst durch die Entdeckungen der Metallcarbonyle [4], die umfassenden Arbeiten von W. Hieber [5-9] und den Nachweis katalytischer Wirksamkeit [10-14] einiger dieser Verbindungen rückten sie ins Zentrum des Interesses.



In neuerer Zeit hat sich ein intensives Forschungsinteresse um die Metallclusterverbindungen wegen ihren besonderen Bindungsverhältnissen [15, 16, 17], ihrem Modellcharakter bei biologischen Systemen (z. B. Eisen-Schwefel-Cluster als Analoga zu Fe/S-Proteiden [18, 19]) und ihrer potentiellen katalytischen Aktivität [20] entwickelt.

Die Metallcluster sind von großem technischen Interesse und werfen einige wichtige grundsätzliche Fragen auf. So stellt sich die Frage, wie viele Metalltome in einem Cluster metallische Leitfähigkeit bewirken, welche Polyedereinheiten die Vorstufe von kubisch-dichtesten Metallpackungen sind und in welchem Umfang Quantisierungseffekte im Bereich von Nanopartikeln in Clustern vorhanden sind [21]. Um diesen Fragen näher zu kommen ist es wünschenswert, Synthesen zu entwickeln, die einen systematischen Aufbau von Metallaggregaten gestatten. Solche Clustereinheiten werden durch Liganden stabilisiert. Für die vorliegende Thematik meiner Arbeit galt es, die richtige Wahl der geeigneten Substanzen zu treffen. Sie wird ebenfalls durch die große Auswahl bzw. Kombinationsmöglichkeiten von Metallen und Coliganden für Precursorverbindungen erschwert. Stabil sollte beispielsweise eine Kombination zwischen Übergangsmetallen und Schwefelliganden aufgrund ihrer hohen Affinität in Gegenwart von  $\pi$ -Akzeptorliganden in Komplexverbindungen sein.

Die chemischen Eigenschaften von Übergangsmetall-Schwefelkomplexen sind bei weitem noch nicht aufgeklärt. Dies liegt zum einen an den unvorhersehbaren Reaktionsmustern mit ungewöhnlichen Schwefelliganden und zum anderen auch an der geringen Selektivität der Reaktionen. Bei den bekannten Reaktionen ist auffällig für die Affinität, daß die Übergangsmetalle aus verschiedenen Schwefelverbindungen Schwefelatome entfernen können [22, 23]. Die direkte Umsetzung mit  $H_2S$  oder Sulfid-Ionen als Edukte ist bisher eher selten [24-31], da wohl die eingesetzten Edukte zu reaktiv sind. Bekannte Übergangsmetall-Schwefelverbindungen entstanden häufiger durch Umsetzung von Metallcarbonylen mit Schwefel [32-39] bzw. Schwefelüberträgern wie Episulfiden (Dreiringverbindungen) [40-42], Disulfanen [27, 37, 43-45], Thiocyanat [46], Kohlenoxidsulfid [47] und tert.-Butylschwefeldiimid [36, 48]. Doch stöchiometrische Umsetzungen durchzuführen bzw. den Mechanismus dieser Reaktionen anzugeben, schien schwierig zu sein. Erst durch funktionalisierte Derivate mit abspaltbaren Substituenten eröffnete sich ein Zugang zum systematischen Aufbau von sulfidischen Clustern [49, 50, 51]. Eines dieser Derivate war Bis(trimethylzinn)sulfid. Mit diesem Edukt konnte in vielen Fällen die Übertragung durch sukzessive Spaltung der Zinn-Schwefel-Bindung mit Carbonylmetall-Halogeniden erfolgen [52, 54]. Doch auch hier ließen sich in einigen Fällen komplexe Reaktionen beobachten [53, 54]. In den mehrkernigen schwefelverbrückten Übergangsmetallkomplexen kann das

Schwefelatom bis zu sechs Valenzelektronen zur Bindung heranziehen. Der Schwefel kann demzufolge als Zwei-, Drei-, Vier-, und Sechselektronendonorligand fungieren. Dadurch kommt ein drastischer elektrischer Einfluß auf die Metall-Metall-Bindungslängen zustande. Demgegenüber betrifft eine Veränderung der Elektronenzahl im Komplex die Metall-Brückenatom-Bindungslängen weniger [22, 23]. Desweiteren ist Schwefel in der Katalyse von großer technischer Bedeutung (Katalysegift und Selektivitätssteuerung) [32]. Die meisten Verbindungen, die mit Übergangsmetallen der Gruppe 7 und Schwefel dargestellt wurden, waren doppelt verbrückte Komplexe  $M_2(\mu-SR)_2(CO)_8$  ( $M$  = Metall,  $R$  = organischer Rest) [54, 55, 56, 58, 62, 63, 66, 67, 68, 69, 70, 72] und Kubankomplexe  $[M(CO)_3]_4(\mu_3-SR)_4$  [54, 55, 56, 59, 60, 61, 64, 65, 66, 68, 69].

Ein vorrangiges Ziel dieser Arbeit ist deshalb die selektive Darstellung von hydridochalkogenidoverbrückten Rheniumclustern  $Re_2(\mu-H)(\mu-ER)(CO)_8$  ( $E = S, Se, Te$  und  $R$  = organischer Rest) mit funktioneller Hydridogruppe, substituierbare Carbonylliganden und einer Lewis-Basizität der verbrückenden Chalkogene ( $E = S, Se, Te$ ) sowie die Klärung ihres Reaktionsverhaltens. Diese Verbindungen sollten weiterhin gute Synthesebausteine für eine systematische Clusterexpansion sein. Auch bei den früher durchgeführten Reaktionen von Rheniumcarbonylen mit Chalkogenliganden entstanden die oben genannten doppeltverbrückten Zweikernkomplexe  $Re_2(\mu-ER)_2(CO)_8$  und Kubankomplexe  $[Re(CO)_3]_4(\mu_3-ER)_4$ . Allerdings waren bis zur Aufnahme der eigenen Experimente in der Literatur nur zwei hydridochalkogenidoverbrückte Dirheniumkomplexe  $Re_2(\mu-H)(\mu-SR)(CO)_8$  ( $R = 3-CO_2Me-6-MeNC_9H_4$  und  $CH_2-\mu-S[Re_2(\mu-H)(CO)_8]$ ) [73, 74] und beschrieben worden. Letztere erlaubten in Analogie zu hydridophosphidoverbrückten Rheniumkomplexen  $Re_2(\mu-H)(\mu-PR_2)(CO)_8$  und doppelt phosphidoverbrückten Verbindungen  $Re_2(\mu-PR_2)_2(CO)_8$  ein breiteres Reaktionsspektrum als die doppeltchalkogenidoverbrückten Komplexe. Außerdem ergibt sich aus den bisherigen Publikationen, daß Systeme vom Typ  $Re_2(\mu-H)(\mu-Y)(CO)_8$  als funktionelle Synthone ein fester Bestandteil der Rheniumcarbonylchemie sind. Im Einzelnen sind bis heute die Systeme mit  $Y = Cl, I, CCR, CHCR_2, Pyridyl, PR_2, COOR$  präparativ für die Gewinnung von  $Re_2(\mu-H)(\mu-Y)(CO)_8$  herangezogen worden [75-84]. Dafür wurden folgende Wege beschritten:

- Thermolyse von  $Re_2(CO)_{10}$  in Gegenwart von  $HPCy_2$  oder  $HPPh_2$  im Glaseinschlußrohr
- Photolyse von  $Re_2(CO)_{10}$  in Gegenwart von  $R_2CCR_2$
- Thermolyse von  $Re_2(CO)_8(L)_2$  ( $L$  = Zweielektronendonorligand)
- Umsetzung von  $Re_2(CO)_8(NCMe)_2$  mit  $HCCR$

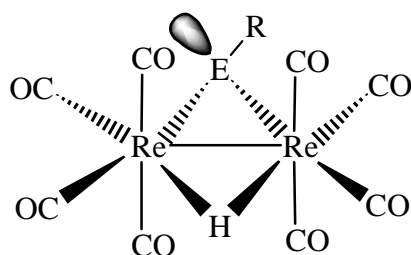
Von den genannten Synthesemethoden erschienen a) und d) für die obige Zielsetzung vorteilhaft zu sein. So war nach den bisherigen Beobachtungen die Synthesemethode b) wegen der geringen Selektivität und der bevorzugten Bildung von Kubankomplexen auszuschließen. Außerdem konnte Methode c) ebenfalls ausscheiden, weil Thiole, Selenole und Tellurole bestenfalls schwach koordinierten und sich somit labile Komplexe wie z. B.  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{HSR})_2$  nicht isolieren lassen. Schließlich bot die Methode a) einen direkten präparativen Zugang an. Sie sollte deshalb zuerst angewandt werden, obwohl bei den drastischen Reaktionsbedingungen für eine Umsetzung möglicherweise mit einer unselektiven Produktverteilung und Zerfall der Edukte zu rechnen war. Letztlich blieb dann die Methode d), um bei Selektivitätsproblemen eine hohe Selektivität der angestrebten Reaktion zum  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-ER})(\text{CO})_8$  zu gewährleisten. Dies gilt insbesondere für die thermisch empfindlichen Thiole, Selenole und Tellurole.

Nach erfolgreicher Darstellung der angestrebten Clusterkomplexe  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-ER})(\text{CO})_8$  galt es, deren Reaktivität bezüglich der Hydridobrücke (Metallierung), CO-Liganden (Substitution) und Chalkogenidobrücke (Expansion) zu studieren.

## 2. Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

### 2.1 Syntheseverfahren für hydridosulfidoverbrückte Zweikernkomplexe vom Typ $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$ (**R** = Nph **1**, Ph **2**, Cy **3**, H **4**, *n*-Bu **5**, $\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$ **6**, $\text{C}_{27}\text{H}_{45}$ **7**, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_9$ (Glycosyl) **8**, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ **9**, $\text{C}_6\text{F}_5$ **10**)

Übergangsmetallcarbonyle sind als mehrfach funktionelle Synthesebausteine für den Aufbau von Übergangsmetallclustern zu nutzen. Gezielte Clustersynthesen sind nicht trivial und erfordern eine komplexe Zusammenstellung von Grundbausteinen. Verbrückte Metallcarbonylderivate erscheinen insbesondere für den Aufbau von Übergangsmetallclustern geeignet, weil sie außer über substituierbare Carbonylliganden noch über eine funktionale Brückengruppe einerseits eine Clustererweiterung zulassen und andererseits für eine zusätzliche Stabilität von Metall-Metall-Verknüpfung sorgen. Beispielsweise ist  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Y})(\text{CO})_8]$  mit  $\text{Y} = \text{PR}_2$  [75, 76], Cl, I [77, 78, 79],  $\eta^2$ -Pyridyl [80, 81],  $\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR}$  [82],  $\eta^2\text{-CH=CRR'}$  [83],  $\text{C(R)O}$  [84] ein solches Syntheton. So wird die Reaktivität von hydridophosphidoverbrückten Clusterkomplexen im Arbeitskreis von Haupt schon seit 1984 in Bezug auf systematische Clustersynthese, Strukturgeometrien von Heterometallkomplexen, heterometallische Bindungsbeziehungen und Katalyse intensiv untersucht [75, 85-91]. Im Rahmen dieser und anderer derartiger Studien überrascht es, daß von den wenigen bekannten hydridosulfidoverbrückten Dirheniumclusterkomplexen [73, 74] bzw. Dimanganclusterkomplexen [92] bisher keine zu analogen Studien herangezogen wurden. Ein Grund dafür war möglicherweise, daß die zugehörigen Syntheserouten methodisch sehr aufwendig waren. In der vorliegenden Arbeit sollte deshalb eine Untersuchung für einen systematischen Zugang zu den hydridochalkogenidoverbrückten Verbindungen  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-ER})(\text{CO})_8$  mit  $\text{E} = \text{Schwefel, Selen und Tellur}$  (Abbildung 1) entwickelt werden, um anschließend mit den erhaltenen Clusterkomplexen Parallelen und Unterschiede zu den bekannten zweikernigen Brückenkomplexen mit anderen Brückengruppen aufzuzeigen.

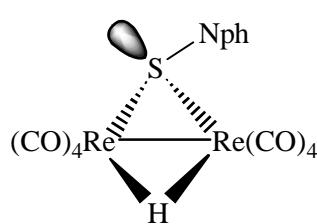


E = S, Se, Te

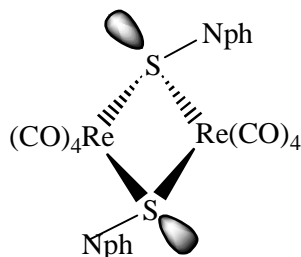
Abbildung 1: Zweikernkomplexe des Typs  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-ER})(\text{CO})_8$

**2.1.1 Verfahren unter Anwendung der Glaseinschlußrohr-Technik für die Zielverbindungen 1 bis 3 und die Nebenprodukte vom Typ  $\text{Re}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8$  (R = Nph 1a, Ph 2a, Cy 3a), die Kubankomplexe  $[(\text{Re}(\text{CO})_3)_4(\mu_3\text{-SR})_4]$  (R = Nph 1b, Ph 2b, Cy 3b,  $\text{Re}(\text{CO})_5$  14) sowie die Derivate  $[(\text{Re}(\text{CO})_3)_4(\mu_3\text{-SNph})_2(\mu_3\text{-SPh})_2]$  16 und  $[\text{Re}_3(\mu\text{-SRe}(\text{CO})_5)(\mu\text{-SH})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9]$  15**

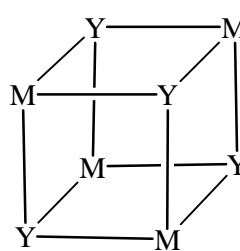
Die bekannten analogen hydridosphidoverbrückten Systeme  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8$  (R = Cy, Ph) sind durch Umsetzung von äquimolaren Stoffmengen  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  mit  $\text{HPR}_2$  im Glaseinschlußrohr bei ca.  $180^\circ\text{C}$  in guten Ausbeuten zugänglich [75, 85, 86]. Eine Übernahme dieses Synthesepinzips zur Darstellung hydridosulfidoverbrückter Systeme lag daher nahe. In Analogie wurden die Reaktanden  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  und Thio-2-naphthol in Xylollösung bei  $180^\circ\text{C}$  für 18h umgesetzt. Die dickschichtchromatographische Aufarbeitung ergab ein Stoffgemisch, dessen Produkte nach fallendem  $R_f$ -Wert geordnet sind:  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$  **1** (37%),  $\text{Re}_2(\mu\text{-SNph})_2(\text{CO})_8$  **1a** (6%),  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-SNph})]_4$  ( $\text{Re}_4\text{SNph}_4$ ) **1b** (23%) (Strukturtypen in Abbildung 2). Die prozentualen Stoffmengenanteile der bezeichneten Verbindungen sind in Klammern angegeben.



**1**



**1a**



**1b** M =  $\text{Re}(\text{CO})_3$ , Y = SNph

Abbildung 2: Produkte der Umsetzung zwischen  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{HSNph}$

Die drei erhaltenen Produkte dokumentieren einen unselektiven Reaktionsablauf. Es bildeten sich neben dem angestrebten Produkt **1** die beiden Nebenprodukte **1a** und **1b**. Letztere Strukturtypen, einschließlich optimierter Synthesen, sind bereits bekannt [54-72]. So entstehen die publizierten zweifach sulfidoverbrückten Systeme durch Umsetzung der Produkte  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  bzw.  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  und  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{S}$  in nahezu quantitativer Ausbeute [54]. Unter Thermolysebedingungen verlieren sie einen CO-Liganden pro Re-Atom und bilden durch Dimerisierung den Kubankomplex  $[\text{Re}(\mu_3\text{-SR})(\text{CO})_3]_4$  (  $\text{R} = \text{SnMe}_3$  ) [54].

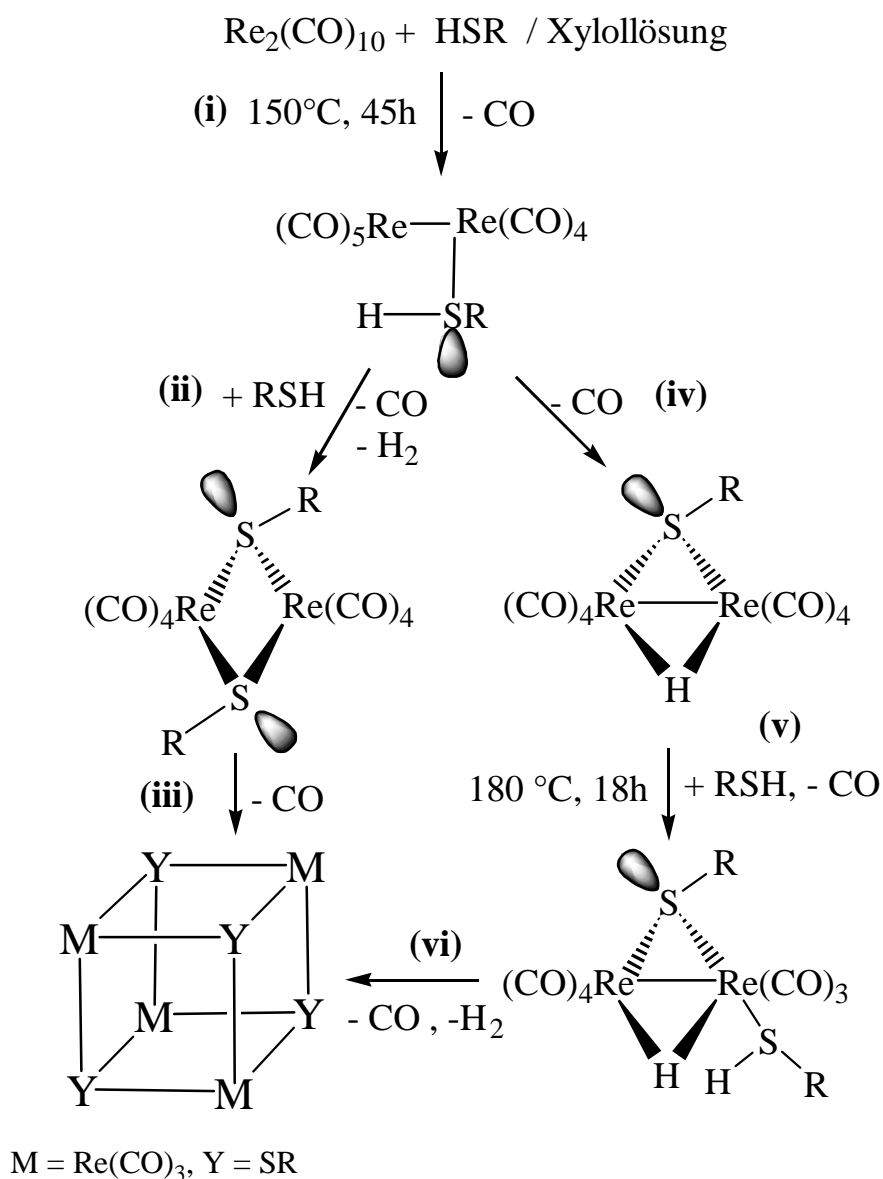
Um selektive Reaktionsbedingungen für die Bildung des gewünschten Zweikernkomplexes **1** zu bestimmen, wurden die erforderlichen Versuchsreihen mit einer Variation des Eduktverhältnisses, der Temperatur und der Reaktionsdauer fortgeführt. Das beste Umsetzungsergebnis für **1** mit einer Produktausbeute von 60% ergab sich schließlich bei Wahl eines äquimolaren Verhältnisses der beiden Produkte, 48h Reaktionsdauer und der auf 150°C erniedrigten Reaktionstemperatur. Diese optimierten Reaktionsbedingungen fanden nun auch bei anderen Thiolen  $\text{RSH}$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) und  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  eine Anwendung. Sie ergaben die in Tabelle 1 aufgeführten prozentualen Produktanteile. Der Anteil des unumgesetzten Edukts  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  lag jeweils im Bereich um 10%.

Tabelle 1: Prozentuale Produktausbeuten

R =	Nph	Ph	Cy
$\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$ <b>1-3</b>	61%	59%	56%
$\text{Re}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8$ <b>1a-3a</b>	6%	8%	6%
$\text{Re}_4(\mu_3\text{-SR})_4(\text{CO})_{12}$ <b>1b-3b</b>	10%	12%	14%

Sämtliche durchgeführte Versuchsreihen hatten gemeinsam, daß die Bildung des bekannten Kubankomplexes bei Temperaturen  $>150^\circ\text{C}$  zunehmend eintrat. Parallel dazu ging sie für die Zielverbindung **1** zurück. Bei einer Temperaturerniedrigung wurde die Gesamtproduktausbeute zu gering, weil die zur Produktentstehung erforderliche thermische Labilisierung der CO-Liganden in  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  nicht mehr gewährleistet war [93]. Auch bei einem Eduktverhältnis Thiol /  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  kleiner 1 änderte sich an den bisherigen relativen

Produktausbeutenverhältnissen nichts, aber die Ausbeuten wurden noch geringer. Die erhaltene Produktentstehung ist in Schema 1 als Vorschlag skizziert.



Schema 1: Vorschlag zum mechanistischen Reaktionsablauf

Nach Thermolyseversuchen mit zwei unterschiedlichen Rheniumisotopen in  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  wurden in Einschlußrohren bei Temperaturen  $>150^\circ\text{C}$  zunehmend die CO-Liganden dissoziiert [93]. An deren Stelle tritt nun das Thiol (Reaktionsschritt i), welches über eines seiner beiden freien Elektronenpaare koordiniert. Dieses hochreaktive Intermediat konnte auf 2 Wegen weiterreagieren. Im Teilschritt (ii) kommt es durch Protonierung zur Spaltung der Re-Re-Bindung, wodurch die im Schema 1 nicht skizzierten Zwischenprodukte  $\text{HRe}(\text{CO})_5$

und  $\text{RRe}(\text{CO})_4$  auftreten konnten. Ersteres würde sofort mit einem weiteren Äquivalent  $\text{RSH}$  unter Eliminierung von  $\text{H}_2$  zu dem bekannten Intermediat  $\text{RRe}(\text{CO})_5$  reagieren. Letzteres dimerisiert unter  $\text{CO}$ -Abspaltung mit dem anderen Intermediat  $\text{RRe}(\text{CO})_4$  direkt zum beobachteten  $\text{Re}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8$ . Die vorgeschlagene  $\text{Re-Re}$ -Spaltungsreaktion wurde durch das folgende Experiment nachgewiesen. Durch oxidative Umsetzung von  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  mit  $\text{TMNO}$  in  $\text{THF}$ -Lösung wurde zunächst  $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{THF})$  und  $\text{CO}_2$  hergestellt. Dann reagierte dieser Zwischenkomplex mit 1 Äquivalent  $\text{HSNph}$  zu  $\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{HSNph}$ . Nach 2h Reaktionsdauer bei Raumtemperatur ließ sich mittels gemessener  $^1\text{H-NMR}$ - und  $\text{IR}$ -Spektren aus der Reihe der diskutierten Intermediate die Bildung sowohl von  $\text{HRe}(\text{CO})_5$  ( $\delta$  ( $\text{THF-d}_8$ ): -5,2 (s, 1 H) als auch der isolierte  $\text{Re}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8$  durch Spektrenvergleich sichern [55, 56, 94, 95]. Die Zielverbindung **1** bildete sich nicht. Eine solche  $\text{Re-Re}$ -Spaltung sollte bei den jetzt angewandten höheren Reaktionstemperaturen kinetisch benachteiligt sein, weil dabei erstmals das Produkt **1** zu erhalten ist (Schritt **iv**). In diesem Fall wird am benachbarten  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragment bevorzugt ein  $\text{CO}$ -Ligand abgespalten, so daß sich das ungesättigte Teilchen durch eine intramolekulare oxidative Addition der  $\text{SH}$ -Gruppe stabilisiert. Bei der hohen Temperatur von  $180^\circ\text{C}$  sollte  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  in Gegenwart von  $\text{RSH}$  über die naheliegende Zwischenstufe  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_7(\text{HSR})$  nachfolgend unter Eliminierung von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  gleichfalls zum Kubankomplex (Reaktionsschritte **v** und **vi**) abreagieren. Diese Hypothese konnte dadurch bestätigt werden, daß sich in einem Glaseinschlußrohr der Zweikernkomplex **1** in äquimolaren Stoffmengen mit  $\text{HSNph}$  in Xylollösung bei  $180^\circ\text{C}$  tatsächlich zu dem erwarteten Kubankomplex **1b** umsetzt.

Nach diesem Untersuchungsergebnis sollte es auch möglich sein, einen Kubankomplex mit zwei verschiedenen Organoschwefelbrücken zu synthetisieren. Dazu wurde **1** mit Thiophenol bei  $180^\circ\text{C}$  in einem Glaseinschlußrohr 18h lang umgesetzt. Nach chromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde der gesuchte neue Kubankomplex  $[\text{Re}(\text{CO})_3]_4(\mu_3\text{-SNph})_2(\mu_3\text{-SPh})_2$  **16** in 70 % Ausbeute erhalten. Seine Charakterisierung erfolgte durch gemessene  $\text{IR}$ -,  $^1\text{H-NMR}$ -Daten und eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 3).

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse dokumentieren, daß stets der Kubankomplex  $\text{Re}_4(\mu_3\text{-SR})_4(\text{CO})_{12}$  das thermodynamisch bevorzugte Produkt in den untersuchten Reaktionssystemen  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  /  $\text{HSR}$  ist. Durch die getroffene Wahl der Reaktionsbedingungen und geschickte Reaktionsführung war es jedoch möglich geworden, das angestrebte  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  zum Hauptprodukt zu machen. Entscheidend ist dabei das Verhältnis der relativen Geschwindigkeiten der mehrstufigen Reaktionen in den Schritten (**ii**) und (**iv**). Scheinbar wird



im Temperaturbereich zwischen 150-180°C (Optimum für **1**) die Re-Re-Bindungsspaltung im Schritt (ii) zugunsten der Beibehaltung dieser Bindung und größere Dissoziationsbereitschaft für einen CO-Liganden zurückgedrängt.

Die IR-Spektren von **1a-3a** (Tabelle 2) zeigen 4 intensitätsstarke und an der kurzwelligen Seite eine sehr schwache  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbande. Im Prinzip sollte hier das für eine cis- $\text{M}(\text{CO})_4$ -Einheit mit  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie zu erwartende Muster mit vier  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden auftreten. Die Symmetrie des Moleküls ist durch die vorhandene syn-anti-Isomerie der an den Schwefelatomen gebundenen Reste R jedoch geringer, so daß die beobachtete höhere Zahl derartiger Schwingungsbanden zu erwarten ist [69-71].

Tabelle 2:  $\nu_{\text{CO}}$ -IR-(THF) Daten von  $\text{Re}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8$  (**1a-3a**)

	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]				
<b>1a</b>	2110 vw	2098 m	2019 vs	1992 m	1954 m
<b>2a</b>	2118 vw	2098 m	2019 vs	1992 m	1954 m
<b>3a</b>	2106 vw	2098 m	2009 vs	1989 m	1944 m

Im Falle der Kubankomplexe  $\text{Re}_4(\mu_3\text{-SR})_4(\text{CO})_{12}$  liegt eine hohe Symmetrie ( $\text{T}_d$ ) vor, so daß ein einfaches  $\nu_{\text{CO}}$ -IR-Spektrum zu erwarten ist (Tabelle 3). Die  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Einheit ( $\text{C}_{3v}$ ) bzw. die Schwefeleinheiten bilden jeweils einen Tetraeder. Nur durch eine unpolare Wechselwirkung sterisch anspruchsvoller Liganden auf den Würfecken ist eine Verzerrung des Würfels deutbar. Dadurch dürften für die Kubankomplexe mit R = Nph bzw. Ph (**1b**, **2b**) im  $\nu_{\text{CO}}$ -IR-Spektrum drei Absorptionsbanden statt der geforderten zwei für eine ideale lokale  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie der  $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Einheiten vorhanden sein [69-71].

Tabelle 3:  $\nu_{\text{CO}}$ -IR-(THF) Daten von  $\text{Re}_4(\mu_3\text{-SR})_4(\text{CO})_{12}$  (**1b-3b**) und **16**

	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
<b>1b</b>	2052 vw	2033 vs	1940 m
<b>2b</b>	2054 vw	2033 vs	1944 m
<b>3b</b>		2023 vs	1932 s
<b>16</b>		2033 vs	1938 m

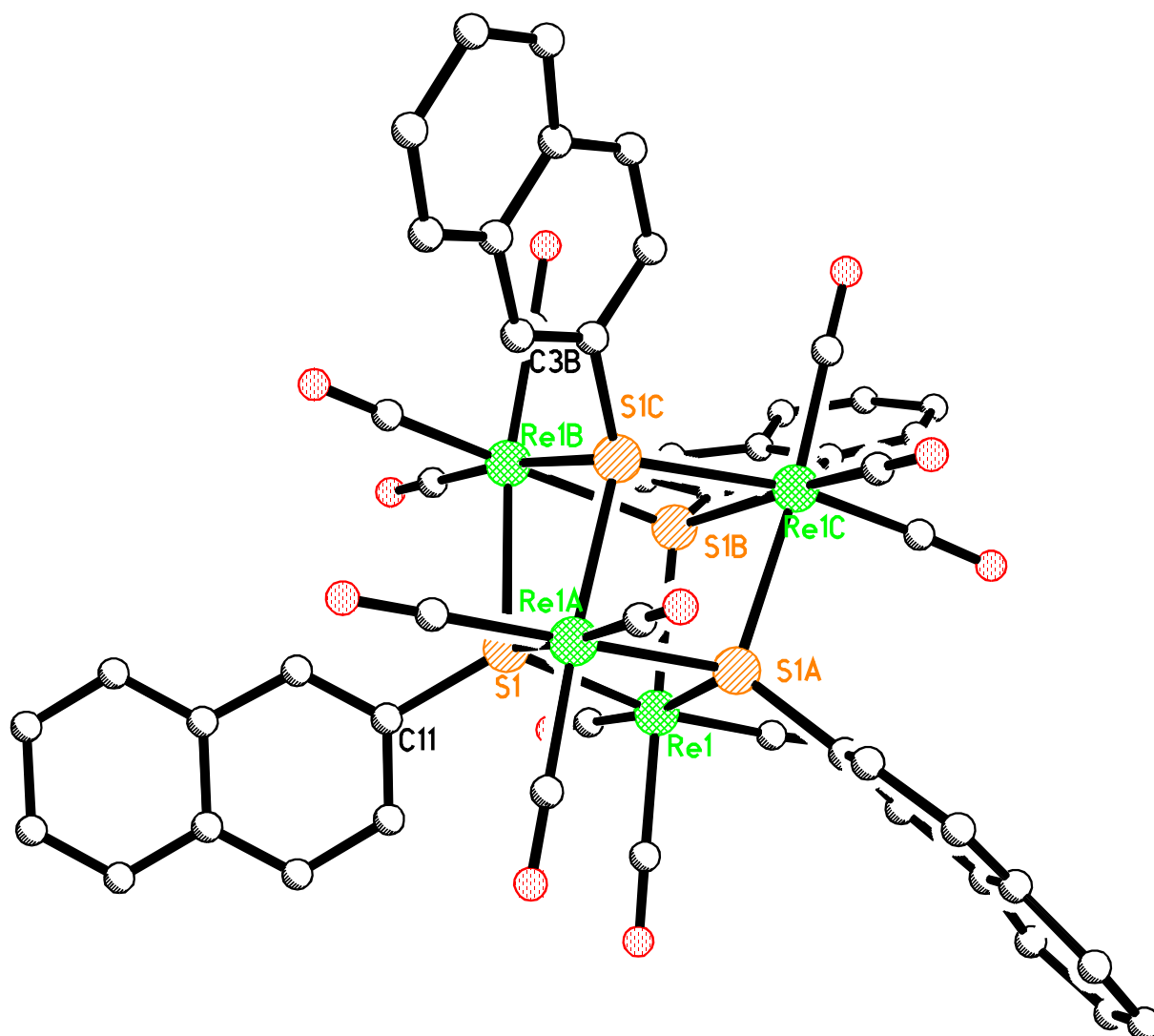
### 2.1.2 Molekülstrukturen der Kubankomplexe 16 und 1b

**Derivat 16:** Der aus *n*-Pentan/ $\text{CHCl}_3$ -Lösung nach Dampfdruckausgleichsmethode erhaltene hellgelbe Einkristall liegt im tetragonalen Kristallsystem von der Raumgruppe  $P4_2/nbc$  vor (Formeleinheit  $Z = 4$ ). Die Gitterkonstanten betragen  $a = 14,489 (2) \text{ \AA}$ ,  $b = 14,489 (2) \text{ \AA}$  und  $c = 22,200 (6) \text{ \AA}$ . Der Molekülaufbau und die Bezeichnung der Atome werden in Abbildung 3 veranschaulicht. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Bindungslängen und -winkel von **16**

Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]		Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	
Re1-S1A	2,508 (2)	S1A-Re1-S1	76,81 (7)
Re1-S1	2,514 (2)	S1A-Re1-S1B	77,78 (7)
Re1-S1B	2,522 (2)	S1-Re1-S1B	76,54 (7)
S1-Re1B	2,508 (2)	Re1B-S1-Re1	102,37 (8)
S1-Re1A	2,522 (2)	Re1B-S1-Re1A	100,44 (7)
		Re1-S1-Re1A	101,95 (7)

Die Molekülstruktur entspricht einem verzerrten Würfel auf dessen Ecken sich alternierend  $\text{Re}(\text{CO})_3$ - und  $\text{SNph}$ - bzw.  $\text{SPh}$ -Fragmente befinden. Aufgrund der mäßigen Qualität des Einkristalls sind die mit Schwefel besetzten Ecken des Würfels mit 50%  $\text{SPh}$ -Liganden und 50%  $\text{SNph}$ -Liganden fehlgeordnet besetzt. Die nichtbindenden  $\text{Re} \cdots \text{Re}$ -Abstände liegen im Bereich von  $3,865 (1) \text{ \AA}$  bis  $3,913 (1) \text{ \AA}$  und haben somit die gleiche Größenordnung wie in der Verbindung  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SMe})]_4$  ( $3,853$  bis  $3,957 (3) \text{ \AA}$ ) [96]. Die  $\text{Re-S}$ -Bindungslängen (Mittelwert  $2,515 (2) \text{ \AA}$ ) sind im Rahmen der Standardabweichung gleich. Jede der vier benachbarten  $\text{SRe}(\text{CO})_3$ -Einheiten erreicht durch die drei Nachbargruppen am  $\text{Re}$ -Zentralatom eine verzerrt oktaederische Ligandenumgebung. Aus den  $\text{Re-S-Re}$ -Winkelwerten zwischen  $100,44 (7)^\circ$  und  $102,37 (8)^\circ$  deutet sich ein Trend zur  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung des Schwefels an.

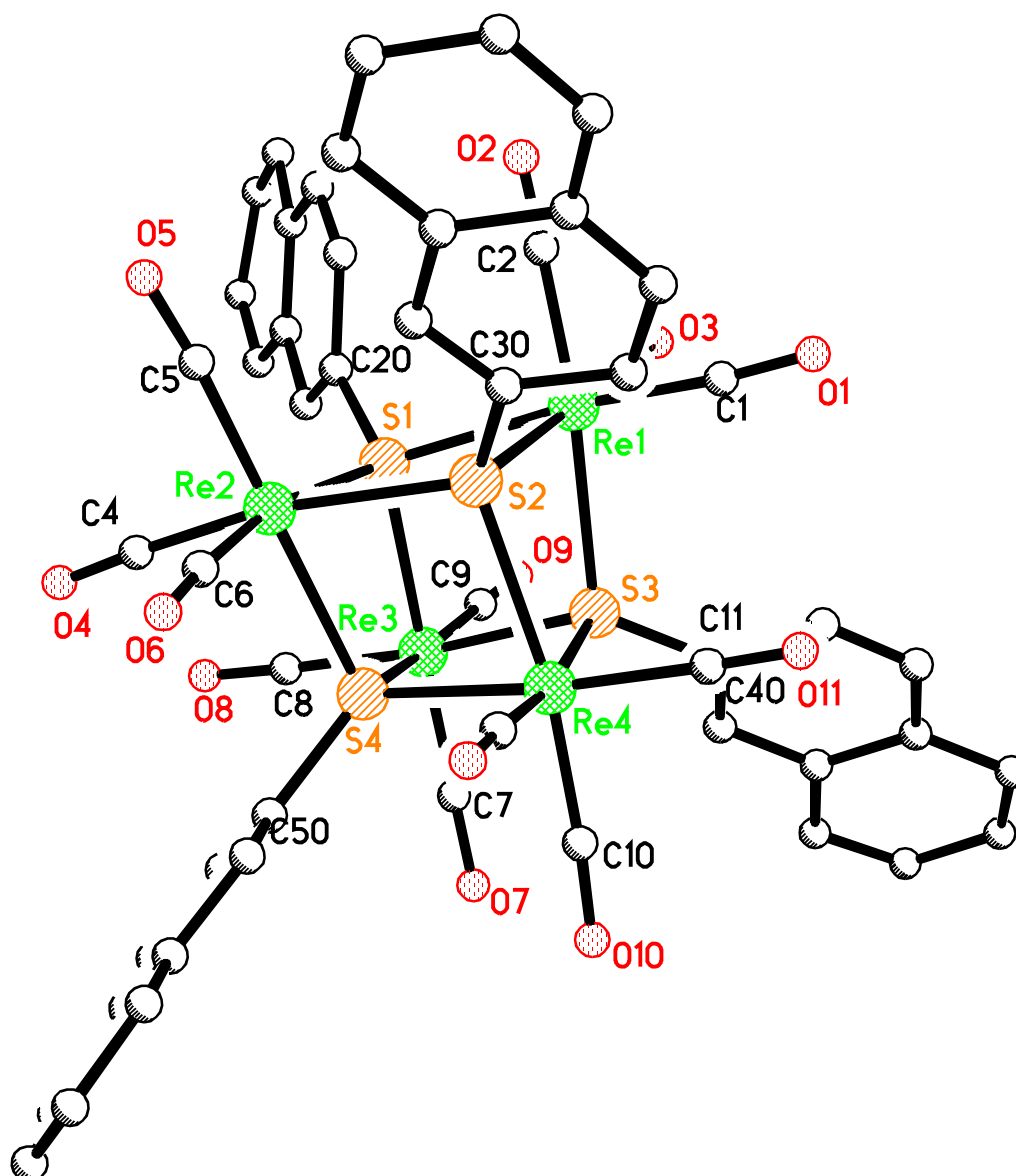
Abbildung 3: Molekülstruktur von **16**

**Derivat 1b:** Die Titelverbindung kristallisierte aus  $\text{CHCl}_3$  nach der Dampfdruckausgleichsmethode mit *n*-Pentan. Sie zeigte mit 8 Formeleinheiten je Elementarzelle im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P4_2/n$ . Als Gitterparameter ergaben sich:  $a = 18,020(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 18,020(2) \text{ \AA}$  und  $c = 31,705(6) \text{ \AA}$ . Den Molekülaufbau veranschaulicht Abbildung 4. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Bindungslängen und –winkel von **1b**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]			
Re1-S2	2,518 (4)	S3-Re1-S1	77,42 (12)	Re3-S1-Re1	101,13 (13)
Re1-S3	2,528 (4)	S4-Re2-S1	78,30 (12)	Re1-S1-Re2	103,51 (14)
Re1-S1	2,529 (4)	S4-Re2-S2	77,03 (13)	Re3-S1-Re2	98,80 (13)
Re2-S2	2,545 (4)	S3-Re3-S1	78,00 (12)	Re4-S2-Re2	100,74 (14)
Re2-S1	2,531 (4)	S4-Re4-S2	76,76 (13)	Re1-S2-Re4	99,22 (14)
Re2-S4	2,486 (4)	S4-Re4-S3	75,94 (12)	Re1-S3-Re4	98,70 (14)
Re3-S1	2,513 (4)	S2-Re1-S3	79,23 (18)	Re1-S2-Re2	103,44 (14)
Re3-S4	2,504 (4)	S2-Re1-S1	76,14 (13)	Re3-S4-Re4	103,37 (13)
Re3-S3	2,513 (4)	S1-Re2-S2	75,64 (12)	Re3-S3-Re1	101,17 (14)
Re4-S2	2,529 (4)	S4-Re3-S3	76,64 (13)	Re3-S3-Re4	102,51 (14)
Re4-S3	2,539 (4)	S4-Re3-S1	78,30 (12)	Re2-S4-Re3	100,26 (13)
Re4-S4	2,517 (4)	S2-Re4-S3	78, 83 (13)	Re2-S4-Re4	102,71 (14)

Auch bei der Verbindung **1b** mit gleichen Sulfidobrückenatomen handelt es sich um eine verzerrte Kubangeometrie, obwohl die Reste R der Sulfidoatome nun gleich sind. Analoge bekannte Kubankomplexe sind:  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{SMe})]_4$  [96],  $[\text{Mn}(\text{CO})_3]_4(\mu_3\text{-SPh})_4$  [97],  $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-S})_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  [98],  $[\text{MnSR}(\text{CO})_3]_4$  [99]. Die nichtbindenden Re-Re-Abstände sind analog denen in **16**. Die Re-S-Bindungslängen variieren zwischen 2,486 (4) Å (Re2-S4) und 2,545 (4) Å (Re2-S2) stärker als in **16**.

Abbildung 4: Molekülstruktur von **1b**

### 2.1.3 Darstellung und Molekülstrukturen von **14** und **15**

Die Umsetzungserfolge mit  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  und Thiolen ( $\text{RSH}$ ) zu den Komplexen  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  legten es nahe, eine analoge Reaktion mit Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  statt Thiolen  $\text{RSH}$  durchzuführen. Dadurch konnte sich der SH-funktionale Clusterkomplex **4** bilden. Zur Realisierung dieses Vorhabens wurde  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  mit einer  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigen Xylollösung bei  $150^\circ\text{C}$  10h erhitzt. Dabei entstanden unlösliche gelbe, orangefarbende und schwarze Produktkristalle, die unter dem Mikroskop per Hand nach ihrer Farbe ausgelesen wurden. Die

in geringer Stoffmenge ( $\sim 3\%$  des Produktgemisches) erhaltenen gelben und orangefarbenen Kristalle waren für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet. Nach diesen Strukturergebnissen handelte es sich bei den gelben Kristallen um  $[\text{Re}(\mu_4\text{-S}(\text{Re}(\text{CO})_5))(\text{CO})_3]_4$  **14** [69] und den orangefarbenen um  $\text{Re}_3(\mu_4\text{-S}(\text{Re}(\text{CO})_5))(\mu\text{-SH})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9$  **15** (Abbildung 5). Der Hauptteil des Produktgemisches waren schwarze Kristalle, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nicht eigneten. Zur Verbesserung der Selektivität dieser Reaktion wurden keine weiteren Versuche durchgeführt.

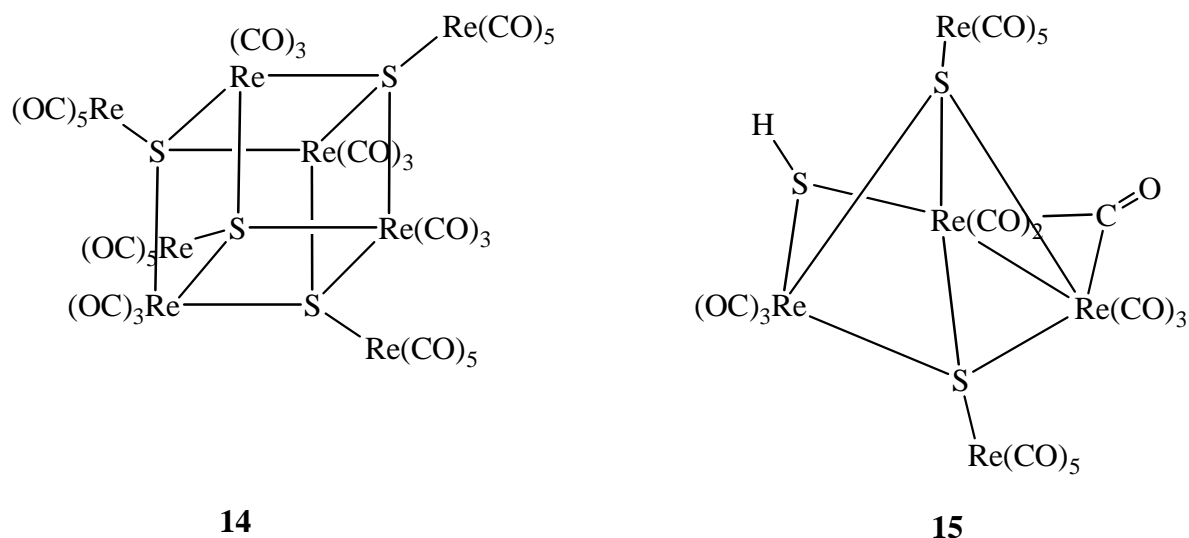


Abbildung 5: Skizzen der Molekülstrukturen von **14** und **15**

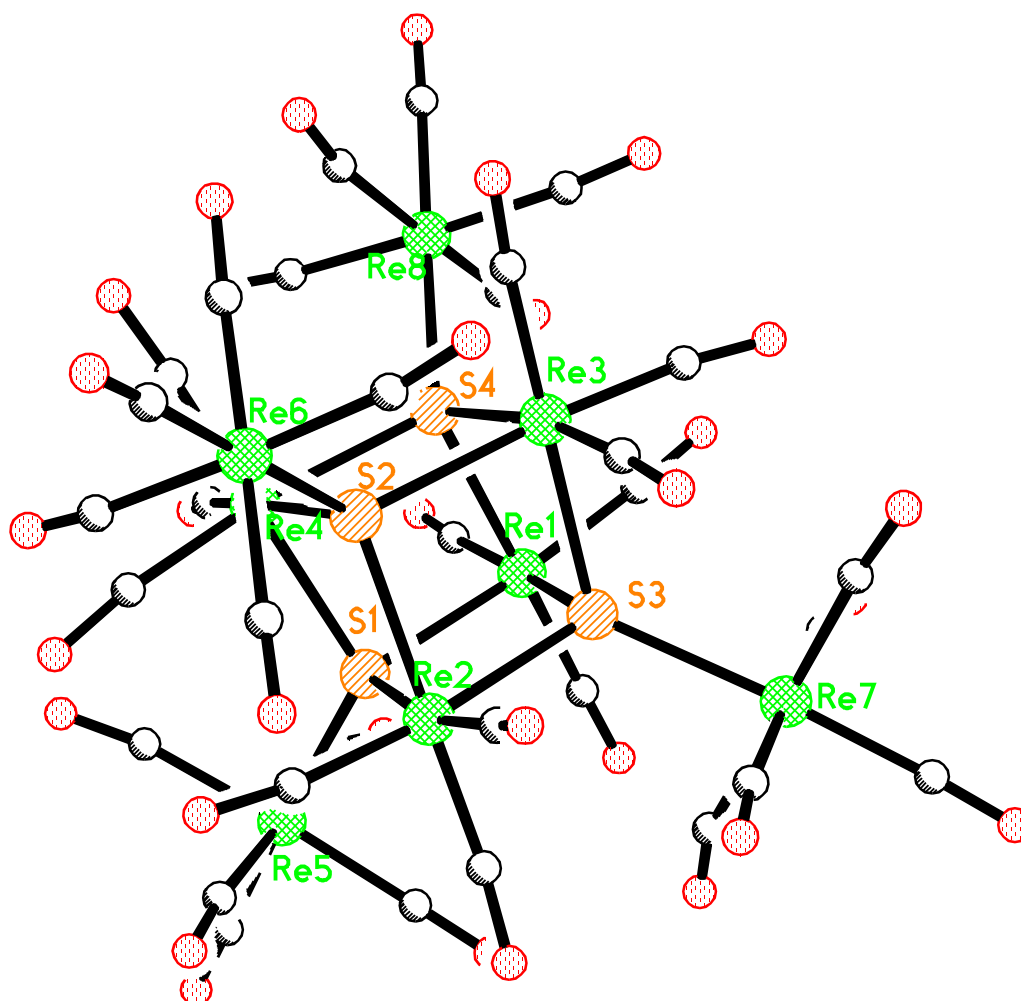
Bei den strukturmäßig unbekannten schwarzen Kristallen scheint es sich um ein hypothetisches Polymer zu handeln, das offensichtlich Ähnlichkeit mit einer entsprechenden Verbindung hatte [69].

**Derivat von 14:** Die gelben Einkristalle hatten eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$ . Folgende Gitterparameter wurden gefunden:  $a = 17,036 (3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,594 (2) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,152 (3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 105,80 (1)^\circ$ . Der Molekülaufbau und die Bezeichnung der Atome werden in Abbildung 6 veranschaulicht. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Bindungslänge und –winkel von **14**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]			
Re1-S1	2,558 (5)	S3-Re1-S4	82,86 (18)	Re5-S1-Re1	118,0 (2)
Re1-S3	2,546 (6)	S3-Re1-S1	75,85 (17)	Re4-S2-Re3	103,6 (2)
Re1-S4	2,546 (6)	S4-Re1-S1	82,32 (17)	Re4-S2-Re2	95,9 (2)
Re2-S1	2,546 (6)	S3-Re2-S1	76,16 (17)	Re3-S2-Re2	95,44 (17)
Re2-S2	2,554 (6)	S1-Re2-S2	82,28 (18)	Re2-S3-Re1	104,25 (19)
Re2-S3	2,541 (5)	S2-Re3-S4	76,51 (17)	Re2-S3-Re3	95,39 (17)
Re3-S2	2,539 (5)	S2-Re3-S3	82,89 (17)	Re1-S3-Re3	95,53 (17)
Re3-S3	2,554 (5)	S4-Re3-S3	82,66 (18)	Re4-S4-Re1	95,95 (18)
Re3-S4	2,548 (6)	S2-Re4-S4	76,73 (17)	Re4-S4-Re3	103,20 (19)
Re4-S1	2,539 (6)	S2-Re4-S1	82,76 (18)	Re1-S4-Re3	95,66 (18)
Re4-S2	2,536 (6)	S4-Re4-S1	82,84 (17)		
Re4-S4	2,539 (5)	Re4-S1-Re2	96,0 (2)		
Re5-S1	2,557 (6)	Re4-S1-Re5	120,6 (2)		
Re6-S2	2,569 (6)	Re2-S1-Re5	118,4 (2)		
Re7-S3	2,543 (5)	Re4-S1-Re1	95,64 (17)		
Re8-S4	2,553 (5)	Re2-S1-Re1	103,73 (19)		

Das Molekülfragment veranschaulicht gleichfalls eine verzerrte Würfelgeometrie, auf dessen Ecken sich alternierend  $\text{Re}(\text{CO})_3$  und  $\text{SRe}(\text{CO})_5$ -Einheiten befinden. Die vier nichtbindenden  $\text{Re} \cdots \text{Re}$ -Abstände unterscheiden sich. Sie reichen von 3,768 (1) Å bis 4,015 (1) Å. Allerdings sind alle  $\text{Re-S}$ -Bindungslängen trotz der Beteiligung von unterschiedlichen Rheniumcarbonylfragmenten im Rahmen der Standardabweichung gleichlang.

Abbildung 6: Molekülstruktur von **14**

**Precursorkomplex von 15:** Die Titelverbindung kristallisierte im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P2_1/C$  und den Gitterparametern:  $a = 17,036(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,594(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 17,152(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 105,80(1)^\circ$ . In der Tabelle 7 sind ausgewählte Bindungsabstände und –winkel zusammengefaßt. Der Molekulaufbau und die Bezeichnung der Atome werden in Abbildung 7 veranschaulicht.



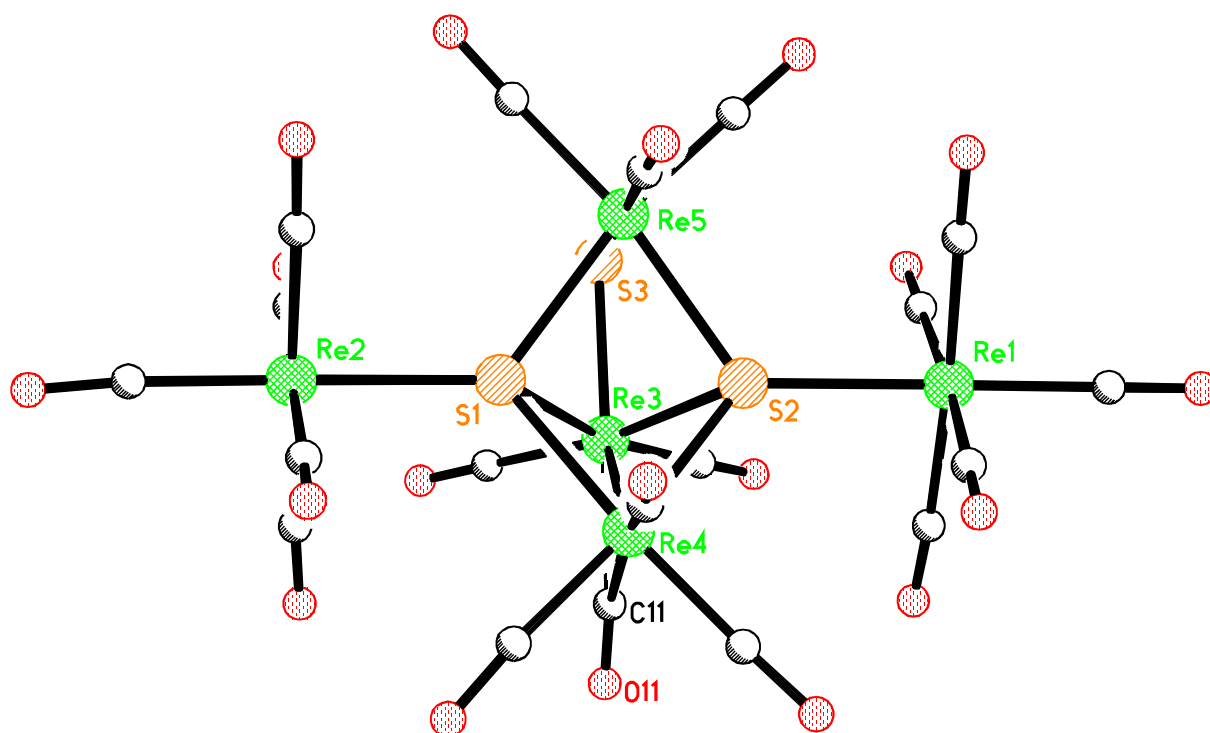
Tabelle 7: Bindungslängen und –winkel von **15**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-S2	2,498 (3)	S1-Re3-S2	71,75 (11)
Re2-S1	2,483 (3)	S1-Re4-S2	72,75 (11)
Re5-S1	2,498 (3)	S2-Re5-S1	71,86 (11)
Re5-S2	2,494 (3)	Re4-S1-Re5	104,19 (12)
Re4-S1	2,468 (4)	Re4-S2-Re1	125,17 (14)
Re4-S2	2,472 (4)	Re3-S3-Re5	83,40 (17)
Re5-S3	2,500 (6)	Re3-C11-Re4	79,8 (5)
Re3-S3	2,402 (6)		
Re3-Re4	3,0089 (10)		
Re3-C11	2,098 (17)		
Re4-C11	2,559 (16)		
Re4-C14	1,886 (17)		
Re3-S1	2,498 (4)		
Re2-S2	2,501 (3)		
Re3-C13	1,931 (17)		

Das zentrale Molekülfragment in **15** ist eine trigonale Bipyramide, deren Basis aus drei Re-Atome (Re3, Re4, Re5) besteht und deren apikale Position durch die beiden  $\mu_4$ -gebundenen Schwefelatome S1 und S2 besetzt sind. An die beiden letztgenannten Schwefelatome ist jeweils noch eine terminale  $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Einheit gebunden, so daß diese Schwefelatome von 4 Re-Atomen tetraedrisch umgeben sind. Das Re5-Atom ist oktaedrisch von drei CO-Liganden, einem  $\mu$ -SH-Liganden und zwei  $\mu_4$ -S-Liganden umgeben. Die CO-Liganden sind dabei facial angeordnet. Re4 ist unter Vernachlässigung der Metall-Metall-Bindung verzerrt oktaedrisch von drei endständigen CO-Liganden, einem  $\mu$ -CO-Liganden und zwei  $\mu_4$ -S-Liganden umgeben. Beim Re3 liegt ein ähnlicher verzerrter Koordinationsoktaeder vor, der jedoch aus zwei CO-Liganden, einem  $\mu$ -CO-Liganden, zwei  $\mu_4$ -S-Liganden und einem  $\mu$ -SH-Liganden gebildet wird. Nur der Metall-Metall-Abstand Re3-Re4 ist mit 3,0089 (10) Å als bindend anzusehen. Die Abstände Re3-Re5 (3,262 (1) Å) und Re4-Re5 (3,918 (1) Å) sind deutlich länger als eine Re-Re-Einfachbindung, wie der Vergleich mit  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  (Re-Re: 3,041 (1) Å)

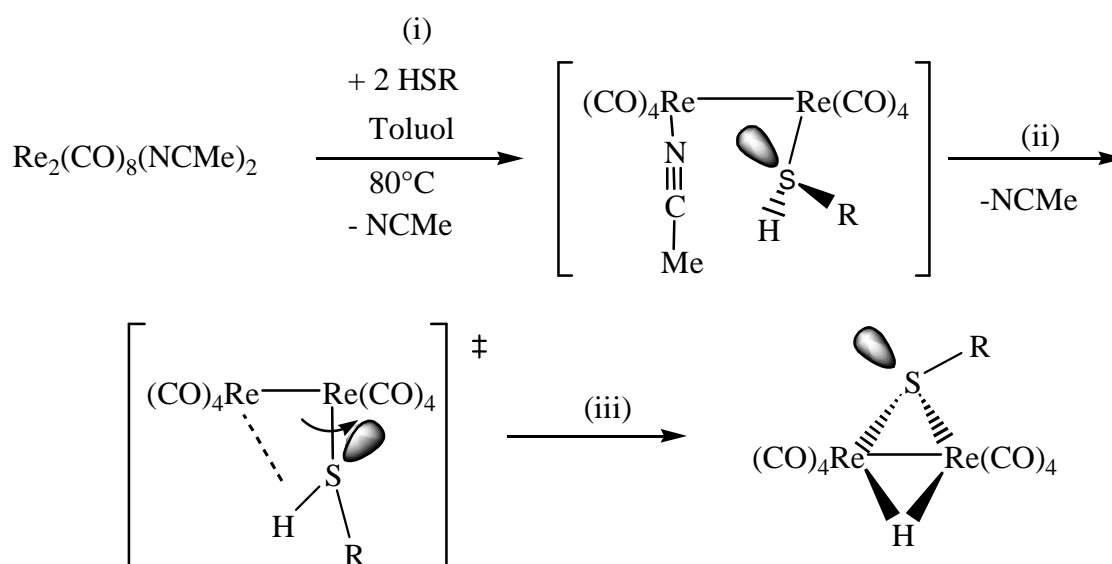
[100] zeigt. Die Distanzen zwischen Re1-S2 und Re2-S1 (2,498 (3) Å, 2,483 (3) Å) sind im Rahmen der Standardabweichung gleich. Die Re5-S1- und Re5-S2-Bindungslängen ( 2,498 (3) Å, 2,494 (3) Å ), sowie Re4-S1 2,468 (4) Å und Re4- S2 2,472 (4) Å sind untereinander gleich. Jedoch unterscheiden sich Bindungslängenpaare Re5-S1 / Re5-S2 und Re4-S1 / Re4-S2 deutlich. Diese Beobachtung ist noch drastischer bei den Re5-S3 2,500 (6) Å und Re3-S3 2,402 (6) Å. Auch die Bindung des  $\mu$ -CO-Liganden ist unsymmetrisch, was durch die unterschiedlichen, Bindungslängen Re3-C11 2,098 (17) Å und Re4-C11 2,559 (16) Å verdeutlicht wird. Da es sich bei der Verbindung **15** um einen elektronenpräzisen Clusterkomplex (18-Valenzelektronenregel) handelt, ist wohl am  $\mu$ -S3-Ligand außer einer  $\text{Re}(\text{CO})_3$ - und  $\text{Re}(\text{CO})_2$ -Einheit noch ein H-Atom vorhanden.

Abbildung 7: Molekülstruktur von **15**



**2.1.4 Selektive Darstellung von Zweikernkomplexen des Typs  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  über Thiole (RSH mit R = H **4**, *n*-Bu **5**,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$  **6**,  $\text{C}_{27}\text{H}_{45}$  **7**,  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_9$  **8**, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$  **9**,  $\text{C}_6\text{F}_5$  **10**) und den substitutionslabilen Zweikernkomplex  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$**

Nach Studium der Literatur zur Darstellung ähnlicher Clusterkomplexe des Typs  $[\text{M}_3(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_{10}]$  (M= Ru, Os) durch Umsetzung von  $\text{M}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$  mit einem Äquivalent RSH, die schon bei Raumtemperatur stattfand [101], bot es sich an, für die Zielsetzung eigener Experimente die ähnliche substitutionslabile Verbindung  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  als Edukt zu testen. Sie wurde durch Oxidation von  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  mit Iodosobenzol in Acetonitril als Festkörper hergestellt [102] und dieser mit zwei Äquivalenten des entsprechenden Thiols RSH in Toluollösung bei  $80^\circ\text{C}$  in 15-30 Minuten umgesetzt. Durch IR-Kontrolle der  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbande des Eduktes bei  $2069\text{ cm}^{-1}$  wurde der vollständige Umsatz festgestellt. Diese Reaktionsführung garantierte, daß als einziger Produkttyp  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  entsteht (Schema 2). Er wurde  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und IR-spektroskopisch identifiziert.



Schema 2: Reaktionsablauf für  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  mit RSH in Toluollösung

Trotz der vollständigen Produktbildung gelang es nur mit dem dickschichtchromatographischen Trennverfahren Produktausbeuten zwischen 60% und 80% zu erzielen.

Im Verlauf dieser Produktentstehung spaltet sich im ersten Schritt bei 80°C ein labiler Acetonitrilligand ab. Bei Temperaturen kleiner 80°C verringert sich die Ausbeute drastisch. In der Ligandenaustauschreaktion tritt an die freie Koordinationsstelle das Thiol (RSH). Das verbleibende freie Elektronenpaar des Schwefels bewirkt die sofortige Verdrängung des zweiten Acetonitrilliganden unter Entstehung der Hydrido- und Sulfido-Brückengruppe im Produkt. Formal folgt der Freisetzung des labilen Liganden eine intramolekulare oxidative Addition der SH-Funktion an die Dirheniumeinheit. Unter solchen milden Reaktionsbedingungen gelang es nun auch mit Schwefelwasserstoff statt Thiol bei 80°C  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$  **4** zu synthetisieren. Die im Schema 2 postulierten Zwischenstufen konnten spektroskopisch nicht beobachtet werden. Der Reaktionsschritt (i) verläuft spontan, so daß auch im IR-Spektrum das zugehörige Zwischenprodukt nicht erscheint. Für die Folgereaktion (ii) wird vorgeschlagen, daß die freie Drehbarkeit der HSR-Liganden und die Re-S-Bindung eine agostische H-Bindung die oxidative Addition der SH-Gruppe an das  $\text{Re}_2$ -Fragment einleitet. Letztlich werden nur die  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden der Produkte im IR-Spektrum beobachtet.

Das IR-Spektrum aller Produkte des Typs  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  in THF-Lösung zeigt fünf  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden. Da die Titelverbindung die Molekülsymmetrie  $\text{C}_s$  hat, sollte das Spektrum für 8 Carbonylliganden auch 8 Bandenlagen ( $4 a' + 4 a''$ ) aufzeigen. Dies konnte exemplarisch für **3** in Cyclopentanlösung gezeigt werden. Die geringe Bandenzahl in THF-Lösung ist auf den Einfluß des sehr polaren Lösungsmittels auf die Absorptionseigenschaften der gelösten Substanz zurückzuführen. Demgegenüber läßt die Wahl von unterschiedlichen Resten R praktisch keinen Einfluß auf Bandenmuster und -lage erkennen (Tabelle 8).

Tabelle 8:  $\nu_{\text{CO}}$ -IR-Daten in THF von  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  (**1-10**)

	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]				
<b>1</b>	2116w	2094m	2021vs	1999s	1959m
<b>2</b>	2116w	2092s	2023vs	1998s	1957m
<b>3<sup>a)</sup></b>	2112w	2089m	2015vs	1994m	1961m
<b>4</b>	2116w	2092m	2019vs	1998s	1959m
<b>5</b>	2114w	2089m	2015vs	1998s	1959m
<b>6</b>	2114w	2090m	2017vs	1996vs	1961m
<b>7</b>	2112w	2089m	2015vs	1996s	1959m
<b>8<sup>b)</sup></b>	2116w	2092m	2021vs	2000s	1969m
<b>9</b>	2118w	2094s	2021vs	2002s	1959m
<b>10</b>	2119w	2094s	2023vs	2008s	1957m

a) Cyclopentanlösung: 2112m, 2089s, 2072w, 2014s, 20004s, 1997s, 1968vs, 1935w [ $\text{cm}^{-1}$ ]

b) in Toluollösung

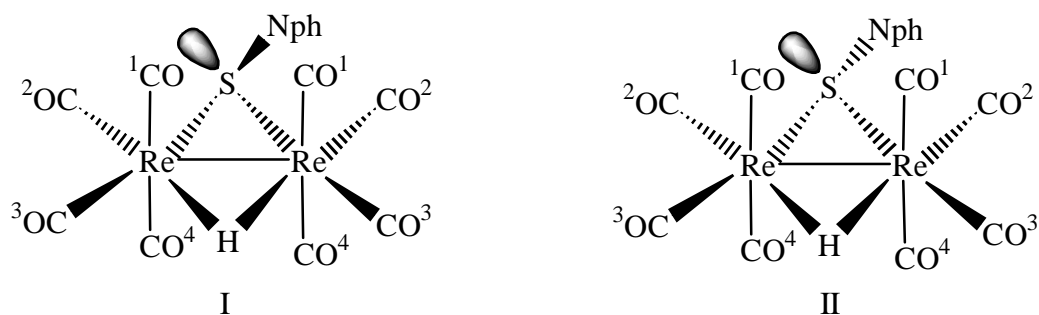
Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen zeigen bei hohem Feld im Bereich um  $\delta = -14$  nur ein Signal, das dem  $\mu\text{-H}$ -Liganden durch Vergleich zugeordnet wird. Diese chemische Verschiebung ist für hydridoverbrückte Rheniumclusterkomplexe typisch [75-80]. Die gemessene Verschiebung der einzelnen  $\mu\text{-H}$ -Signale ist abhängig vom organischen Rest R der Sulfidobrücke. Für die Verbindungen mit elektronenziehendem Rest R (**1**, **2**, **8**, **9** und **10**) lag die Resonanz um  $\delta = -13,4$  und mit elektronenschiebendem Rest R (**3**, **4**, **5**, **6** und **7**) lag sie um  $\delta = -14,1$ . Bei der Verbindung **4** lag das  $\mu\text{-H}$ -Signal am weitesten hochfeldverschoben ( $\delta = -14,4$ ).

Das am Schwefel terminal gebundene H-Atom wird im  $^1\text{H}$ -Spektrum bei  $\delta = -0,47$  gemessen. Solche typischen Protonensignale sind auch in den Verbindungen  $[\text{Re}_2(\mu\text{-SH})_2(\text{CO})_8]$  ( $\delta = -0,89$ ) [51] und  $[\text{Re}_2(\mu\text{-SH})_3(\text{CO})_6]^-$  ( $\delta = -0,78$ ) [103] zu beobachten.

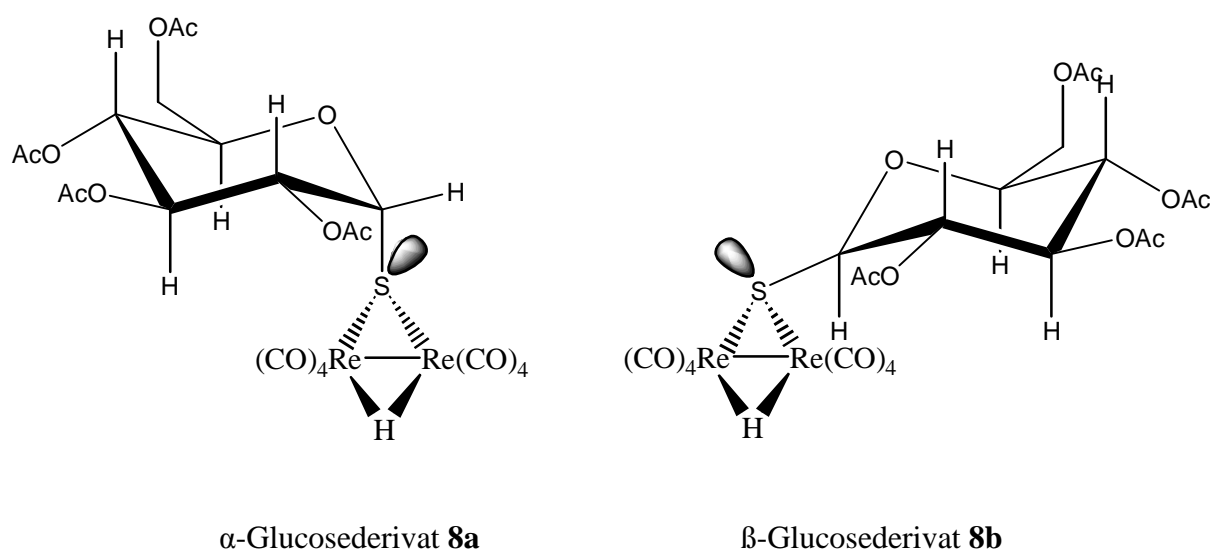
Tabelle 9:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ) der Hydridobrücken in Verbindungen des Typs  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  (**1-10**)

	R =	$\mu\text{-H}$ -Signal (s, 1H)		R =	$\mu\text{-H}$ -Signal (s, 1H)
<b>1</b>	Nph	-13,81	<b>3</b>	Cy	-14,09
<b>2</b>	Ph	-13,87	<b>4</b>	H	-14,36
<b>8</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_8$	-13,97	<b>5</b>	<i>n</i> -Bu	-14,06
<b>9</b>	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	-13,86	<b>6</b>	$\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$	-14,06
<b>10</b>	$\text{C}_6\text{F}_5$	-13,82	<b>7</b>	$\text{C}_{27}\text{H}_{45}$	-14,11

Ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experiment sollte aufzeigen, ob die Methode ein energetisches Fenster zur Beobachtung einer Inversion des Schwefelatoms mit dem freien Elektronenpaar in hydridosulfidoverbrückten Clusterkomplexen gewährleistet. Diese Zielverbindungen abgekürzt als  $\text{Re}_2\text{HSR}$  haben, bezogen auf die Molekülebene  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})]$ , zwei unterschiedliche Molekülseiten (Abbildung 8). Es gibt damit im Clusterkomplex 4 Zuordnungsmöglichkeiten unterschiedlicher CO-Gruppen: Benachbarte ax-CO-Liganden befinden sich auf der Seite der Reste R ( $^1\text{CO}$  bzw.  $^4\text{CO}$ ), diese Liganden sind alternativ auf der ab- und zugewandten Seite des freien Elektronenpaares ( $^1\text{CO}$ ,  $^4\text{CO}$ ), benachbarte äq-CO-Liganden liegen im Sektor von  $\mu\text{-S}$  oder  $\mu\text{-H}$  ( $^2\text{CO}$ ,  $^3\text{CO}$ ) (Abbildung 8). Bei einer Inversionsschwingung des Schwefelatoms mit dem freien Elektronenpaar ist der Anfangs- (I) und Endzustand (II) der hydridosulfidoverbrückten Verbindungen nicht unterscheidbar. Es sollten deshalb im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, wenn die Clusterkomplexe keine beobachtbare Moleküldynamik zeigen, vier Signale zu beobachten sein. Demgegenüber sind bei einer schnellen Inversionsschwingung des betrachteten Schwefelatoms in der NMR-Zeitskala die CO-Gruppen 1 und 4 nicht mehr zu unterscheiden. Das gemessene  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt, dann für sie ein gemitteltes Signal, so daß noch drei  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen gemessen werden. Exemplarisch zeigt **1** bei Raumtemperatur und  $45^\circ\text{C}$  folgendes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): Bei Raumtemperatur sind für die CO-Liganden die geforderten 4 Signale bei  $\delta = 180,3, 181,5, 182,1$  und  $183,5$  vorhanden und bei  $45^\circ\text{C}$  liegen ebenfalls 4  $^{13}\text{C}$ -Signale vor. Doch die mittleren beiden Resonanzsignale sind nicht mehr grundliniengetreunt sondern verschoben und kurz vor dem Koaleszenzpunkt. Qualitativ ist daraus zu folgern, daß das Brückenschwefelatom mit dem freien Elektronenpaar einer beginnenden Inversion unterworfen wird.

Abbildung 8: Zur Äquivalenz von CO-Gruppen in **1**

Um festzustellen inwieweit die Reaktion auf sterisch anspruchsvolle Thiole übertragen werden kann, wurde die Gewinnung von diastereomeren Derivaten mit dem Naturstoffderivat 1-Thio- $\beta$ -D-glucosetetraacetat als sterisch anspruchsvolles Thiol unternommen. Dazu erfolgte die Umsetzung von äquivalenten Stoffmengen  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  und 1-Thio- $\beta$ -D-glucosetetraacetat bei  $80^\circ\text{C}$  in Toluollösung. Dabei tritt ähnlich wie bei D-Glucose [104] durch Mutarotation ein Anomerengleichgewicht ein, so daß sich die in Abbildung 9 genannten Produkte **8a** und **8b** bilden sollten.

Abbildung 9 : Strukturen der beiden Anomeren **8a** und **8b**

In Übereinstimmung mit **8a** und **8b** sind damit im  $^1\text{H}$ -NMR zwei  $\mu\text{-H}$ -Signale zu beobachten. Sie wurden bei  $\delta = -13,97$  und  $-14,43$  gemessen. Durch fraktionelle Kristallisation konnte eines der Diastereomere als Einkristall erhalten werden, während das andere als Öl gewonnen wurde. Das kristallisierte Diastereomer ist **8a** nach Bestimmung der absoluten Konfiguration durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse.

Die spektroskopischen Daten der Anomeren sind in Tabelle 10 genannt. Die IR-Daten der beiden Diastereomeren sind allerdings identisch. Durch Auflösen des Diastereomeren **8a** in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung ergibt sich anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Lösungsuntersuchungen keine Gleichgewichtseinstellung zwischen **8a** und **8b**. Dieser Sachverhalt untermauert, daß die Substitution des H-Atoms in der Thioglucose die intramolekulare Mutarotation von **8a** zu **8b** unterbindet.

Tabelle 10:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  (**8a**, **8b**) in  $\text{CDCl}_3$  [ppm]

	$\mu\text{-H}^{\text{a)}$	Oac <sup>b)</sup>	H-Atome des Glucoserings
<b>8a</b>	-13,98	2,06; 2,07; 2,11; 2,20.	4,22-4,27 (m, $\text{H}^5$ ); 4,39-4,44 (m, $\text{H}^{6,7}$ ); 4,97-4,99 (m, $\text{H}^1$ ); 5,20-5,31 (m, $\text{H}^{3,4}$ ); 5,80-5,86 (m, $\text{H}^2$ )
<b>8b</b>	-14,41	2,01; 2,02; 2,03; 2,16.	3,81-3,84 (m, $\text{H}^5$ ); 4,09-4,21 (m, $\text{H}^{1,6,7}$ ); 4,97-5,00 (m, $\text{H}^2$ ); 5,15-5,27 (m, $\text{H}^{3,4}$ )

a) (s, 1H); b) (s, 3H).

### 2.1.5 Molekülstrukturen von **1** und **8a**

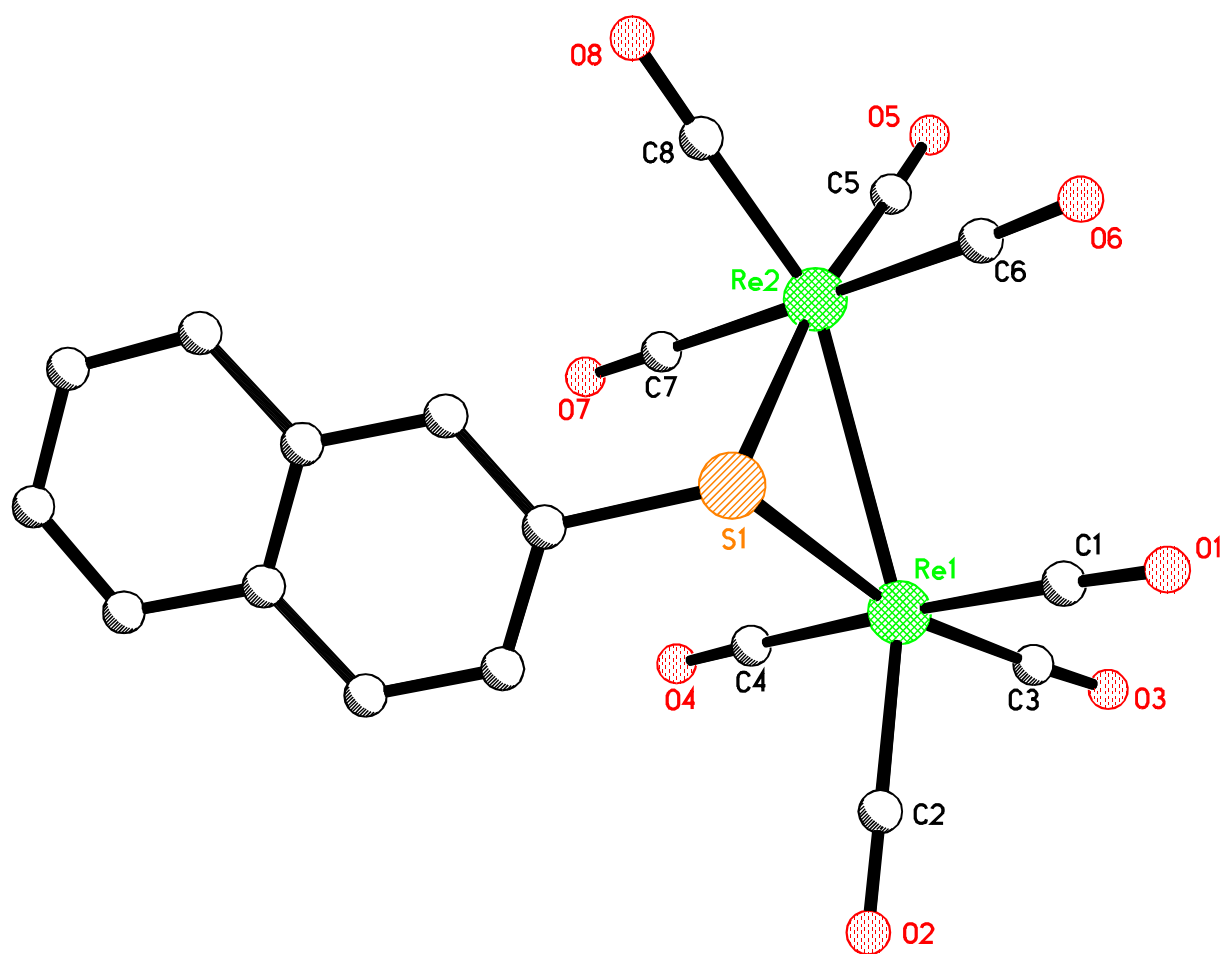
**Derivat 1:** Die Einkristalle der Titelverbindung wurden aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung in Gegenwart von n-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode gezüchtet. Seine röntgenographische Messung ergab bei 210 (2) K eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{n}$  mit  $Z = 4$ . Folgende Gitterparameter wurden gefunden:  $a = 7,047$  (3) Å,  $b = 16,792$  (4) Å,  $c = 16,853$  (4) Å und  $\beta = 91,23$  (2) °. Der Molekülaufbau und die Bezeichnung der Atome werden in Abbildung 10 veranschaulicht. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.



Tabelle 11: Bindungslängen und –winkel von **1**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Re2	3,091 (1)	S1-Re1-Re2	51,54 (6)
Re1-S1	2,478 (3)	S1-Re2-Re1	51,39 (6)
Re2-S1	2,483 (3)	Re1-S1-Re2	77,07 (6)
S1-C11	1,808 (9)	C11-S1-Re1	112,5 (3)
		C11-S1-Re2	108,8 (3)

Eine sulfidoverbrückte Dirheniumoctacarbonyleinheit bildet das zentrale Molekülfragment von **1**. Die beiden Re-Atome sind unter Vernachlässigung der Metall-Metall-Bindung und unter Einbeziehung des durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesenen  $\mu\text{-H}$ -Liganden verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Re-Atome sind von jeweils 4 Carbonylliganden und den beiden Brückenatomen  $\mu\text{-H}$  und  $\mu\text{-S}$  umgeben. Am S-Atom befindet sich außerdem ein 2-Naphthylrest. Die Re-Re Bindungslänge von 3,091 (1) Å liegt im Bereich einer kovalenten Einfachbindung und erfüllt somit die 18-VE-Regel für jedes Re-Atom. Diese Bindungslänge stimmt mit den beiden anderen bisher bekannten  $\mu\text{-H}$ -,  $\mu\text{-S}$ -verbrückten Dirheniumclustern  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8]$  (R=3-methoxycarbonyl-6-methylchinolin): (3,0854 (8) Å) [73] und  $(\text{OC})_8(\mu\text{-H})(\text{Re}_2)(\mu\text{-SCH}_2\mu\text{-S})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ : (3,089 (1) Å) [74] überein. Dieses trifft auch für die gemessenen Re-S-Bindungslängen zu.

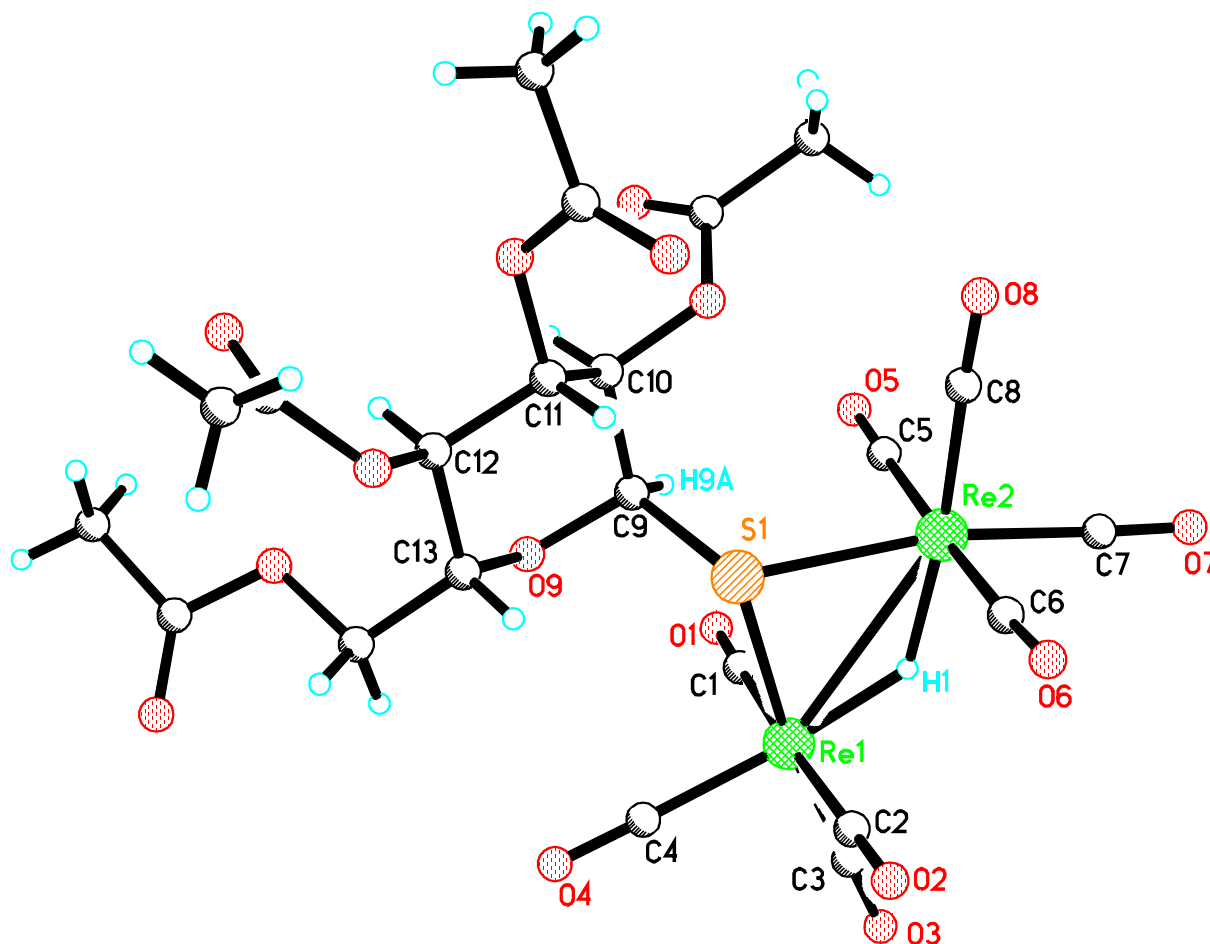
Abbildung 10: Molekülstruktur von **1**

**Derivat 8a:** Durch Kristallisation der Titelverbindung nach der Dampfdruckausgleichsmethode ( $\text{CHCl}_3$ -Lösung / *n*-Pentan) konnten farblose Kristalle gezüchtet werden. Die röntgenographische Untersuchung eines Einkristalls bei 203 (2) K ergab eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $P2_1$  mit  $Z = 2$ . Folgende Gitterparameter wurden gefunden:  $a = 9,567(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,197(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,690 \text{ \AA}$  (3) und  $\beta = 106,71(1)^\circ$ . Der Molekülaufbau und die Bezeichnung der Atome werden in Abbildung 11 veranschaulicht. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tabelle 12: Bindungslängen und –winkel von **8a**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Re2	3,1010 (7)	Re2-S1-Re1	77,76 (5)
Re1-S1	2,4699 (13)	S1-Re1-Re2	51,13 (4)
Re2-S2	2,4705 (13)	S1-Re2-Re1	51,11 (5)
S1-C9	1,867 (8)		

Bei dem Komplex handelt es sich wie im Fall von **1** um einen dinuklearen  $\mu$ -H und  $\mu$ -S verbrückten Rheniumcarbonylcluster. Am S-Atom ist hier jedoch anstelle des 2-Naphthylrestes ein Glucosetetraacetatrest gebunden. An jedem Re-Atom befinden sich vier CO-Liganden, die entlang der Re-Re-Bindung ekliptisch zueinanderstehen. Die Position des  $\mu$ -H-Liganden konnte durch Differenz-Fouriersynthese lokalisiert und verfeinert werden. Bei der abgebildeten Struktur handelt es sich um das Diastereomere **8a**, was anhand der absoluten Konfiguration am Atom C9 (R) erkannt wurde.

Abbildung 11: Molekülstruktur von **8a**

## 2.2 Darstellung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-EPh})(\text{CO})_8$ (E = Se **11**, Te **12**) und $\text{Re}_2(\mu\text{-TePh})_2(\text{CO})_8$ **13**

Die Erweiterung des erfolgreichen Synthesprinzips, der oxidativen Addition an substitutionslabilen Zweikernkomplexen auf andere Chalkogenverbindungen, wurde zuerst mit HSePh ausprobiert. Dazu wurde  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  mit Phenylselenol in Toluol, wie unter 2.1.4 beschrieben, umgesetzt. Der isolierte gelbe Feststoff **11** zeigte durch Spektrenvergleich mit den hydridosulfidoverbrückten Verbindungen, daß das Synthesprinzip auch auf Selenole anwendbar war. Der strukturelle Molekülaufbau von **11** wurde anhand einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die Darstellung von **12** nach der oben beschriebenen Syntheseroute war nicht möglich, da Tellurole  $\text{RTeH}$  thermisch sehr instabil sind [105]. Aus diesem Grund wurde die Darstellung der Verbindung **12** indirekt versucht. Eine mögliche Syntheseroute war die Erzeugung des Anions  $[\text{Re}_2(\mu\text{-TeR})(\text{CO})_8]^-$ , das durch spätere Protonierung zum Produkt **12** abreagieren sollte. Deshalb wurde in einem Schlenkrohr Tellur in THF suspendiert und mit PhLi bei  $-90^\circ\text{C}$  umgesetzt. Bei dieser Reaktion entsteht das starke Nucleophil  $\text{LiTePh}$ . Nachdem das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur aufgetaut war wurde eine THF-Lösung von  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  hinzugegeben. Durch Reaktionskontrollen mittels IR-Spektroskopie stellte sich heraus, daß sich nicht die anionische sondern eine neutrale Verbindung gebildet hatte (alle  $\nu_{\text{CO}}$ -Banden über  $1900\text{ cm}^{-1}$ ). Nachdem das Lösungsmittel entfernt war, lag ein gelber Feststoff (30 % Ausbeute) vor. Die erhaltene Verbindung wurde durch spektroskopische Daten charakterisiert und durch eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig als  $\text{Re}_2(\mu\text{-TePh})_2(\text{CO})_8$  **13** identifiziert.

In der Tabelle 13 sind die IR-Daten von **13** denen von **2a** gegenübergestellt. Offensichtlich bildet sich dieses unerwünschte Produkt wegen der Gegenwart von geringen Menge Sauerstoff in der Reaktionslösung. Dieses oxidierte das extrem empfindliche  $\text{LiTePh}$  zu  $\text{PhTe-TePh}$ , welches mit dem Dinitrilkomplex **13** erzeugte.

Tabelle 13:  $\nu_{\text{CO}}$ -IR-Daten (THF) von  $\text{Re}_2(\mu\text{-EPh})_2(\text{CO})_8$  (E = S, **2a**, Te, **13**)

	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]				
<b>2a</b>	2118vw	2098m	2019vs	1992m	1954m
<b>13</b>		2081m	2010vs	1993s	1953s

Deshalb wurde zur Gewinnung von **12** statt des Edukts  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  ein substitutionslabiler hydridohalogenidoverbrückter Zweikernkomplex herangezogen. Der ausgewählte Zweikernkomplex  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_8$  [78] ergab mit NaTePh [106] in THF-Lösung die gewünschte Titelverbindung **12**. Der erhaltene farblose Feststoff wurde durch spektroskopische Daten identifiziert.

In Tabelle 14 sind  $\nu_{\text{CO}}$ -IR und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **11**, **12** und **2** zusammengestellt. Alle Spektren zeigen 5  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden. Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ergibt sich eine Hochfeldverschiebung der  $\mu\text{-H}$ -Resonanz vom Schwefel- über das Selen- zum Tellurderivat aufgrund einer unterschiedlichen Elektronendichte an den Chalkogenen.

Tabelle 14:  $\nu_{\text{CO}}$ -IR-(THF) und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ) von  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-EPh})(\text{CO})_8$  (**2**, **11**, **12**)

	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^1\text{H}$ -NMR [ppm]; $\mu\text{-H}$
<b>2</b>	2116w, 2092s, 2023vs, 1998s, 1957m	-13,87
<b>11</b>	2114w, 2091m, 2021m, 1998s, 1959m	-14,38
<b>12</b>	2110w, 2087s, 2017vs, 1998s, 1961m	-15,33

Die gemessenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **11** und **12** zeigten bei Raumtemperatur für **11** vier Signale für die Carbonylkohlenstoffatome, während bei **12** nur drei Signale vorliegen.

### 2.2.1 Vergleich der Molekülstrukturen 2 und 11 sowie die Diskussion der Molekülstruktur 13

**Molekülstrukturen von 2 und 11:** Die hellgelben Kristalle der Titelverbindungen wurden aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung in Gegenwart von *n*-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode gezüchtet. Die röntgenographische Untersuchung eines Einkristalls jeder Verbindung bei 293 (2) K ergab jeweils eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$ . Folgende Gitterparameter wurden für **2** gefunden:  $a = 9,331$  (2) Å,  $b = 13,036$  (5) Å,  $c = 14,539$  Å (4) und  $\beta = 91,34$  (2)°. Der Molekülaufbau und die Atombezeichnung werden in Abbildung 12 veranschaulicht. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel sind in Tabelle 15 zusammengefaßt. Für **11** wurden folgende Gitterkonstanten ermittelt:  $a = 9,355$  (3) Å,  $b = 13,058$  (2) Å,  $c = 14,621$  (3) Å und  $\beta = 90,19$  (2)°. Der Molekülaufbau und die Atombezeichnung werden in Abbildung 13 veranschaulicht. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel sind in Tabelle 16 zusammengefaßt.

Tabelle 15: Bindungslängen und –winkel von **2**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Re2	3,097 (1)	Re1-S1-Re2	77,06 (5)
Re1-S1	2,486 (2)	S1-Re1-Re2	51,46 (4)
Re2-S1	2,486 (2)	S1-Re2-Re1	51,48 (4)
S1-C11	1,792 (6)		

Tabelle 16: Bindungslängen und –winkel von **11**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Re2	3,110 (1)	Re2-Se1-Re1	73,62 (3)
Re1-Se1	2,596 (1)	Se1-Re1-Re2	53,19 (2)
Re2-Se1	2,596 (1)	Se1-Re2-Re1	53,19 (2)
Se1-C11	1,946 (8)		

Bei der Verbindung **2** handelt es sich um einen dinuklearen  $\mu$ -H und  $\mu$ -S verbrückten Rheniumcarbonylcluster mit einer Phenylgruppe am S-Atom. Die beiden Re-Atome sind unter Vernachlässigung der Metall-Metall-Bindung und unter Einbeziehung des durch Differenz-Fouriersynthese lokalisierten und verfeinerten  $\mu$ -H-Liganden verzerrt oktaedrisch koordiniert. Jedes Re-Atom ist von vier CO-Gruppen umgeben und ist mit je einem  $\mu$ -H- und  $\mu$ -S-Atom koordiniert. Der planare  $\text{Re}_2\text{HS}$ -Ring hat gleich lange Re-S-Bindungslängen (Re1-S1 2,486 (2) Å, Re2-S2 2,486 (2) Å) und einer  $\sigma$ -Re1-Re2-Bindungslänge von 3,097 (1) Å erfüllt **2** die 18-Elektronenregel.

Die Clusterkomplexe **11** und **2** sind strukturell analog. Der Unterschied besteht in der Verbrückung der beiden Re-Atome durch ein größeres Se-Atom statt S-Atom. Dadurch bedingt ist der Re-Re-Abstand leicht vergrößert (Re1-Re2 3,110 (1) Å). Er liegt aber immer noch im Bereich einer Einfachbindung. Die Position des  $\mu$ -H-Liganden konnte durch Differenz-Fouriersynthese lokalisiert werden. Die beiden S-Re-Re-Winkel ( $51,46$  (4)° und  $51,48$  (4)°) in **2** sind gleich. Der Re1-S1-Re2-Winkel beträgt  $77,06$  (5)°. Die Winkel in Verbindung **11** haben ähnliche Werte wie in **2** (Se1-Re1-Re2  $53,19$  (2)°, Se1-Re2-Re1  $53,19$  (2)° und Re2-Se1-Re1  $73,62$  (3)°). Sie unterscheiden sich etwas von denen in **2** aufgrund der unterschiedlichen Größe von E.

Abbildung 12: Molekülstruktur von 2

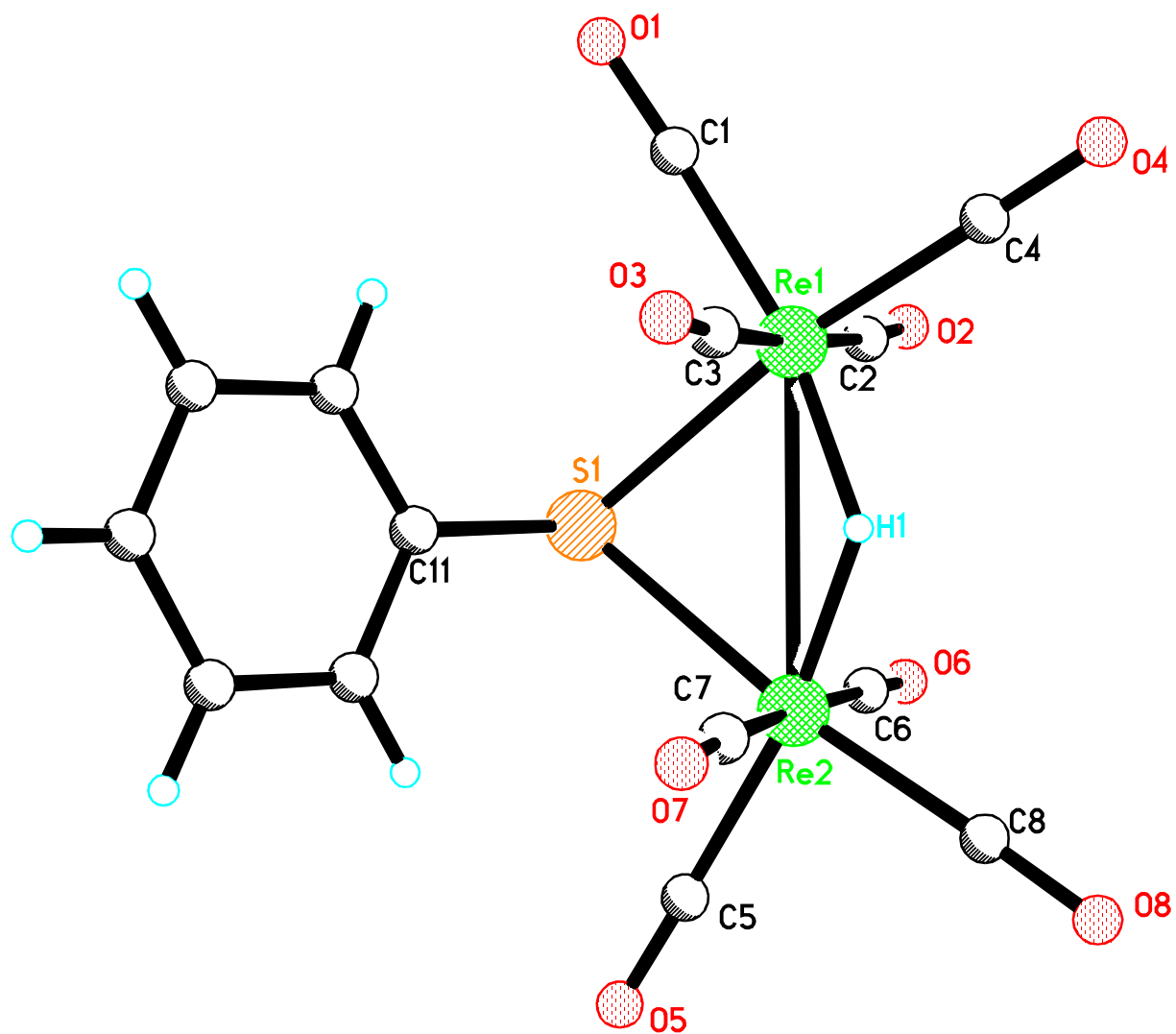
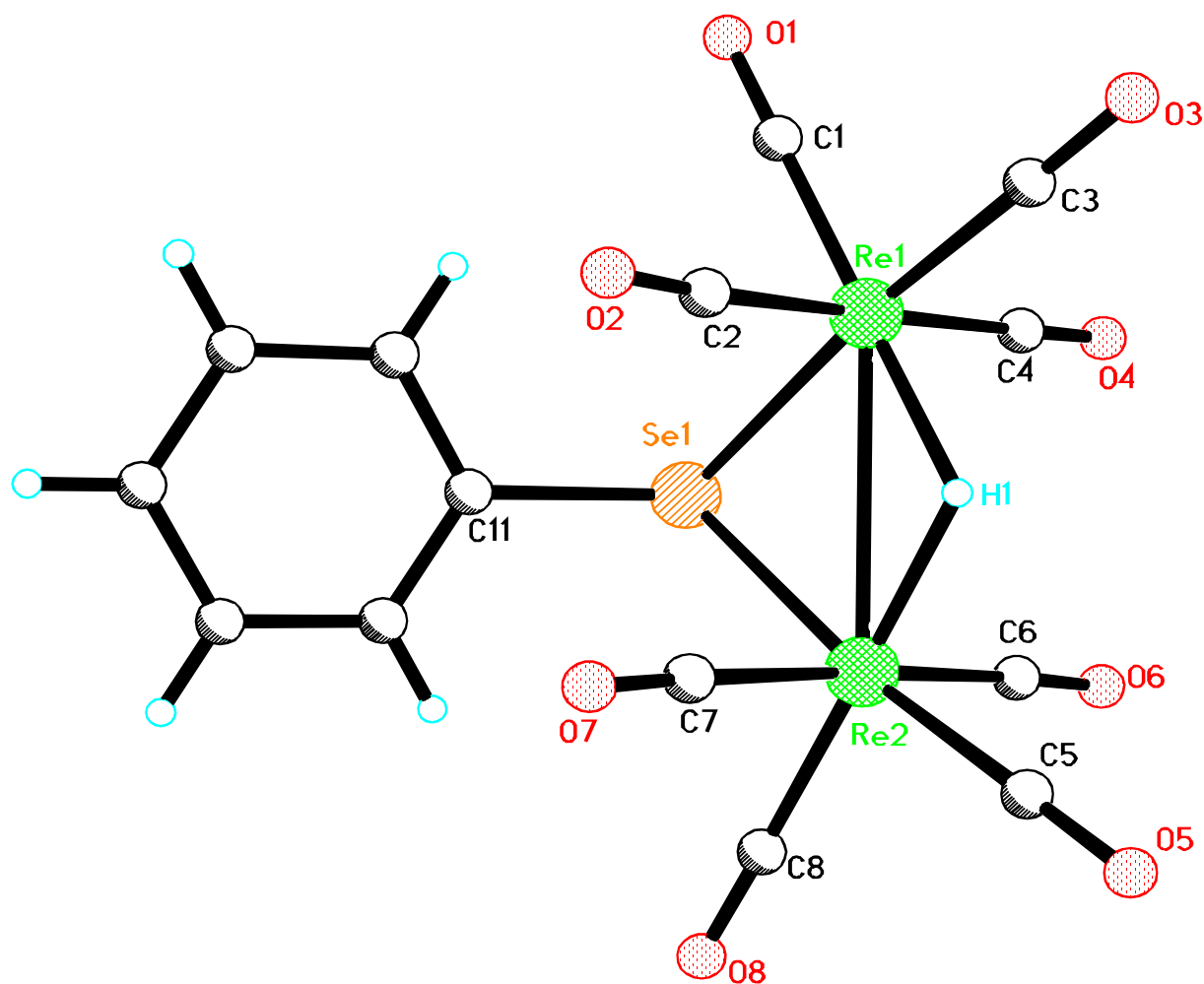




Abbildung 13: Molekülstruktur von **11**

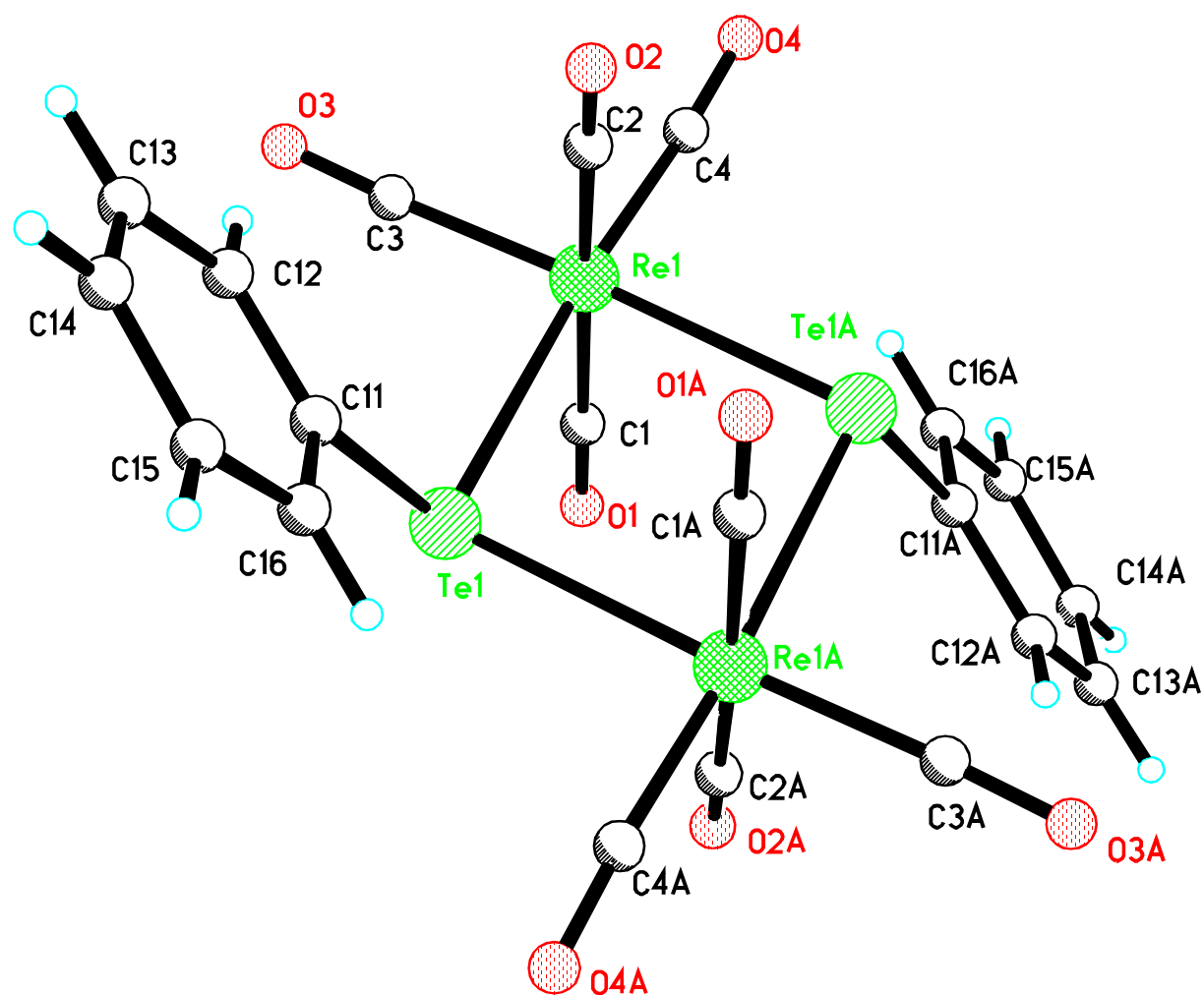
**Derivat 13:** Die Kristalle der Titelverbindung wurden aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung in Gegenwart von *n*-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode gezüchtet. Die röntgenographische Untersuchung eines Einkristalls bei 203 (2) K ergab eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 4$ . Folgende Gitterparameter wurden gefunden:  $a = 18,161$  (2) Å,  $b = 7,092$  (1) Å,  $c = 22,014$  Å (2) und  $\beta = 100,55$  (1)°. Der Molekülaufbau und die Atombezeichnung werden in Abbildung 14 veranschaulicht. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel sind in Tabelle 17 zusammengefaßt.

Tabelle 17: Bindungslängen und –winkel von **13**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Te1	2,790 (1)	Te1-Re1-Te1A	83,04 (2)
Re1-Te1A	2,791 (1)	Re1-Te1-Re1A	96,96 (2)
Te1-Re1A	2,791 (1)		
Te1-C11	2,154 (9)		

Bei der Titelverbindung handelt es sich um einen dinuklearen doppeltverbrückten Tellurrheniumcarbonylkomplex. Der  $\text{Re}_2\text{Te}_2$ -Vierring läßt sich als planarer Rhombus mit zwei transständigen Phenylgruppen beschreiben, die an den Te-Atomen gebunden sind. Die verbrückenden Phenyltellurolate und die terminal gebundenen Carbonyle definieren eine verzerrt oktaedrische Geometrie für jedes Re-Atom mit einem spitzen Te-Re-Te-Winkel von 83,04 (2)°. Die Te-Atome sind jeweils verzerrt tetraedrisch von zwei Re-Atome, einer Ph-Gruppe und einem sterisch wirksamen freien Elektronenpaar umgeben, der resultierende Re-Te-Re-Winkel beträgt 96,96 (2)°. Die mittlere Re-Te-Bindungslänge ist 2,791 (1) Å lang.

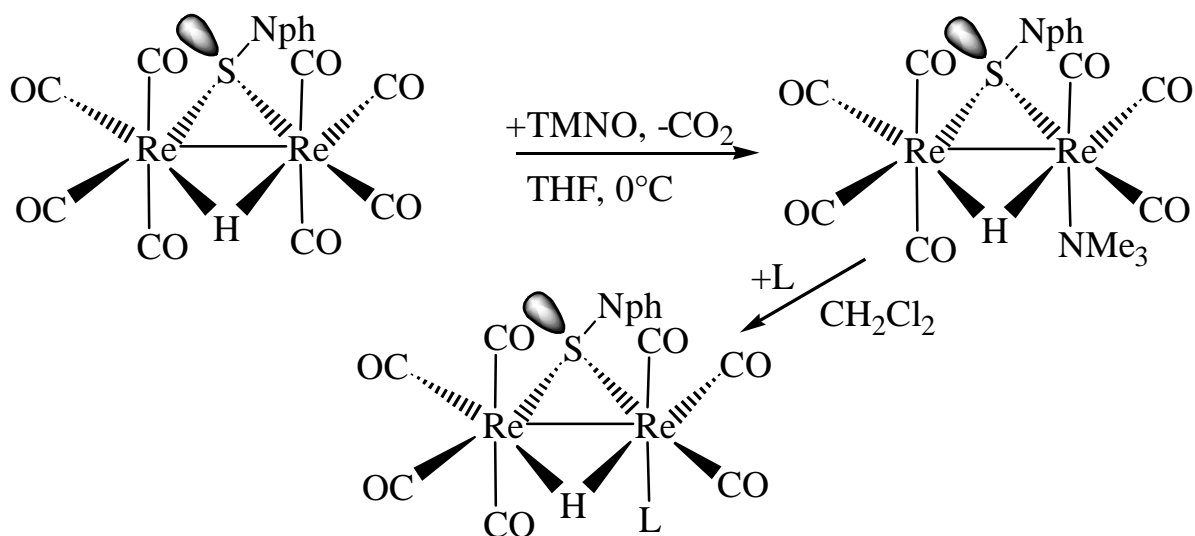
Abbildung 14: Molekülstruktur von **13**



### 2.3 Ligandensubstitutionsreaktion an hydridosulfidoverbrückten Zweikernkomplexen $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$

#### 2.3.1 Darstellung von Monosubstitutionsprodukten des Typs $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-L})$ ( $\text{L} = \text{NCMe}$ **17**, $\text{NCCMe}_3$ **18**, $\text{NCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ **19**, $\text{PH}_3$ **20**, $\text{PH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ **21**, $\text{Ph}_3\text{PO}$ **22**, $\text{Ph}_3\text{PS}$ **23**, $\text{PMe}_3$ **24**, $\text{P(OMe)}_3$ **25**, $\text{P(O-}i\text{-Pr)}_3$ **26**, $\text{PPh}_3$ **27**, $\text{py}$ **28**) und mit modifizierter Sulfidobrücke vom Typ $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_7(\text{ax-L})$ ( $\text{R} = \mathbf{2}$ mit $\text{L} = \text{PPh}_3$ **29**, $\text{NCMe}$ **30**, $\text{R} = \mathbf{5}$ mit $\text{L} = \text{NCMe}$ **31**, $\text{P(OMe)}_3$ **32**, $\text{R} = \mathbf{10}$ mit $\text{L} = \text{NCMe}$ **35**)

Um das Substitutionsmuster von monosubstituierten hydridosulfidoverbrückten Dirheniumcarbonylkomplexen zu untersuchen, wurde wegen der guten Handhabung die Verbindung **1** und als Reaktanden NCMe und  $\text{PPh}_3$  ausgewählt. Dabei wurde **1** in THF gelöst und die Reaktionslösung mit einem Äquivalent TMNO oxidiert. Nachdem die Reaktion beendet war (IR-Kontrolle: Fehlende Absorptionsbande von **1** bei  $2116\text{ cm}^{-1}$ ) wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der feste Rückstand mit Diethylether gewaschen. Dieser feinpulvrige Rückstand, der Precursorer Komplex  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{THF})$ , wurde mit dem jeweiligen Liganden  $\text{L}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung 3h umgesetzt. Die jeweils dickschichtchromatographischen abgetrennten Produkte wurden IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die vorliegende Molekülsymmetrie  $\text{C}_1$  bedingt das Auftreten von Isomeren  $\text{rac-Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-L})$ . Die axiale Stellung des Liganden ist röntgenographisch für die Feststoffe und spektroskopisch in Lösung gesichert (Schema 3). Äquatoriale Isomere werden nicht gebildet.



Schema 3: Reaktion zwischen **1** und TMNO mit nachfolgender Substitution

Die gemessenen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale im  $\mu\text{-H}$ -Bereich zeigen bei der Verbindung **27** ein Dublett bei  $\delta = -12,88$  mit einer Kopplungskonstanten  $^2J_{\text{PH}} = 8,6$  Hz. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist ein Signal bei  $\delta = 10,9$  vorhanden. Letzteres liegt im Erwartungsbereich für die chemische Verschiebung des  $\text{PPh}_3$ -Signals in solchen Verbindungen. Dies verdeutlicht der  $\delta$ -Wert von 6,3 in der Struktur analogen Verbindung  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-PPh}_3)$  [107]. Beim Acetonitrilderivat **17** sind die Verhältnisse komplexer. Hier konnten zwei Signale im  $\mu\text{-H}$ -Bereich festgestellt werden, die nicht durch eine Kopplung zu erklären sind. Sie kommen durch die unterschiedlichen Anordnungen des Restes Nph bezüglich der zentralen Molekülebene  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})]$  und zur Position von axialen Liganden L zustande (Abbildung 15).

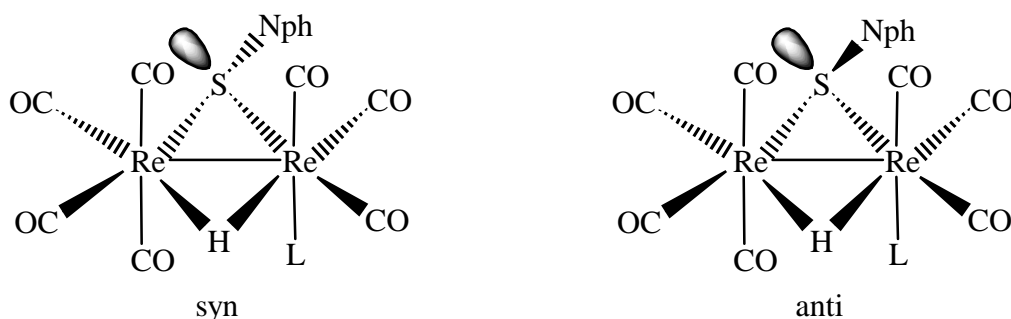


Abbildung 15: Syn- und anti-Konfiguration

Der Ligand L steht entweder auf der gleichen Seite wie der Naphthylrest (syn-Isomer) bzw. des freien Elektronenpaares am Schwefel (anti-Isomer). Demzufolge ist ein Produktgemisch aus beiden Konfigurationen (syn / anti) möglich und bedingen das komplexere Spektrum von **17**. Der Ligand  $\text{PPh}_3$  bevorzugt offenbar aus sterischen Gründen die anti-Konfiguration. Letztere liegt auch in Lösung vor. Im Einzelnen weisen die spektroskopischen Daten von **17** daraufhin, daß in Lösung im Gleichgewicht ein Produktgemisch von syn-/anti-Komponente im Verhältnis von 1,5 : 1 (Hochfeld- : Tieffeld-Resonanzsignal) vorliegt. Als Feststoff konnte durch Kristallisation nur das syn-Isomer gewonnen werden. Die Inversionsschwingung des Schwefelatoms mit dem freien Elektronenpaar ist für solche Gleichgewichtseinstellungen verantwortlich (Abbildung 16).

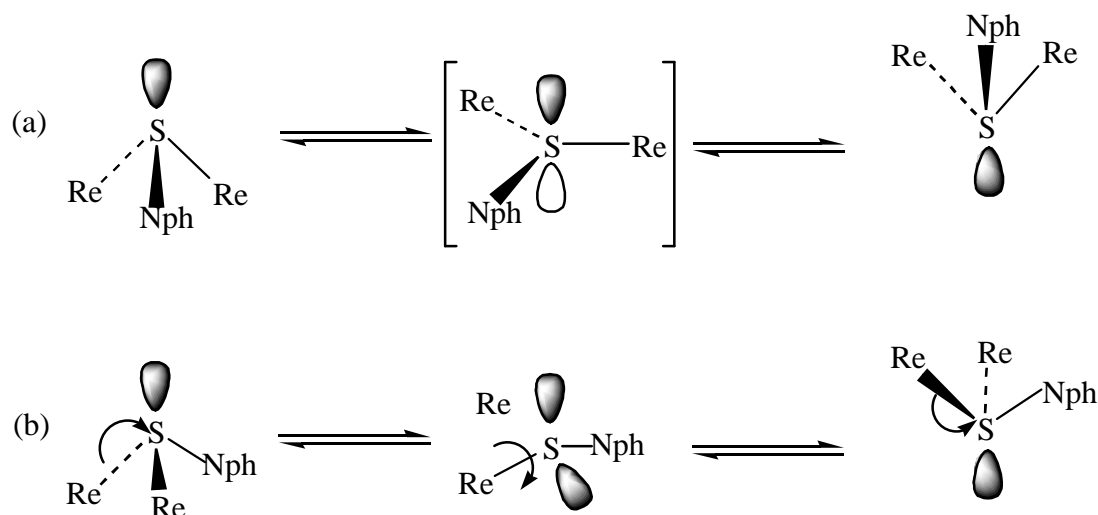


Abbildung 16: Vorschlag zur Inversion am Schwefelbrückenatom: (a) über planare Zwischenstufe, (b) Dissoziation / Rekombination

In Hinblick auf stabile Bindungen zwischen Übergangsmetallen und Chalkogenen ist es sehr wahrscheinlich, daß die Inversion über den planaren Übergangszustand am Schwefelatom realisiert würde [108]. Welcher der beiden Konformeren bevorzugt ist hängt von der Höhe der Inversionsbarriere ab. Für die Höhe der Inversionsbarriere sind vor allem sterische, I- bzw. M-Effekte und Winkelspannung verantwortlich [109]. Um Faktoren und Einflüsse auf die Inversion zu untersuchen, wurde die Synthese einer Reihe von Substitutionsprodukten angestrebt. Zur Variation der Liganden, welche sich an der von Tolman aufgestellten Liste von Kegelwinkel orientierte, wurde der Grenzkegelbereich für die Inversionsschwingung gesucht [110]. Die nachfolgenden Substitutionsprodukten wurden mit der bisherigen Verfahrensweise realisiert. Zuerst wurde jedoch bei nahezu konstanten Kegelwinkel  $\theta$  von  $95^\circ$  bei Acetonitrilliganden  $L = \text{NCMe}$ ,  $\text{NCCMe}_3$  und  $\text{NCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  untersucht, inwieweit und ob überhaupt ein starker raumerfüllender Rest R an einem stäbchenförmigen NC-Fragment eine Wirksamkeit auf die betrachtete Inversion hat. Bei den erhaltenen Produkten **17**, **18** und **19** ergibt sich aufgrund gemessener  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zwei Signale im Verhältnis 1,5/1. Gleichbedeutend einem fehlenden Einfluß dieser Variation von R und axialen Liganden L wurde die Größe des direkt gebundenen Ligandendonatoms variiert. Beim O-Atom in  $\text{Ph}_3\text{PO}$  als ax-Liganden liegen im  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ebenfalls zwei Signale mit unterschiedlicher Signalintensität von 1/1,2 vor ( $\delta(\mu\text{-H}) = -9,81$  und  $-9,88$  und  $\delta(\text{P}) = 47,5$  und  $47,2$ ). Dagegen zeigten die NMR-Spektren der analogen

Substitutionskomplex mit dem größeren S-Atom in  $\text{Ph}_3\text{PS}$  im  $\mu\text{-H}$ -Bereich nur ein Dublett von  $\delta = -11,86$  ( $^3J_{\text{PH}} = 6,8$  Hz) und ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 48,1$ . Damit folgt, daß beim kleineren O-Atom eine Inversion stattfindet aber beim größeren S-Atom keine Invertomere mehr zu beobachten sind. Danach wurde das direkt am Rhenium gebundene Atom (hier Phosphor) konstant gehalten und die Reste R abgewandelt. Zur Bestimmung der Relevanz von Grenzkegelwinkel wurden die analogen Zweikernkomplexe mit nachfolgenden axialen Liganden L  $\text{PPh}_3$  ( $\theta = \sim 145^\circ$ ) über  $\text{P}(\text{O-}i\text{-Pr})_3$  ( $\theta = \sim 130^\circ$ ),  $\text{PMe}_3$  ( $\theta = \sim 118^\circ$ ) nach  $\text{P}(\text{OMe})_3$  ( $\theta = \sim 107^\circ$ ) vermessen. Bei keinem dieser Zweikernkomplexe tritt nach  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen eine Inversion auf. Erst bei dem Komplex **21** mit  $\text{L} = \text{PH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  ( $\theta = \sim 101^\circ$ ) liegen wiederum 2 Isomere vor. Damit dürfte der Grenzkegelwinkel zwischen  $101^\circ$  und  $107^\circ$  liegen.

Um den Einfluß des Substituenten am Schwefel für die Inversion zu betrachten wurden die Clusterkomplexe  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  (**2**, **5**, **10**) substituiert: **2** mit NCMe und  $\text{PPh}_3$ , **5** mit NCMe und  $\text{P}(\text{OMe})_3$  und **10** mit NCMe. Während bei allen Acetonitrilderivaten die Inversion des Schwefelatoms auftritt, entfällt sie bei den Phosphanderivaten in Lösung. Allerdings haben die Schwefelbrücken mit unterschiedlichen R-Resten in den jeweiligen Acetonitrilderivaten den nachfolgenden Einfluß auf das Isomerenverhältnis. So zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum im  $\mu\text{-H}$ -Bereich für **17** ein Isomerenverhältnis (Hochfeldresonanz / Tieffeldresonanz) von 1,5 : 1, bei **30** 1,25 : 1, bei **31** 5 : 1. Bei **33** verhindert das gemessene breite Signal eine solche Angabe.

Wird demgegenüber die zugehörigen Methylsignale der Acetonitrilgruppe der Verbindung **33** herangezogen, sind wiederum zwei breite Signale vorhanden, wobei aber das Signal mit geringerer Intensität bei höherem Feld liegt. Zumindest deuten die breiten Methylsignale bzw. das sich überlagernde Signal im  $\mu\text{-H}$ -Bereich darauf, daß ein schneller Austauschprozess stattfindet. Der Austauschprozess vom  $\mu\text{-H}$ -Liganden hat bei Raumtemperatur schon die Koaleszenztemperatur überschritten, während die Resonanzen der Methylgruppen erst auf Annäherung an den Koaleszenzpunkt deuten. Bei den anderen Acetonitrilderivaten lagen die Methylsignale im gleichen Verhältnis vor wie die oben erwähnten  $\mu\text{-H}$ -Signale. Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ -Meßwerte zu den einzelnen Invertomeren und damit die Feststellung, welches der Stereoisomere in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung überwiegt, konnte durch die chemische Verschiebung der Methylsignale des Acetonitrilliganden vorgenommen werden. Eines dieser  $^1\text{H}$ -Signal lag bei allen Acetonitrilderivaten nahezu konstant bei  $\delta = 2,32$  (vgl. Tabelle 18), das Andere war hingegen deutlich Hochfeldverschoben, z. B.  $\delta = 1,21$  für **17**. Der Vergleich der chemischen Verschiebung der Methylgruppen der Acetonitrilliganden mit denen im

$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{ax}, \text{ax-NCMe})_2$  ( $\delta = 2,49$ ),  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{ax}, \text{äq-NCMe})_2$  ( $\delta = 2,51$ ) und **31** ( $\delta = 2,25$  und  $2,32$ ) läßt den Schluß zu, daß das Signal bei  $\delta = 2,3$  zu dem Isomer gehört, bei welchem der am Schwefel gebundene Aromat in Bezug auf den Acetonitrilliganden anti steht. Beim syn-Isomer kommt es durch Wechselwirkung des  $\pi$ -Elektronensystems der Aromaten mit den Acetonitrilliganden zu einer starken Hochfeldverschiebung des Signals der Methylgruppe. Das für diese Hochfeldverschiebung der aromatische Rest am Schwefel verantwortlich ist belegt die chemische Verschiebung der Methylprotonen der Acetonitrilliganden in **31**. Hier liegt sie für beide Isomere im Bereich von  $\delta = 2,3$ . Zur weiteren Untermauerung des Sachverhaltes wurden noch die Daten des trans-diaxial substituierten Derivates **35** herangezogen. Der Aufbau dieses Moleküls war durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt worden. Die Signale der beiden Methylgruppen wurden im Einklang mit den obigen Erklärungen für die monosubstituierten Derivate bei  $\delta = 2,30$  (anti) und  $\delta = 1,14$  (syn) beobachtet. Die Tabelle 18 stellt die einzelnen  $^1\text{H}$ -Signale nochmals einander gegenüber.

Tabelle 18:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten und syn/anti-Verhältnisse der Acetonitrilderivate aus der Integration der Signalintensität

	<b>17</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>33</b>	<b>35<sup>a)</sup></b>
$\mu\text{-H}$ (ppm)	-11,90 anti	-11,94 anti	-12,11 anti	-11,88	-10,15
	-11,95 syn	-11,99 syn	-12,05 syn		
NCMe (ppm)	2,33 anti	2,32 anti	2,32 anti	2,37 anti	2,30 anti
	1,21 syn	1,59 syn	2,25 syn	2,18 syn	1,14 syn
Verhältnis	1,4 : 1	1,25 : 1	5 : 1	ca. 0,6 : 1	

a) trans-diaxial substituiert

Als Nächstes wurde die Abhängigkeit des syn/anti-Gleichgewichts solcher Zweikernkomplexe vom Lösungsmittels untersucht. Dafür wurde **17** in Lösungsmittel mit unterschiedlicher Polarität gelöst. Geeignete Lösungsmittel wurden aus der Hildebrandt-Skala ausgewählt [111]. Die erhaltenen  $^1\text{H}$ -NMR-Ergebnisse veranschaulichen in Tabelle 19 die Änderung des Isomerenverhältnisses. Bei nicht koordiniertem Lösungsmittel wurde die syn-Konfiguration bevorzugt während für koordiniertes Lösungsmittel wie z.B. THF das anti-Produkt in Überschuß erhalten wurde. Im Benzol war wieder die syn-Konfiguration



bevorzugt, möglicherweise aufgrund der Wechselwirkung zwischen beteiligten aromatischen Systemen.

Tabelle 19: Lösungsmittelabhängige Konfigurationsverhältnisse in **17**

Lösungsmittel	Polarität	$H^1$ -naph <sup>a)</sup>	L = NCMe <sup>a)</sup>	$\mu$ -H- Signal <sup>a)</sup>	Löslichkeit	$\emptyset$
D <sub>4</sub> -Methanol	0,95	-----	-----	-----	kaum	-----
D <sub>3</sub> -Acetonitril	0,65	1,37	1,37	(1,22) <sup>c)</sup>	sehr schwach	1,37
D <sub>6</sub> -DMSO	0,62	-----	s <sup>b)</sup>	s <sup>b)</sup>	schwach	-----
D <sub>6</sub> -Aceton	0,56	1,19	1,21	1,26	gut	1,22
D <sub>8</sub> -THF	0,45	1,13	1,07	1,17	gut	1,12
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,42	(0,88) <sup>c)</sup>	0,68	0,68	gut	0,68
CDCl <sub>3</sub>	0,40	0,63	0,68	0,69	gut	0,67
D <sub>6</sub> -Benzol	0,32	(1,01) <sup>c)</sup>	1,07	1,07	gut	1,07

a) Verhältnis: Tieffeld- / Hochfeld-Signal

b) ein Signal (s = Singulett)

c) Werte in Klammern bleiben unberücksichtigt

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei den monosubstituierten Produkten eine Inversion am Schwefelbrückenatom mit einem freien Elektronenpaar stattfindet, die nur durch eine sterische Wechselwirkung des Liganden L mit dem Substituenten R am Schwefel eingeschränkt wird. Diese Hinderung würde bei einem Grenzkegelwinkel zwischen 101° und 107° anzutreffen sein. Durch Variation der Substituenten an der Schwefelbrücke konnte ein elektronischer Einfluß auf das Verhältnis der Invertomere erkannt werden. Dabei kommt es bei elektronenziehenden Resten wie C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> zu einem größeren Anteil am anti-Isomer, wohingegen bei elektronenschiebenden Resten am Schwefel das syn-Isomer bevorzugt wird. Für ein Erreichen des planaren Übergangszustandes spielt die Elektronendichte am Schwefel eine entscheidende Rolle. Bei elektronenziehenden Resten R wird dem Brückenschwefelatom Elektronendichte entzogen; wodurch das Orbital mit dem freien Elektronenpaar seinen p-

Charakter verstärkt. Dadurch kann es sowohl mit  $\pi^*$ -Orbitalen des organischen Restes als auch den d-Orbitalen der Metalle besser überlappen. Hierdurch würde der planare Übergangszustand begünstigt, welcher dann den sterisch weniger gehinderten anti-Isomers bevorteilt. Aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung kristallisierte überwiegend das syn-Isomer bevorzugt, welches in den röntgenographischen untersuchten Festkörper stets vorlag.

Die IR-Daten aller monosubstituierten Derivate des Typs  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-L})$  zeigen in den meisten Fällen die für eine  $\text{C}_1$ -Symmetrie erwarteten 7  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden (Tabelle 20).

Tabelle 20: IR (THF),  $\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$  von  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-L})$

<b>17</b>	2102m	2029vs	2017sh	2006s	1988sh	1950m	1925s
<b>18</b>	2102m	2030vs	2018sh	2006s	1990sh	1954m	1927s
<b>19</b>	2102m	2029vs	2014s	2006s	1990sh	1950m	1923s
<b>20</b>	2102m	2033vs	2009s				1927s
<b>21</b>	2102m	2031vs	2004s	1991m	1954m	1943m	1927m
<b>22</b>	2102w	2021s	2004vs	1988m	1946m	1915m	1901m
<b>23</b>	2100w	2019s	2001vs		1946m	1911m	
<b>24</b>	2102m	2023vs	2006vs	1991s	1948m	1915s	1907s
<b>25</b>	2104m	2035vs	2006s	1995sh,s	1950m	1925m	1902s
<b>26</b>	2102m	2031vs	2021s	2004s	1946m	1920s	1907s
<b>27</b>	2102m	2027vs	2004s	1992sh,m	1952m	1938m	1923s
<b>28</b>	2102m	2023vs	2006s	1991m	1952m	1921m	1917s

Die in Tabelle 21 genannten  $^1\text{H}$ -NMR-Werte für das Signal des  $\mu\text{-H}$ -Liganden befinden sich in einem Bereich von  $-9,81$  für **22** bis  $-13,83$  für **20** und sind typisch für solche Protonen, wie z.B. die vergleichbaren Verbindungen  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-L})$  ( $\delta(\mu\text{-H})$ : L = NCMe bei  $-12,94$ , L = CNBn bei  $-14,94$  und L =  $\text{PPh}_3$  bei  $-13,82$ ) zeigen [107]. Die relativ großen Unterschiede in der Verschiebung der  $\mu\text{-H}$ -Resonanzsignale sind auf die unterschiedlichen  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Akzeptor- Eigenschaften der Liganden zurückzuführen. Generell lassen sich die Verbindungen in zwei Gruppen einteilen. Ist L ein guter  $\pi$ -Akzeptor/ $\sigma$ -Donor (CO,

Phosphane), so wird das  $\mu$ -H-Signal hochfeldverschoben. Ist L dagegen ein  $\sigma$ -Donor mit schlechten oder praktisch gar nicht vorhandenen  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften ( $\text{OPPh}_3$ ), so wird das Signal tieffeldverschoben. Für die dargestellten Phosphanderivate tritt ein Dublett (außer bei **20** ein dd) mit einer Kopplung von  $^2J_{\text{PH}} = 8,6$  Hz auf. Ein solcher Wert ist mit einer erwarteten Kopplung früherer axial substituierter hydridophosphidoverbrückter Dirheniumoctacarbonyle zu vereinbaren [107]. Die Tabelle 21 gibt die jeweiligen  $\mu$ -H-NMR-Daten an.

Tabelle 21:  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen der  $\mu$ -H-Liganden in  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-L})$

	$\mu\text{-H}$		$\mu\text{-H}$
<b>20</b>	-13,83/-13,7	<b>17</b>	-11,90/-11,95
<b>25</b>	-13,75	<b>18</b>	-11,87/-11,88
<b>21</b>	-13,65/-13,52	<b>19</b>	-11,86/-11,90
<b>26</b>	-13,47	<b>23</b>	-11,86
<b>24</b>	-13,35	<b>28</b>	-10,77
<b>27</b>	-12,88	<b>22</b>	-9,81/-9,88

### 2.3.2 Dynamisches Verhalten von **17**

Das dynamische Verhalten von **17** ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum an drei Signalgruppen ( $\mu\text{-H}$ ,  $\text{H}^1\text{-Nph}$  und die Me-Gruppe) zu verfolgen. Bei langsamem Austausch sind, wie oben erwähnt, die Signale getrennt. Durch eine Temperaturerhöhung sollte der Konfigurationsaustausch beschleunigt werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden dann gemittelte Signale beobachtet. Zwischendem langsamen und schnellen Austauschprozess liegt ganz allgemein der Koaleszenzpunkt, der durch breite, unaufgelöste Resonanzsignale gekennzeichnet ist. Die Temperatur an diesem Punkt ermöglicht es näherungsweise, die Geschwindigkeitskonstante, und damit auch die freie Aktivierungsenthalpie des Inversionsprozesses, abzuschätzen. Für die verwendete Formel  $k_C = 2,22 \Delta\nu$  ( $\Delta\nu$  = Abstand der Signale in Hz) gelten folgende Voraussetzungen: a) dynamischer Prozess kinetisch erster Ordnung; b) austauschende Kerne

koppeln nicht miteinander, c) beide Singulett sind von gleicher Intensität. Auch wenn die Voraussetzung nicht exakt ist (beide Signale entsprechen einem Intensitätsverhältnis 60:40 statt 50:50), kann die Gleichung  $k_C = 2,22 \Delta v$  eine gute Näherung darstellen, um  $k_C$  abzuschätzen. In Tabelle 22 werden die berechneten Werte angegeben.

Tabelle 22: Koaleszenztemperatur, Geschwindigkeitskonstante und freie Aktivierungsenthalpie von **17**

	Koaleszenztemperatur $T_C$ [K]	Geschwindigkeitskonstante $k_C$ [1/s]	Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\#$ [KJ·mol <sup>-1</sup> ]
$\mu$ -H	310	35,1	66,7
NCMe	320	74,8	66,6
H <sup>1</sup> -naph	330	744,4	62,8

Die bestimmte freie Aktivierungsenthalpie von ca. 67 KJ·mol<sup>-1</sup> liegt in der gleichen Größenordnung wie für literaturbekannte Austauschprozesse in ähnlichen Systemen beschrieben [108]. Um genaue thermodynamische Daten zu erhalten mußte entweder eine vollständige Linienformanalyse oder eine 2D-NMR-Austausch-Spektroskopie (2D-EXSY) durchgeführt werden. Für die letztere Methode sprach der geringere Aufwand und der Sachverhalt, daß sie für Reaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten im Bereich 10<sup>-2</sup> bis 10<sup>2</sup> exakte Ergebnisse liefert [112]. Die Methode der 2D-Austausch-Spektroskopie (2D-EXSY) zum Lösen kinetische Probleme wurde zuerst von Jeener, Meier, Bachmann und Ernst vorgeschlagen [113].

Die Verfahrensweise und nötigen Formeln für die folgenden thermodynamischen Daten sind im Experimentellen Teil zusammengefaßt. Die Abbildung 17 zeigt ein <sup>1</sup>H-2D-EXSY-Spektrum.

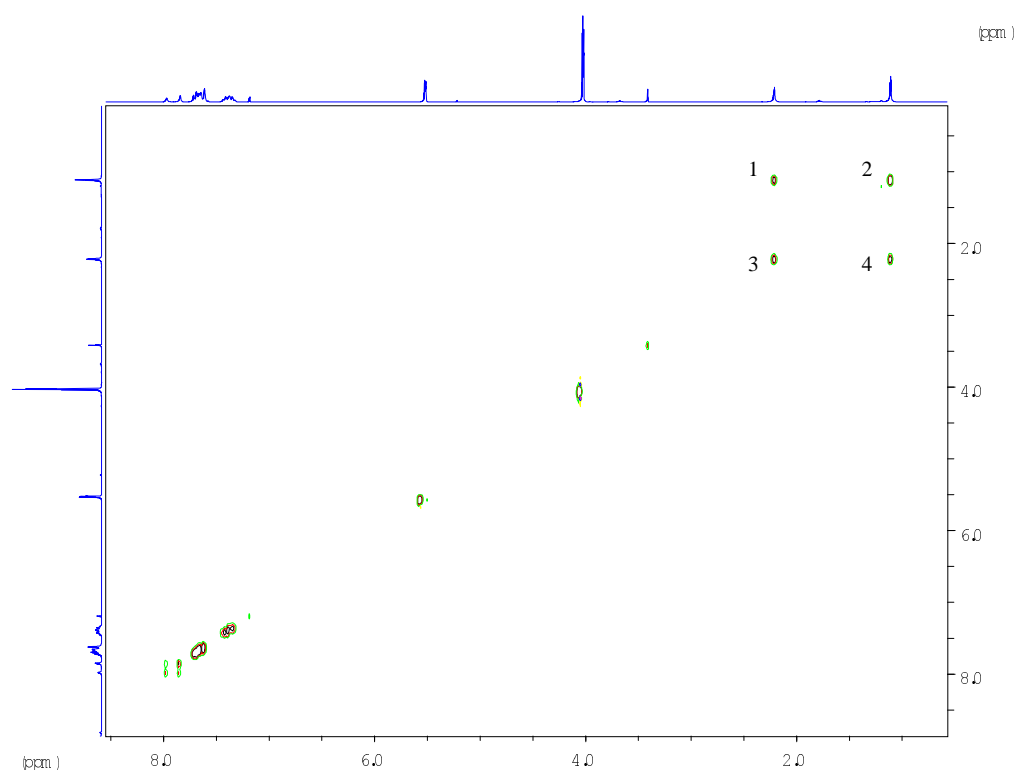


Abbildung 17:  $^1\text{H}$ -2D-EXSY-Spektrum von **17** bei  $t_m = 150\text{ms}$  und  $298,4\text{ K}$

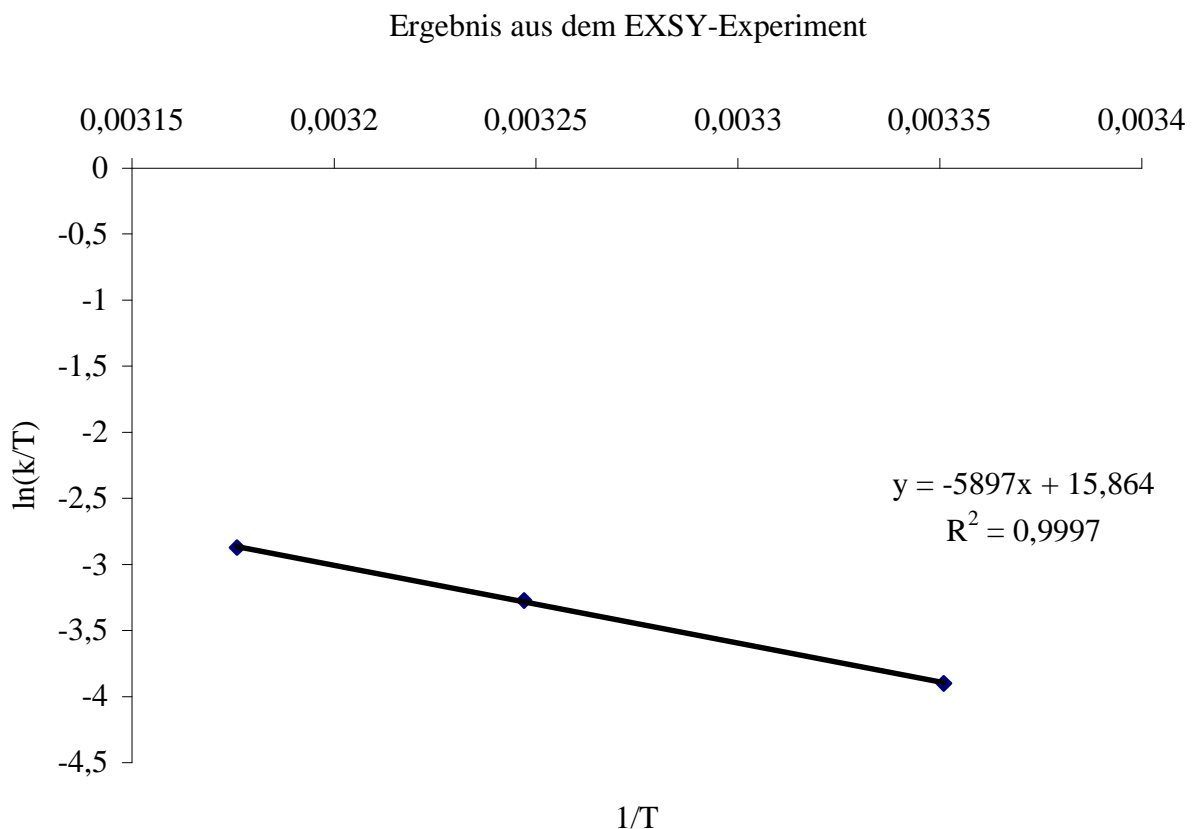
Tabelle 23: Die Geschwindigkeitskonstanten und die zugehörigen Temperaturen von **17** aus dem EXSY-Experiment.

T [K]	$k_{tm} [\text{s}^{-1}]$
298,4	6,033
308,0	11,675
314,9	17,834
322,3	$(20,425)^{\text{a)}}$

- a) Die Geschwindigkeitskonstante  $20,425\text{ s}^{-1}$  wurde bei der Ermittlung der thermodynamischen Daten nicht berücksichtigt. Die Probe zeigte nach Beendigung der NMR-Messung eine deutliche gelbe Verfärbung und die berechnete Geschwindigkeitskonstante konnte nicht mit den anderen ermittelten Werte in Einklang gebracht werden. Da die Probe bei der NMR-Messung längere Zeit der

hohen Temperatur 322,3 K ausgesetzt war, kam es vermutlich zur Dissoziation des Acetonitrilliganden und zu einer Verfälschung der Geschwindigkeitskonstanten. Damit ist auch die Obergrenze dieser Kinetik bezüglich der Temperatur eindeutig festgelegt.

Durch Auftragung der  $\ln(k_{\text{tm}}/T)$  gegen  $1/T$  ergab sich folgende Abhängigkeit:



Durch lineare Regression konnten die folgenden thermodynamischen Daten ermittelt werden:  
 $T = 298,4 \text{ K}$ :  $\Delta G^\ddagger = 68,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 49,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -65,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .  
 Aktivierungsenthalpie und Arrheniussche Aktivierungsenergie hängen für monomolekulare Reaktionen wie folgt zusammen:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T$$

Daraus folgt für die Aktivierungsenergie  $E_a$  ein Wert von  $51,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Der erhaltene Wert für die freie Aktivierungsenergie aus dem EXSY-Experiment ( $\Delta G^\ddagger = 68,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) liegt zum einen in der Größenordnung des abgeschätzten Wertes ( $\Delta G^\ddagger = 66,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und zum anderen im Bereich der in der Literatur [108] aufgeführten Werte (von  $\Delta G^\ddagger = 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  bis  $\Delta G^\ddagger = 80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Der negative Wert für die Aktivierungsentropie ( $\Delta S^\ddagger = -65,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ist mit der Zunahme der Ordnung im planaren Übergangszustand zu erklären und schließt einen Dissoziations- / Rekombinations-Mechanismus aus, für den eine positive Aktivierungsentropie zu erwarten gewesen wäre.

### 2.3.3 Exemplarische Molekülstrukturdiskussion von monosubstituierten Produkten anhand von **17** sowie die Strukturdaten von **22**, **23**, **25**, **27**, **28**, **29** und **33**

Die Kristalle der Titelverbindungen wurden alle aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung in Gegenwart von *n*-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode gezüchtet.

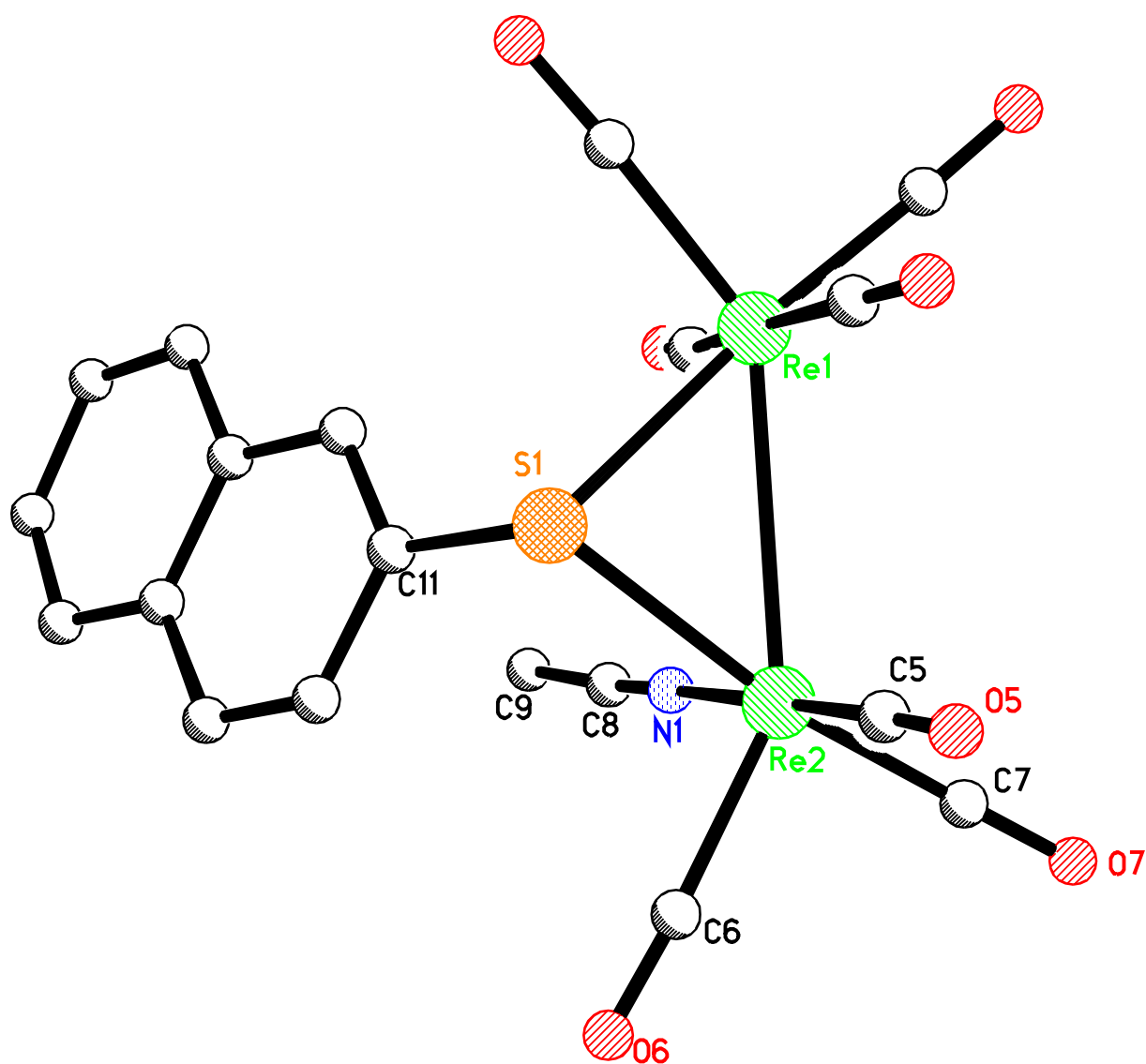
**Derivat 17:** Die röntgenographische Untersuchung eines Einkristalls bei 208 (2) K ergab eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$ . Folgende Gitterparameter wurden gefunden:  $a = 9,845 (4) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,269 (4) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,632 (6) \text{ \AA}$  und  $\beta = 102,11 (2)^\circ$ . Der Molekülaufbau und die Atombezeichnung werden in Abbildung 18 veranschaulicht. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel sind in Tabelle 24 zusammengefaßt.

Tabelle 24: Bindungslängen und –winkel von **17**

Bindungslänge [ $\text{\AA}$ ]		Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	
Re1-Re2	3,1023 (12)	S1-Re1-Re2	51,24 (6)
Re1-S1	2,480 (2)	N1-Re2-S1	87,4 (2)
Re2-S1	2,478 (2)	N1-Re2-Re1	86,5 (2)
Re2-N1	2,150 (8)	Re2-S1-Re1	77,47 (7)
S1 C11	1,788 (9)	S1-Re2-Re1	51,29 (5)

Der Molekülaufbau von **17** ist grundsätzlich gleich mit dem von **1**. Der einzige Unterschied besteht in der Substitution eines Carbonylliganden am Re2 durch einen Acetonitrilliganden. Die Anordnung des axialen Acetonitrilliganden relativ zum Naphthylrest ist syn. Die Re-Re-Bindung ist mit 3,1023 (12) Å etwas größer als in der Stammverbindung **1**, liegt aber im Bereich einer Re-Re-Einfachbindung. Die Re-S-Bindungen sind von identischer Länge (Re1-S1 2,480 (2) Å und Re2-S1 2,478 (2) Å).

Abbildung 24: Molekülstruktur von **17**





**Strukturdaten von 22, 23, 25, 27, 28, 29, 33:**

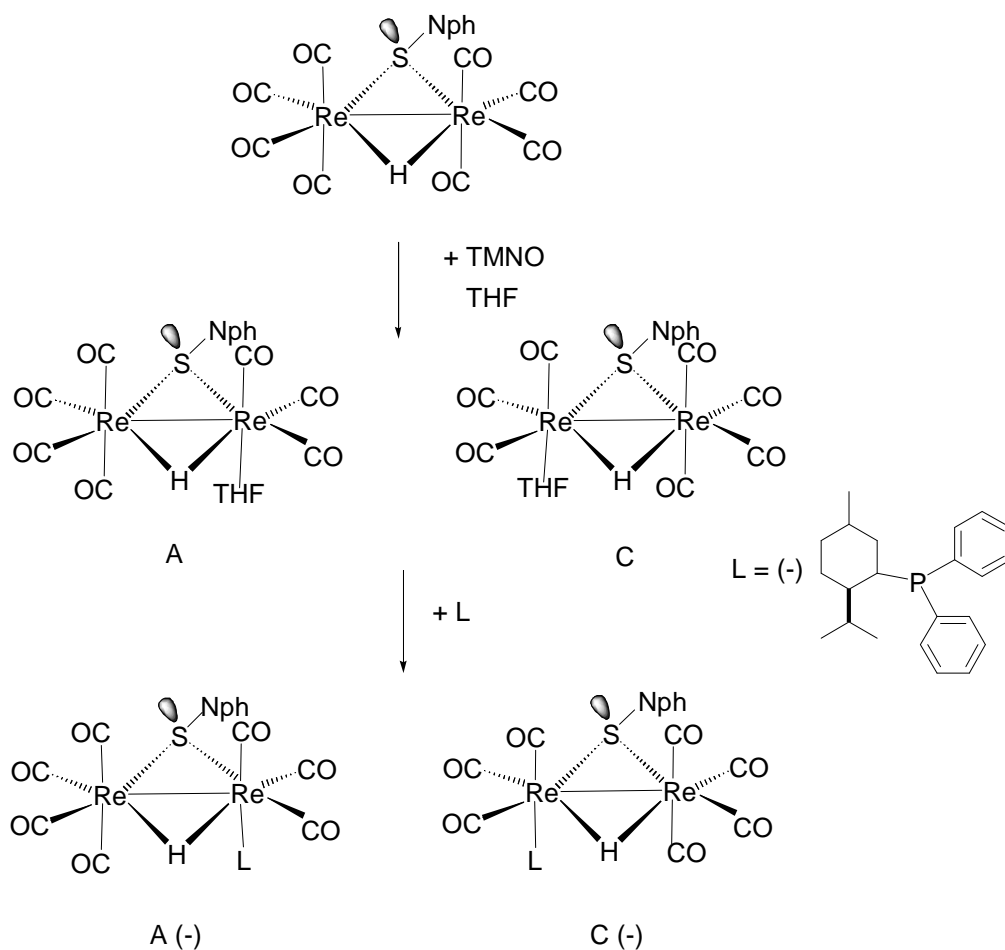
	<b>22</b>	<b>23<sup>a)</sup></b>	<b>25</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>33</b>
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin	triklin	orthorombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	Pca2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
T [K]		193 (2)	203 (2)	208 (2)			293 (2)
a [Å]	10,574(1)	10,714(3)	10,604(2)	11,030(6)	15,464(5)	12,026(1)	11,453(2)
b [Å]	12,762(1)	13,492(4)	9,382 (5)	12,673(6)	15,262(4)	16,815(2)	14,102(2)
c [Å]	13,522(1)	14,138(3)	25,191(5)	15,972(6)	20,333(3)	15,763(2)	12,759(2)
$\alpha$ [°]	81,99(1)	115,09(2)		76,24 (2)			
$\beta$ [°]	76,80(1)	101,55(2)	95,63(1)	71,27(3)		100,92(1)	94,64(2)
$\gamma$ [°]	75,400(1)	101,12(2)		67,31(2)			
Z	2	2	4	2	8	4	4
Re1-Re2 [Å]	3,0845(5)	3,0928(8)	3,1169(16)	3,1238(13)	3,1093(1)	3,1158(7)	3,0858(7)
S1-Re1-Re2 [°]	51,44(3)	51,58(3)	51,04(4)	50,60(4)	50,83(13)	50,75(6)	51,63(6)
S1-Re2-Re1 [°]	51,33(3)	51,50(3)	51,18(4)	51,03(4)	51,18(15)	51,28(6)	51,79(6)
Re1-S1-Re2 [°]	77,22(3)	76,91(3)	77,78(6)	78,37(5)	77,99(18)	77,97(8)	76,57(7)

a) S2-Re1-Re2 und S2-Re2-Re1

**2.3.4 Diastereomeres Derivat Re<sub>2</sub>( $\mu$ -H)( $\mu$ -SNph)(CO)<sub>7</sub>(ax-PPh<sub>2</sub>Men) 34**

Die dargestellten Verbindungen Re<sub>2</sub>( $\mu$ -H)( $\mu$ -SR)(CO)<sub>8</sub> sind prochiral und haben eine C<sub>S</sub>-Symmetrie. Sobald eine CO-Gruppe durch einen anderen Liganden substituiert wird kommt es zu einer Symmetrierniedrigung (C<sub>1</sub>). Damit ist das Kriterium der Chiralität erfüllt und die entstandenen Moleküle haben weder eine Spiegelebene ( $\sigma$ ), noch ein Inversionszentrum (*i*) oder eine Drehspiegelachse (S<sub>n</sub>). Durch Umsetzung des Racemates mit einer chiralen Verbindung entstehen zwei Produkte (Diastereomere), die sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Nach erfolgreicher Trennung werden die Produkte zerlegt und die optisch aktiven Komponenten der ursprünglichen Racemform in reiner Form erhalten. Die

praktische Durchführung ist allerdings nicht einfach, da die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Diastereomere sich oft zu geringfügig unterscheiden, um eine vollständige Trennung zu erhalten. Um das Racemat zu synthetisieren wurde **1** in THF gelöst und, wie oben beschrieben, mit TMNO umgesetzt. Das entstandene Racemat wurde dann mit der chiralen Verbindung (-)-Menthylidiphenylphosphan umgesetzt. Nach Aufarbeitung des Produktgemisches wurde keine vollständige Trennung erzielt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der isolierten Fraktionen zeigten jedoch eine Anreicherung eines Diastereomers. Im Schema 4 wird dieser Sachverhalt verdeutlicht.



Schema 4: Reaktion von **1** mit TMNO und Menthylidiphosphan

Um die skizzierte absolute Konfiguration des 7-fach koordinierten  $\text{Re}^*$ -Atoms (Schema 4) zu erhalten, werden die von Cahn, Ingold und Prelog entwickelten Regeln erweitert. Daneben werden die üblichen Nomenklaturregeln [114] für flächenverbrückte Oktaeder herangezogen. Als Blickrichtung gilt deshalb der  $\text{Re-Re}^*$ - Bindungsvektor und es resultiert das in Abbildung 19 skizzierte Bild.

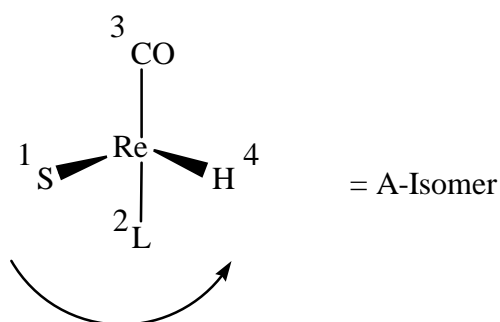
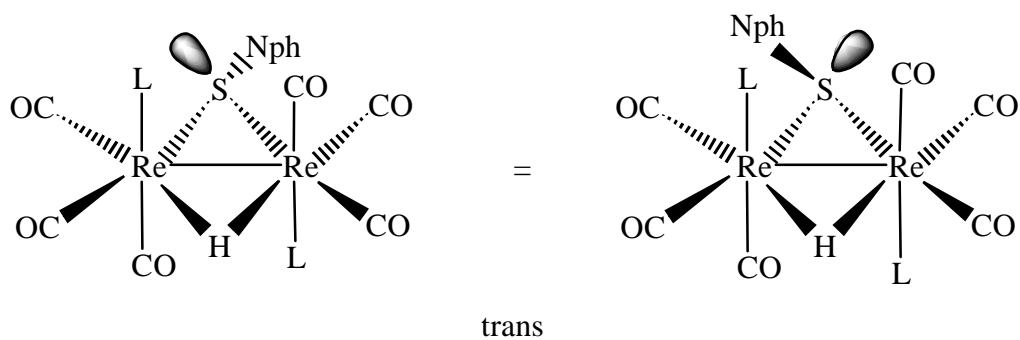


Abbildung 19: Blick entlang der  $\text{Re-Re}^*$ -Bindung in  $\text{Re}_2\text{HSNph}(\text{ax-L})$  ( $\text{L} = \text{PPh}_2\text{Men}$ )

Zwei Liganden liegen im Hintergrund (hier 2 CO hinter dem  $\mu\text{-S}$  bzw. dem  $\mu\text{-H}$ ). Sie werden bei der Bestimmung der absoluten Konfiguration nur dann berücksichtigt, wenn die vier im Vordergrund stehenden Liganden keine Zuordnung erlauben. Die vier im Vordergrund liegenden Liganden werden nun entsprechend dem System von Cahn, Ingold und Prelog nach ihrer Priorität geordnet [115, 116]. Bei der Verfolgung der Sequenzroute gegen den Uhrzeigersinn (Anticlockwise), beginnend mit dem Liganden höchster Priorität; für die drei ranghöchsten Liganden ( $\text{S} \rightarrow \text{L} \rightarrow \text{CO}$ ) erhält das Diastereomer die absolute Konfiguration A. Das andere Diastereomer erhält die Konfiguration C (im Uhrzeigersinn, Clockwise).

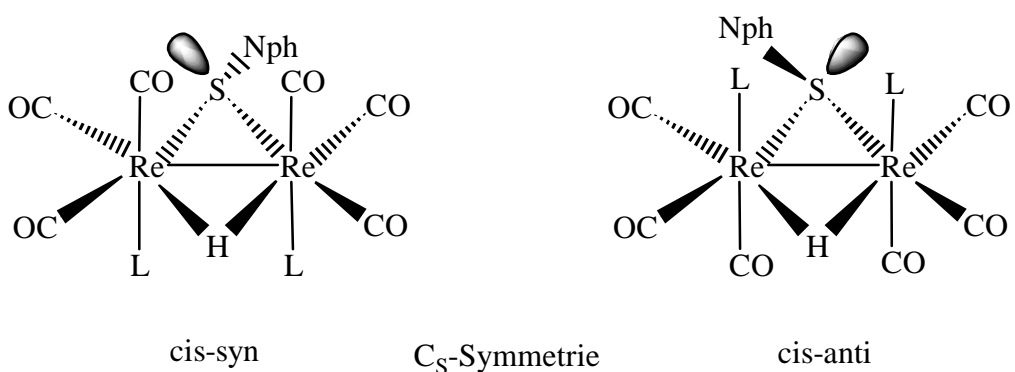
## 2.4 Darstellung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6\text{L}_2$ ( $\text{L}_2 = \text{NCMe}$ **35**, py **36**, $\text{PPh}_3$ **37**) bzw. $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\mu\text{-L}_2)$ ( $\text{L}_2 = \text{DPPM}$ **38**, DPPE **39**)

Zur Darstellung der disubstituierten Produkte  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6\text{L}_2$  (**35**, **36**, **37**) wurden die monosubstituierten Reaktionsprodukte aus 2.1.4 als Edukte eingesetzt und nochmals unter Verwendung von TMNO substituiert. Innerhalb von 30 min war die Reaktion beendet und das Produkt konnte durch Dickschichtchromatographie gereinigt werden. Bei der Synthese der Chelatligandenderivate (**38**, **39**) wurde zuerst, wie unter 2.1.4 beschrieben, monosubstituiert und später in THF am Rückfluß gekocht. Dabei kam es zur Zweitsubstitution durch den Brückenschlag. Außerdem konnten die Produkte **38** und **39** durch eine Glaseinschlußrohrreaktion bei 150°C für 18h in Xylol dargestellt werden. Die direkte Umsetzung von 2 Äquivalenten TMNO mit **1** führte zu demselben Ziel bei geringerer Ausbeute. Die entstandenen Produkte konnten anhand IR- und NMR-Daten charakterisiert werden. Das jeweilige Substitutionsmuster der Clusterkomplexe wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen geklärt. Dabei standen bei **35** und **36** die beiden Liganden transständig zueinander. Bei den Verbindungen **38**, **39** und **37** wurde die cis-Stellung erhalten. Die oben besprochene Inversion der Sulfidobrücke wurde bei den disubstituierten Produkten nicht beobachtet. Bei den cis-Komplexen war diese ohnehin aufgrund der Kegelwinkel der Liganden auszuschließen (keine cis-syn-Isomere). Bei einer möglichen Inversionsschwingung am Schwefel ist der Anfangs- und Endzustand bei Transstellung der Liganden gleich und eine Separierung der teilweise überlagerten Schwingungen nicht möglich. Das Abbildung 20 zeigt die theoretisch möglichen Konfigurationen der disubstituierten  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{L}_2)$  (**35**, **36**, **37**). Beide Isomere (cis / trans) ließen sich sehr gut anhand der IR-Daten unterscheiden. Die trans-substituierten Derivate (Punktgruppe  $\text{C}_s$ ) zeigten ein einfaches 3-bandiges  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsmuster. Bei cis-Substitution (Punktgruppe  $\text{C}_1$ ) traten erwartungsgemäß aufgrund der erniedrigten Gesamtsymmetrie der Moleküle zusätzliche Banden bei 1952  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1930  $\text{cm}^{-1}$  auf.



$C_1$ -Symmetrie

für **35** und **36** beobachtet



für **37**, **38** und **39** beobachte

Abbildung 20: Mögliche Konfiguration der disubstituierten Produkte

In Tabelle 25 werden die IR-Daten gegenübergestellt, um die charakteristischen Muster zu verdeutlichen.

Tabelle 25:  $\nu_{\text{CO}}$ -IR (THF) [ $\text{cm}^{-1}$ ] von  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{L}_2)$  bzw.  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\mu\text{-L}_2)$

<b>35</b>	2031m	2013vs			1917vs
<b>36</b>	2027m	2010			1915vs
<b>37</b>	2033m	2011s	1952m		1911vs
<b>38</b>	2038vs	2013s	1952m	1932m	1915s
<b>39</b>	2037vs	2013s	1952m	1929m	1915s

Im  $^1\text{H}$ -Spektrum variierten die chemischen Verschiebungen der  $\mu\text{-H}$ -Liganden in einem Bereich von  $\delta = -12,62$  für **39** bis  $\delta = -7,70$  für **36**. Durch die Substitution konnte generell eine chemische Verschiebung der  $\mu\text{-H}$ -Signale gegenüber der Stammverbindung **1** zu tiefem Feld beobachtet werden. Diese Verschiebung von  $\mu\text{-H}$ -Signalen der Substitutionsprodukte gegenüber der Stammverbindung zu tiefem Feld konnte auch bei den hydridophosphidoverbrückten Dirheniumclustern festgestellt werden [107]. Die Tabelle 26 stellt die  $\mu\text{-H}$ -Resonanzen von **1** mit den entsprechenden Signalen der mono- bzw. disubstituierten Produkte gegenüber.

Tabelle 26:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten in  $\text{CDCl}_3$  [ppm];  $\mu\text{-H}$ -Lagen von **1** und ausgewählten Substitutionsderivaten

	<b>1</b>	$\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-L})$ mit L =	$\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{ax-L})_2$ mit L =
	-13,81		
NCMe		-11,90	-10,15
py		-10,70	-7,70
PPh <sub>3</sub>		-12,88	-11,70

Aus den Daten der Tabelle 26 kann entnommen werden, daß jeder hinzukommende Substituent L die Resonanz der  $\mu\text{-H}$ -Liganden um den gleichen Betrag zu tiefem Feld verschiebt. So verschiebt sich das  $\mu\text{-H}$ -Signal von **1** über  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-L})$  nach  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{ax-L})_2$  jeweils für L = NCMe um ca.  $\Delta\delta = 2$ , für L = py um ca.  $\Delta\delta = 3,0$  und für L = PPh<sub>3</sub> um ca.  $\Delta\delta = 1$  zu tiefem Feld hin.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde für **37** ein Triplett bei  $\delta = -11,70$  mit einer Kopplungskonstante  $^2J_{\text{PH}} = 8,48$  Hz detektiert. Das  $^{31}\text{P}$ -Spektrum zeigte nur ein P-Signal bei  $\delta = 8,27$ . Daraus kann geschlossen werden, daß die beiden P-Atome der jeweiligen PPh<sub>3</sub>-Gruppe eine identische Umgebung hatten und eine Inversion durch sterischer Hinderung ausgeschlossen werden konnte. Die sterische Hinderung sollte auch bei den Chelatderivaten **38** und **39** eine mögliche Inversion am Schwefel verhindern. Dies konnte durch ein Singulett im jeweiligen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestätigt werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte auch hier ein Triplett im Bereich des  $\mu\text{-H}$ -Liganden. Die beiden H-Atome der CH<sub>2</sub>-Gruppe bei **38** zeigten aufgrund

unterschiedlicher Umgebung zwei Multipletts. Auch bei **39** konnten die beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen unterschieden werden. Die dabei beobachteten breiten Signale der CH<sub>2</sub>-Gruppen deuteten an, daß auch hier eine Dynamik vorhanden war. Es sollte sich bei diesem Phänomen um eine Bewegung des Rings Re-PPh<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-PPh<sub>2</sub>-Re handeln. In Tabelle 27 sind die NMR-Daten der disubstituierten Produkte aufgeführt.

Tabelle 27: <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten [ppm] in CDCl<sub>3</sub>

	<sup>1</sup> H			<sup>31</sup> P
	μ-H	Naph <sup>d</sup> +Aromaten <sup>e</sup>	R	
<b>35</b>	-10,15 (s, 1H).	8,06 (s, 1H) <sup>d</sup> ; 7,80-7,67 (m, 4H) <sup>d</sup> ; 7,49-7,38 (m, 2H) <sup>d</sup> .	2,30 (s, 3H, Me); 1,14 (s, 3H, Me).	
<b>36</b>	-7,70 (s, 1H).	7,96 (s, 1H) <sup>d</sup> ; 7,91-7,29 (m, 7H, py) <sup>d,e</sup> ; 8,57-8,34 (breites s, 4H, py) <sup>e</sup> ; 6,96-6,81 (breites s, 4H, py) <sup>e</sup> .		
<b>37</b>	-11,70 (t, 1H, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> =8,48 Hz).	7,95 (s, 1H) <sup>d</sup> ; 7,85-7,22 (m, 36H, Ph) <sup>d,e</sup> .		8,27 (s, 2P, PPh <sub>3</sub> ).
<b>38</b>	-12,53 (t, 1H, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> =9,55 Hz).	8,20 (s, 1H) <sup>d</sup> ; 7,87-7,26 (m, 26H, Ph) <sup>d,e</sup> .	2,71-2,59 (m, 1H, P-CH <sub>2</sub> -P); 3,48-3,37 (m, 1H, P-CH <sub>2</sub> -P).	2,56 (s, 2P, DPPM).
<b>39</b>	-12,62 (t, 1H, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> =10,48 Hz).	8,28 (s, 1H) <sup>d</sup> ; 7,95-7,39 (m, 26H, Ph) <sup>d,e</sup> .	2,61-2,44 (breites s, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2,36-2,20 (breites s, 2H, CH <sub>2</sub> ).	-1,64 (s, 2P, DPPE)

d). Naphthylprotonen, e). Protonen anderer aromatischer Reste

### 2.4.1 Exemplarische Molekülstrukturdiskussion von disubstituierten Produkten anhand von 35 sowie Strukturdaten von 36 und 39

Die Kristalle der Titelverbindungen wurden alle aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung in Gegenwart von *n*-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode gezüchtet.

**Derivat 35:** Die Titelverbindung kristallisierte im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die mit 4 Formeleinheiten besetzte Elementarzelle hat folgende Gitterparameter:  $a = 13,619 (3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,340 (3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,345 (2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 116,48 (2)^\circ$ . Der Molekülaufbau und die Atombezeichnung werden in Abbildung 21 veranschaulicht. Ausgewählte Bindungsabstände und –winkel sind in Tabelle 28 zusammengefaßt.

Tabelle 28: Bindungslängen und –winkel von 35

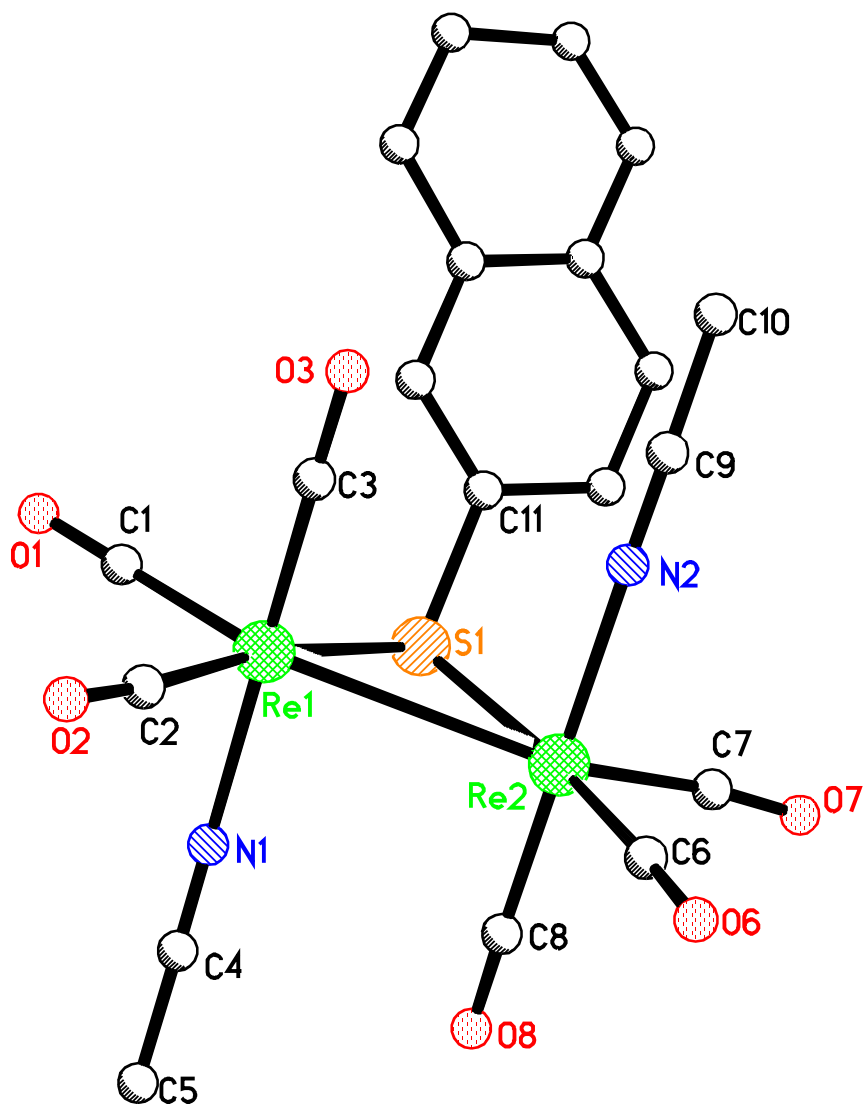
Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]		Bindungswinkel [ $^\circ$ ]	
Re1-Re2	3,1049 (1)	N1-Re1-S1	85,4 (4)
Re1-S1	2,485 (4)	N1-Re1-Re2	84,7 (4)
Re1-N1	2,138 (13)	S1-Re1-Re2	51,36 (10)
Re2-N2	2,136 (14)	N2-Re2-S1	85,9 (4)
Re2-S1	2,486 (4)	N2- Re2-Re1	86,1 (4)
S1-C11	1,780 (16)	S1-Re2-Re1	51,34 (9)
		Re1-S1-Re2	77,30 (12)

Bei dem Molekül handelt es sich um ein zweifach substituiertes Derivat von **1**. Eine organosulfidoverbrückte Re-Re-Bindung bildet das zentrale Molekülfragment der Verbindung. Die beiden Re-Atome sind unter Vernachlässigung der Metall-Metall-Bindung und Einbeziehung des durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigten  $\mu\text{-H}$ -Liganden verzerrt oktaedrisch koordiniert. Jedes Re-Atom ist mit drei Carbonylliganden und den beiden Brückenatomen koordinativ verknüpft. An jedem Re-Atom befindet sich außerdem noch ein Acetonitrilligand in axialer Stellung. Die beiden Acetonitrilliganden sind transständig angeordnet. Die Re-Re-Bindungslänge von  $3,1049 (1) \text{ \AA}$  ist ein wenig größer als die in der Stammverbindung **1**, doch sie liegt im Bereich einer Einfachbindung, so daß unter Einbeziehung der restlichen Liganden für beide Re-Atome die 18-Elektronenregel erfüllt ist.



Die Re-N-Bindungsabstände sind von gleicher Länge (Re1-N1 2,138 (13) Å, Re2-N2 2,136 (14)) und sind damit kürzer als die Re-N-Bindungslänge in **17**. Die Re-S-Bindungslängen sind gleich (Re1-S1 2,485 (4) Å, Re2-S1 2,486 (4) Å) und sind damit der analogen Bindungslängen in der Stammverbindung **1** sehr ähnlich.

Abbildung 21: Molekülstruktur von **35**



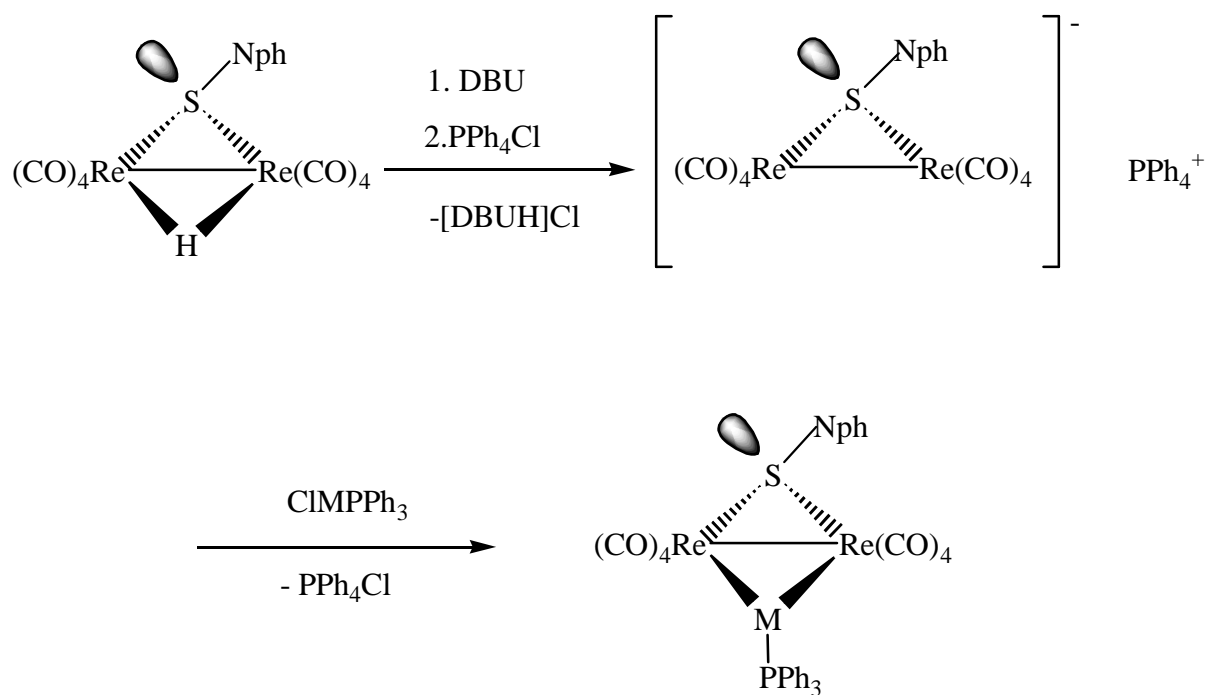
**Strukturdaten von 36, 39**

	<b>36</b>		<b>39</b>
Summenformel	$\text{Re}_2\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{SN}_2 \cdot 0,4 \text{CHCl}_3$	Summenformel	$\text{Re}_2\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{SP}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$
Kristallsystem	triklin	Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P-1	Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$
T [K]	203(2)	T [K]	293(2)
a [Å]	13,481(2)	a [Å]	16,715(4)
b [Å]	13,938(2)	b [Å]	18,225(3)
c [Å]	16,172(3)	c [Å]	15,022(3)
$\alpha$ [°]	78,91(2)	$\alpha$ [°]	
$\beta$ [°]	74,40(1)	$\beta$ [°]	101,55(2)
$\gamma$ [°]	89,75(2)	$\gamma$ [°]	
Z	4	Z	4
Re11-Re12 [Å]	3,1017(8)	Re1-Re2 [Å]	3,1427(7)
S11-Re11-Re12 [°]	51,12(6)	S1-Re1-Re2 [°]	50,81(5)
S11-Re12-Re11 [°]	51,52(6)	S1-Re2-Re1 [°]	51,22(5)
Re12-S11-Re11 [°]	77,36(7)	Re2-S1-Re1 [°]	77,97(7)

**2.5 Umsetzung von  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$  mit  $\text{ClMPPH}_3$  (M=Cu 40, Ag 41, Au 42)**

Die Deprotonierung des  $\mu\text{-H}$ -Atoms des in THF gelösten **1** wurde untersucht. Dazu wurden 2,5 Äquivalente der Base DBU in die schwachgelbe Lösung gegeben, wodurch eine sofortige Farbvertiefung der Reaktionslösung eintrat. Nach ca. 4h war die Reaktion abgeschlossen und das entstandene Anion  $[\text{Re}_2(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8]^-$  wurde in Gegenwart von  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  in Methanol gelöst. Durch langsame Zugabe von Wasser konnte das reine Phosphoniumsalz  $[\text{PPh}_4][\text{Re}_2(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8]$  **43** gefällt werden. Die Charakterisierung des Salzes erfolgte durch IR- und NMR-Spektroskopie. Aufgrund der Deprotonierung war im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum im Hochfeldbereich kein Signal mehr nachweisbar. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wurde ein Produktsignal bei  $\delta = 23,8$  für die  $\text{PPh}_4$ -Gruppe beobachtet, was für solche Verbindungen auch erwartet wurde [117, 118]. Das IR-Spektrum des Salzes zeigte 7  $\nu_{\text{CO}}$  -

Absorptionsbanden, die nach kleineren Wellenzahlen im Vergleich zu **1** verschoben waren. Dies war mit der anionischen Natur des  $\text{PPh}_4$ -Salzes und der damit verbundenen verstärkten Rückbindung zwischen Metall und CO-Liganden zu erklären. Das leuchtend gelbe Salz eignet sich hervorragend zum Aufbau trinuklearer Clusterkomplexe. Wurde es in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit den entsprechenden Münzmetallkomplexen  $\text{ClMPPh}_3$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) versetzt, so bildeten sich die trinuklearen Clusterkomplexe  $[\text{Re}_2(\mu\text{-MPPh}_3)(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8]$  (**40**, **41**, **42**) in wenigen Minuten. Sie wurden durch Filtration der Reaktionslösung durch eine mit Kieselgel beschichteten Glasfritte isoliert. Das Schema 5 zeigt die einzelnen Reaktionsschritte. Durch spektroskopische Daten und Festkörperstrukturen (**41**, **42**) wurden die erhaltenen Verbindungen charakterisiert.



Schema 5: Deprotonierung und anschließende Metallierung des Clusterkomplexes **1**

Die Darstellung des trinuklearen Clusterkomplexes **42** konnte auch ohne Fällung mit  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  erhalten werden, indem **1** mit 2,5 Äquivalenten DBU deprotoniert und anschließend mit  $\text{ClAuPPh}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt wurde. Doch die Ausbeute war bei dieser Reaktionsführung geringer. Für die Darstellung der anderen Clusterkomplexe war die oben beschriebene Synthese und die Zugabe von 2,5 Äquivalenten DBU notwendig. Der Vergleich der

spektroskopischen Daten dieser Produkte mit den ähnlichen Clusterkomplexen  $\text{Re}_2(\text{MPPh}_3)(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8$  ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$  und  $\text{Cu}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$ ) [117, 118] zeigte deutliche Übereinstimmungen. In beiden Fällen zeigte das IR-Spektrum der jeweiligen Verbindung 5 charakteristische  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden. Bei den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signalen konnte eine geringfügige Abweichung in der chemischen Verschiebung der  $\text{PPh}_3$ -Gruppe beim Vergleich der Verbindungen  $\text{Re}_2(\text{MPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  ( $\delta \text{PPh}_3$  82,6 für  $\text{M} = \text{Au}$ , 24,4 für  $\text{M} = \text{Ag}$  und 3,9 für  $\text{M} = \text{Cu}$ ) mit den Verbindungen  $\text{Re}_2(\mu\text{-MPPh}_3)(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$  ( $\delta \text{PPh}_3$  77,2 für **42**, 21,2 für **41** und 8,0 für **40**) beobachtet werden. In Tabelle 29 sind die IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der synthetisierten trinuklearen Clusterkomplexe zusammengefaßt.

Tabelle 29:  $\nu_{\text{CO}}$ -IR-(THF) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektroskopische Daten von trinuklearen Clusterkomplexen  $[\text{Re}_2(\mu\text{-MPPh}_3)(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8]$  (**40**, **41**, **42**)

	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{31}\text{P}$ -NMR [ppm]
<b>40</b>	2080vw, 2044m, 1990vs, 1956m, 1921s.	8,0 (s, $\text{PPh}_3$ )
<b>41</b>	2083vw, 2048m, 1998s, 1955m, 1923s.	21,2 (d, $J_{\text{Ag}}^{107/109}\text{P} = 363 \text{ Hz}$ , $\text{PPh}_3$ )
<b>42</b>	2089vw, 2058m, 2000vs, 1965m, 1936s.	77,2 (s, $\text{PPh}_3$ )

### 2.5.1 Vergleich der Molekülstrukturen **41** und **42**

**Derivate **41** und **42**:** Die gelben Kristalle der Verbindungen **41** und **42** bildeten sich aus  $\text{CHCl}_3$  / *n*-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode. In **41** bilden  $Z = 2$  Moleküle eine triklin Elementarzelle der Raumgruppe P-1 mit folgenden Gitterparametern:  $a = 11,380$  (2) Å,  $b = 12,439$  (2) Å,  $c = 14,722$  (4) Å,  $\alpha = 76,80$  (2)°,  $\beta = 67,37$  (2)° und  $\gamma = 64,24$  (2)°. In **42** befinden sich ebenfalls zwei Moleküle in der triklinen Elementarzelle der Raumgruppe P-1 mit folgenden Gitterparametern:  $a = 11,5182$  (13) Å,  $b = 12,435$  (3) Å,  $c = 14,8394$  (17) Å,  $\alpha = 85,642$  (14)°,  $\beta = 68,170$  (9)° und  $\gamma = 64,389$  (14)°. In Tabellen 30 und 31 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben. Die Abbildungen 22 und 23 zeigen die Molekülstrukturen der beiden diskutierten Verbindungen.

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **41**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Re2	3,1077 (8)	Re1-S1-Re2	78,01 (4)
Re1-S1	2,464 (1)	Re1-Ag1-Re2	66,50 (2)
Re2-S1	2,473 (1)	S1-Re1-Re2	51,12 (3)
Re1-Ag1	2,8199 (9)	S1-Re2-Re1	50,86 (3)
Re2-Ag1	2,8476 (6)	Ag1-Re1-Re2	57,17 (1)
S1-C41	1,787 (5)	Ag1-Re2-Re1	56,32 (1)
Ag1-P1	2,448 (1)	P1-Ag1-Re1	147,14 (4)
		P1-Ag1-Re2	138,05 (4)

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **42**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Re2	3,1356 (7)	Re1-S1-Re2	78,91 (7)
Re1-S1	2,469 (2)	Re1-Au1-re2	68,15 (2)
Re2-S1	2,465 (2)	S1-Re1-Re2	50,49 (6)
Re1-Au1	2,7853 (8)	S1-Re2-Re1	50,59 (6)
Re2-Au1	2,8110 (7)	Au1-Re1-Re2	56,31 (1)
S1-C41	1,769 (9)	Au1-Re2-Re1	55,54 (1)
Au1-P1	2,324 (2)	P1-Au1-Re1	148,14 (6)
		P1-Au1-Re2	139,18 (6)

Der  $\mu$ -H-Ligand in der Verbindung **1** ist hier durch eine AgPPh<sub>3</sub>- bzw. AuPPh<sub>3</sub>-Einheit substituiert worden. In den resultierenden Komplexen **41** und **42** kommt es dadurch zu einer Verzerrung der jeweiligen Verbindung, die sich in C-Re-Re-C-Torsionswinkeln von 7,8 (2)° bis 13,2 (2)° für **41** und 7,9 (2)° bis 12,6 (2)° für **42** manifestiert. Der Naphthylsubstituent

zeigt eine auffällige Rotation entlang der C41-S-Achse. Dies wird durch den Torsionswinkel X-S-C41-C42 von  $46,6 (4)^\circ$  für **41** (für **42** =  $47,9 (2)^\circ$ ), wobei X das Zentrum der Re-Re-Bindung ist, verdeutlicht. Im Gegensatz dazu beträgt dieser Torsionswinkel in **1**  $95,3 (7)^\circ$ . Die Verzerrung dürfte wahrscheinlich auf Packungseffekte zurückzuführen sein.

Das zentrale Molekülfragment in **41** ist ein fast planarer  $\text{Re}_2\text{AgS}$ -Ring mit einem Dihedralwinkel  $\text{SRe}_2 / \text{Re}_2\text{Ag}$  von  $3,4 (1)^\circ$ . Die Re-Re-Bindungslänge ist mit  $3,1077 (8) \text{ \AA}$  im Vergleich zu dem diskutierten Clusterkomplex **1** ( $3,0909 (8)$ ) leicht geweitet. Doch sie ist deutlich kleiner als die Bindungslänge in der vergleichbaren phosphidoverbrückten Verbindung  $\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$  ( $3,190 (1) \text{ \AA}$ ) [119]. Die Re-S-Bindungslängen ( $2,464 (1) \text{ \AA}$  und  $2,473 (1) \text{ \AA}$ ) liegen im selben Bereich wie in der Verbindung **1**. Die Ag-Re1-Bindungslänge ( $2,8199 (9) \text{ \AA}$ ) ist kürzer als Ag-Re2 ( $2,8476 (6) \text{ \AA}$ ). Die exocyclischen P-Ag-Re-Winkel von  $147,14 (4)^\circ$  (Re1) und  $138,05 (4)^\circ$  (Re2) unterscheiden sich auffallend, wobei der kleinere Winkel gegenüber der kürzeren Ag-Re-Bindung liegt.

Der Clusterkomplex **42** hat dieselbe molekulare Struktur wie **41**, wobei das Ag-Atom durch ein Au-Atom substituiert ist. Aufgrund des Einflusses des Au-Atoms hat der planare  $\text{Re}_2\text{AuS}$ -Ring eine größere Re-Re-Bindungslänge ( $3,1356 (7) \text{ \AA}$ ) und unterschiedliche Au-Re-Bindungslängen (Au-Re1  $2,7853 (8) \text{ \AA}$  und Au-Re2  $2,8110 (7) \text{ \AA}$ ). Genauso unterscheiden sich die exocyclischen P-Au-Re-Winkel von  $139,18 (6)^\circ$  (Re2) und  $148,14 (6)^\circ$  (Re1), wobei auch hier der kleinere Winkel gegenüber der kürzeren Au-Re-Bindung liegt. Die letztere Beobachtung wird durch die vergleichbaren Strukturen mit  $\mu\text{-PR}_2$  statt der  $\mu\text{-S(2-Nph)}$ -Gruppe bestätigt [117, 118, 120].

Abbildung 22: Molekülstruktur von **41**

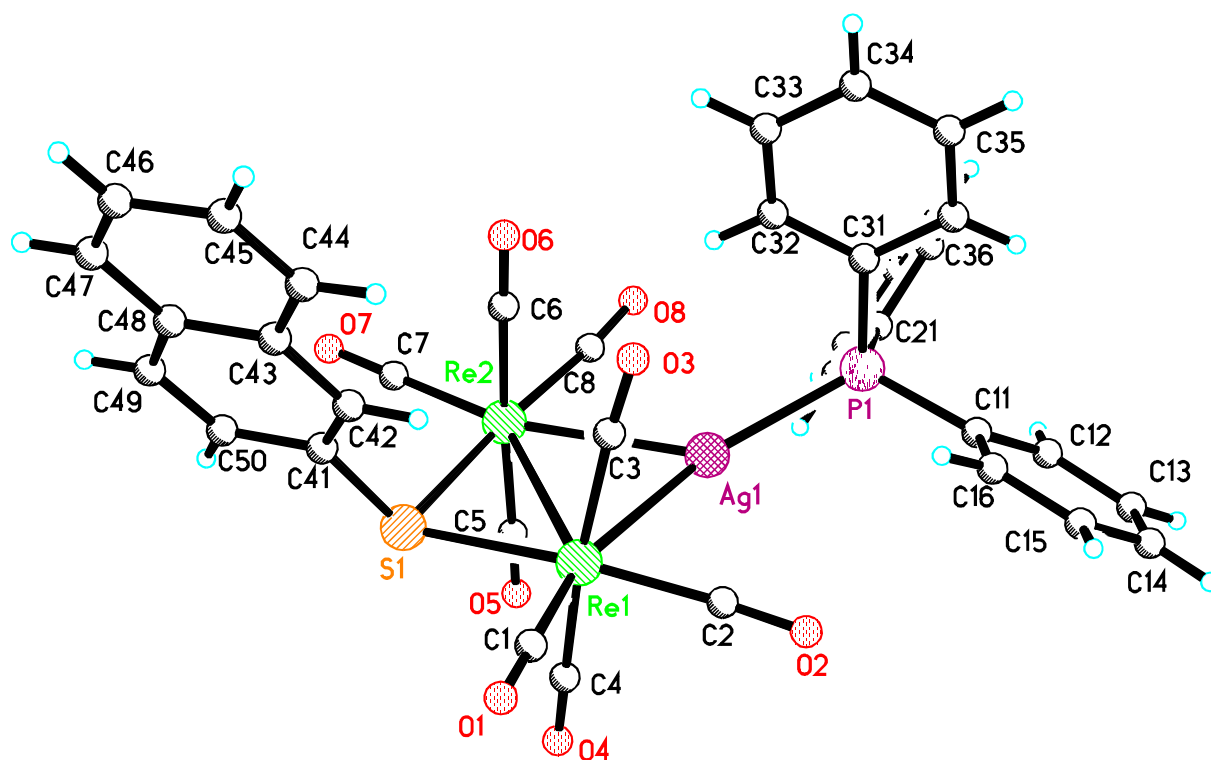
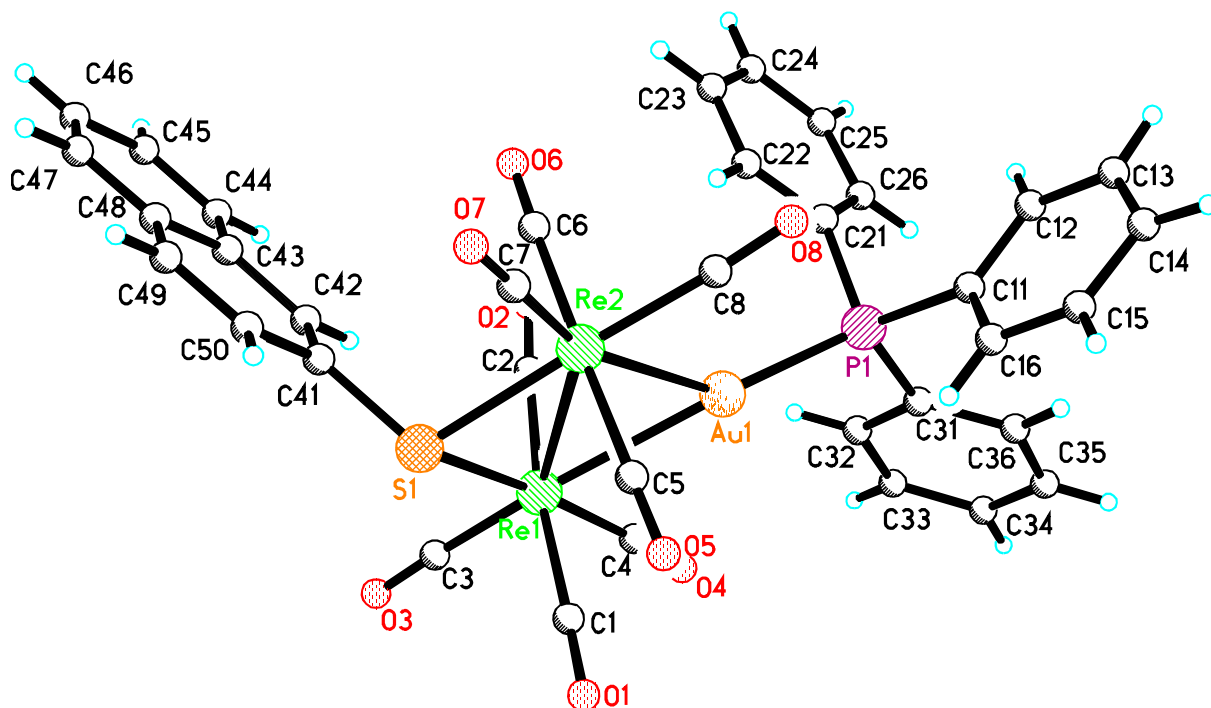
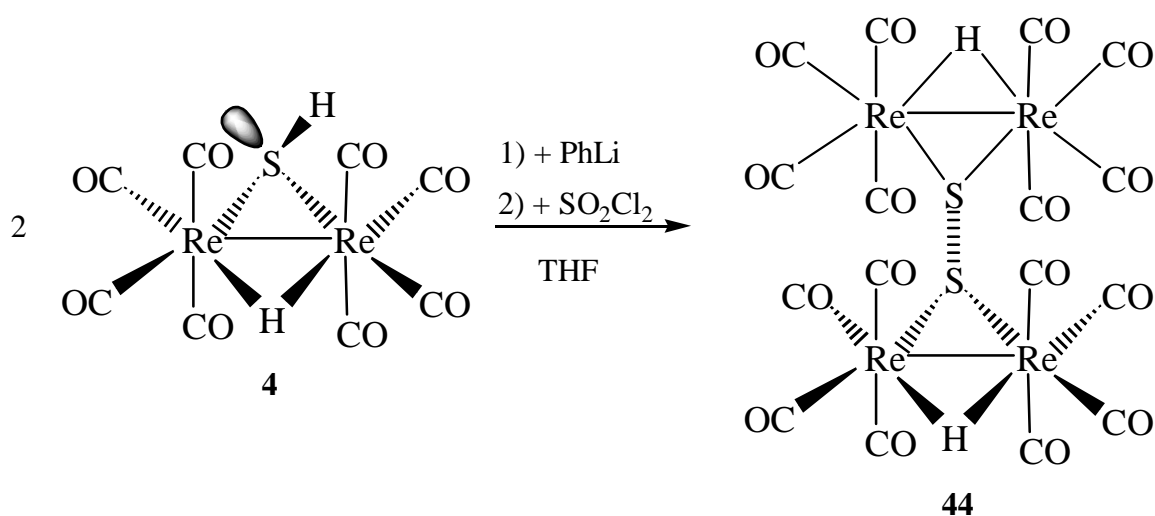


Abbildung 23: Molekülstruktur von **42**



## 2.6 Oxidative Kupplung von **4** mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Der Metallclusterkomplex **4** hat neben substitutionsfähigen CO-Gruppen noch reaktive H-Atome ( $\mu$ -H, H-Atom am Schwefel). Von besonderem Interesse war die vorhandene SH-Funktion am Zweikernkomplex. Daher lag es nahe zu überprüfen, ob die Verbindung ähnlich reagierte wie die erwähnten Thiole. Eine der wichtigsten Reaktionen von Thiolen ist ihre oxidative Kupplung zu Disulfiden [121, 122]. Aus diesem Grund wurde **4** in THF gelöst und auf  $-80^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. In diese Lösung wurde eine äquimolare Menge PhLi gegeben. Dabei kam es zu einer deutlich gelborangen Färbung aufgrund der Bildung von  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S})(\text{CO})_8^-$ . Nach dem Auftauen wurde nun eine Lösung aus SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in THF hinzugegeben. Anschließend wurde ein schwach gelber Feststoff in 30%-iger Ausbeute isoliert und spektroskopisch als die Titelverbindung  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8]_2(\mu_4\text{-S}_2)$  **44** charakterisiert.



Schema 6: Oxidative Kupplung von **4**

Das IR-Spektrum von **44** zeigt 5  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden (2112w, 2094m, 2029vs, 2008s, 1961m) in Analogie zu den synthetisierten hydridosulfidoverbrückten Komplexen. Das  $\mu$ -H-Signal war im Vergleich zu den letztgenannten Verbindungen jedoch deutlich tieffeldverschoben und liegt im Bereich der monosubstituierten Derivate bei  $\delta = -13,41$ .



## 2.7 Darstellung von spirocyclischen Clusterkomplexen aus $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$ einerseits und den Metallcarbonylen $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ , $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ , $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ andererseits

Aufgrund der Ergebnisse der vorherigen Untersuchung war der Komplex **4** als Edukt von Interesse. Die noch vorhandene SH-Funktion sollte wie ein Thiol mittels SH-oxidativer Addition mit Metallcarbonylen reagieren können. Dieses Reaktionsprinzip wurde an den folgenden Metallcarbonylen  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ ,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ausprobiert, da bekannt war, daß diese mit Thiolen unter SH-oxidativer Addition reagierten. In den hier resultierenden Produkten sollte das Schwefelatom tetraedrisch von 4 Metallatomen umgeben sein und das Zentrum einer spirocyclischen Verbindung bilden. Dieser Verbindungstyp ist sehr selten, häufiger wird beim  $\mu_4\text{-S}$ -Bindungsmodus eine quadratisch planare Anordnung der Metalle mit verkappendem Schwefel bzw. eine trigonale planare Anordnung dreier Metalle mit einer SM-Kappe gefunden [123-130] (Abbildung 24).

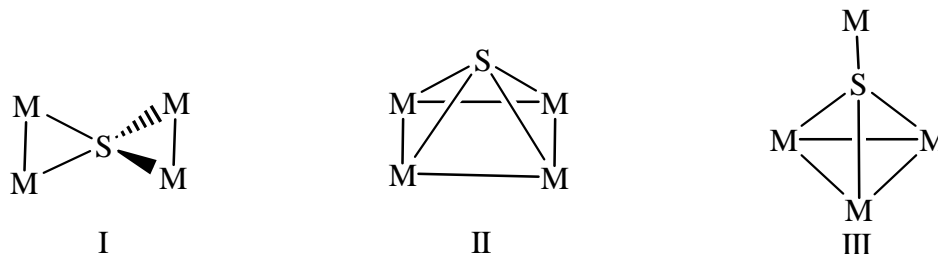
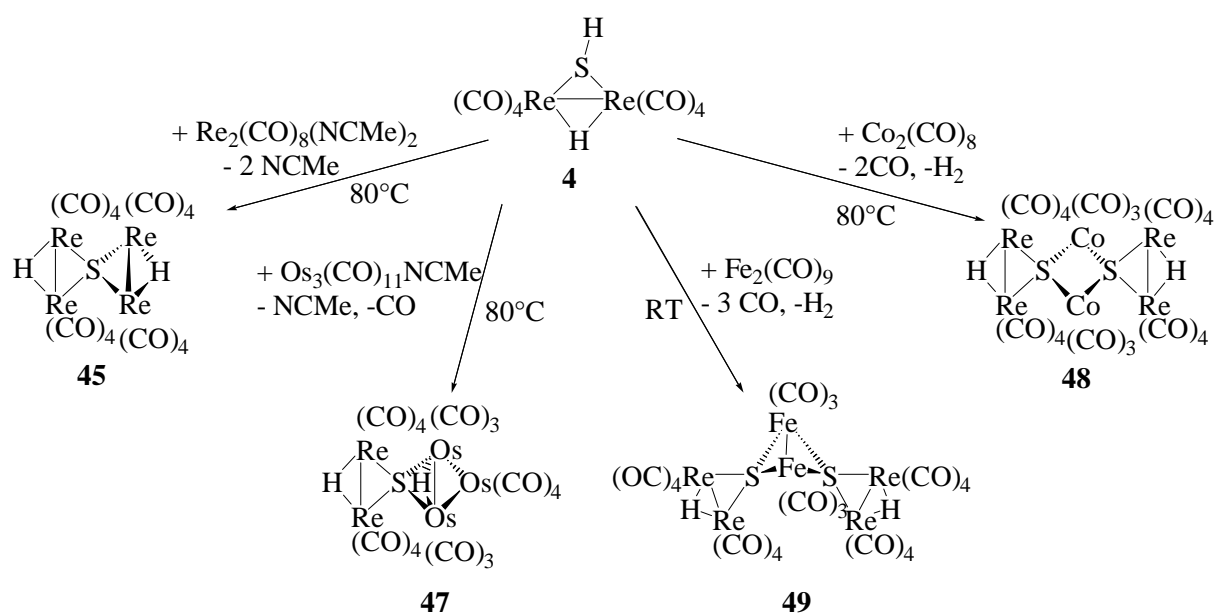


Abbildung 24: Bekannte Geometrien beim  $\mu_4$ -Schwefelverknüpfungen:

Bisher wurden in der Literatur nur folgende Beispiele für spirocyclische Metallcarbonylkomplexe mit  $\mu_4\text{-S}$  beschrieben:  $[\text{ReRu}_3(\mu_4\text{-S})(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{14}]$ ,  $[\text{Re}_2\text{Ru}_2(\mu_4\text{-S})(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\mu\text{-pyS})(\text{CO})_{13}]$  [131-133],  $[\text{Ru}_6(\mu_4\text{-S})_2(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2(\text{CO})_{18}]$  [134],  $[\text{Os}_6(\mu_4\text{-S})(\text{NCMe})(\text{CO})_{20}]$ ,  $[\text{Os}_6(\mu_4\text{-S})_2(\mu\text{-HC=NR}_2)_2(\text{CO})_{16}]$  [135-137] und  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-S})(\text{S-}t\text{-C}_4\text{H}_9)$  [138].

Da die Darstellung dieser Clusterkomplexe über Pyro- oder Photolysereaktion erfolgte war die Ausbeute gering (1% bis 35%). Das unter 2.1.4 beschriebenen Syntheseverfahren mit den milden Bedingungen sollte hier einen systematischen Zugang zu dieser Verbindungsklasse

ermöglichen. Die Umsetzung entsprach im Prinzip der unter 2.1.4 beschriebenen Darstellung von hydridosulfidoverbrückten Dirheniumoctacarbonylen. Zuerst wurde  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  mit zwei Äquivalenten **4** in Toluol gelöst und bei  $80^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt und ein gelber Feststoff isoliert. Von der erhaltenen Verbindung wurden aus  $\text{CHCl}_3$  / Pentan Einkristalle gezüchtet. Die Röntgenstrukturanalyse identifizierte sie als  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8]_2(\mu_4\text{-S})$  **45**. Als nächstes wurde  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$  eingesetzt. Dabei wurden 2 Äquivalente **4** mit  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 10 min bildete sich ein gelber Niederschlag. Nachdem keine Eduktbanden im IR-Spektrum zu beobachten waren wurde der gelbe Feststoff  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}]$  **46** isoliert und gereinigt. Der strukturelle Molekülaufbau wurde anhand eines von Herrn Schraa gezüchteten Einkristalls geklärt und in dessen Doktorarbeit diskutiert. Dann wurde der schwer lösliche Feststoff in Toluol suspendiert und auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt. Nachdem sich alles gelöst hatte wurde das Lösungsmittel abdestilliert, das Produkt  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]$  **47** isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig identifiziert. Als nächstes wurde  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  bei  $80^\circ\text{C}$  und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  bei Raumtemperatur in Toluol mit 4 Äquivalenten **4** zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung wurden die jeweiligen Produkte  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})]_2(\text{Fe}_2(\text{CO})_6)$  **49** und  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})]_2(\text{Co}_2(\text{CO})_6)$  **48** erhalten. Die synthetisierten spirocyclischen Verbindungen wurden IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Der Clusterkomplex **49** konnte anhand einer Röntgenstrukturanalyse geklärt werden. Einen Überblick über die einzelnen Reaktionsschritte kann aus dem Schema 7 entnommen werden.



Schema 7: Synthese von spirocyclischen Clusterkomplexen in Toluol

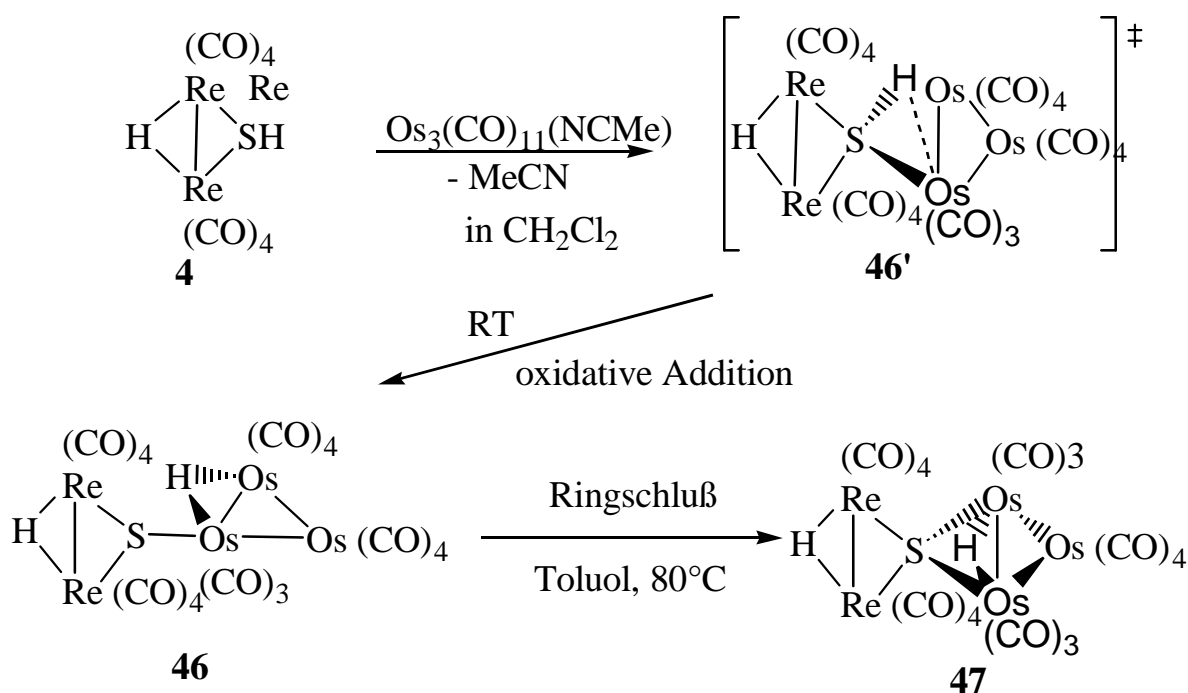
Tabelle 32: IR- und  $^1\text{H}$ -NMR Daten der neuen Clusterkomplexe

	IR (THF), $\nu(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]
<b>45</b>	2106w, 2094m, 2025vs, 1969m.	-13,56 (s, $\mu\text{-H}$ (Re)).
<b>46</b>	2143m, 2106m, 2094s, 2083vs, 2065vs, 2034s, 2021vs, 2000vs, 1975vs, 1959vs, 1940vs, 1927vs <sup>a)</sup> .	-13,80 (s, 1H, $\mu\text{-H}$ (Re)); -16,38 (s, 1H, $\mu\text{-H}$ (Os)) <sup>b)</sup> .
<b>47</b>	2121w, 2100m, 2096m, 2069vs, 2054s, 2023vs, 2008s, 1967m.	-13,57 (s, 1H, $\mu\text{-H}$ (Re)); -15,68 (s, 1H, $\mu\text{-H}$ (Os)).
<b>48</b>	2146w, 2105m, 2094m, 2085s, 2038vs, 2006, 1988s, 1948s.	-13,66 (s, $\mu\text{-H}$ (Re)).
<b>49</b>	2112w, 2094m, 2063m, 2050vs, 2020m, 2004s, 1965m, 1953sh.	-13,63 (s, $\mu\text{-H}$ (Re)).

a). KBr-Preßling; b). in situ Daten

Das IR-Spektrum von **45** zeigte 4  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde ein Signal bei hohem Feld ( $\delta = -13,56$ ) beobachtet. Damit lag die  $\mu\text{-H}$ -Resonanz eher im Bereich der monosubstituierten Derivate ( $\delta = -13,83$  bis  $-9,81$ ) und weniger in der Nähe der  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  ( $\delta = -14,36$  bis  $-13,82$ ). Aufgrund des einfachen IR-Spektrums und der Tieffeldverschiebung gegenüber den hydridosulfidoverbrückten Verbindungen (Elektronendichte verteilt sich über zwei  $\text{Re}_2(\text{CO})_8$ -Einheiten) und dem Ergebnis aus der Elementaranalyse sollte das synthetisierte Produkt den strukturellen Aufbau **45** haben. Durch eine spätere Röntgenstrukturanalyse konnte der vorhergesagte Molekülaufbau bestätigt werden. Bei der Reaktion von  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$  mit **4** wurde die Zwischenstufe **46** (Schema 8) isoliert. Aufgrund der schweren Löslichkeit der Verbindung war es schwierig, diesen gelben Feststoff spektroskopisch zu charakterisieren. Als erstes wurde ein KBr-Preßling vermessen. Das erhaltene IR-Spektrum zeigte 12  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden. Um  $^1\text{H}$ -NMR-Daten zu erhalten wurden die beiden Edukte **4** und  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$  jeweils in  $\text{CDCl}_3$

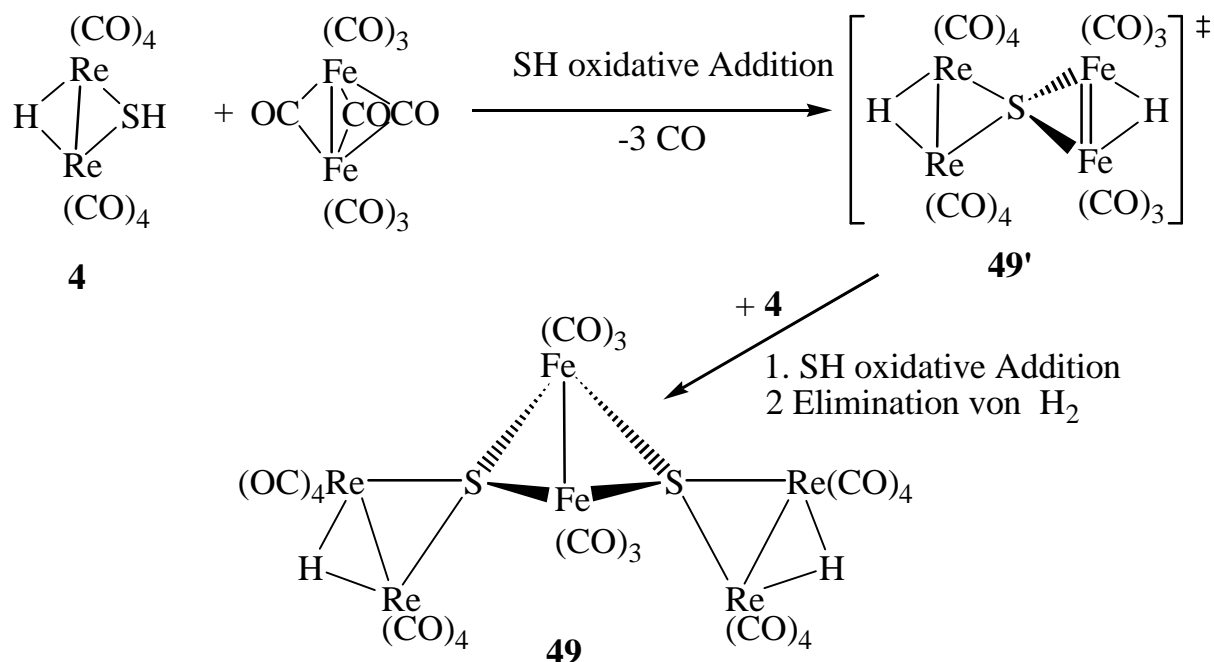
gelöst, die Lösungen vereint und anschließend sofort mehrere  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei Raumtemperatur im Abstand von 5 min gemessen. Zuerst wurde ein Signal bei  $\delta = -14,36$  festgestellt, das **4** zuzuordnen war. Dieses Signal wurde im Verlauf der Reaktion immer geringer und es konnten zwei weitere  $\mu\text{-H}$ -Signale bei  $\delta = -13,80$  und  $\delta = -16,38$  beobachtet werden. Die Intensität dieser Signale war im Bezug auf die Abnahme des Eduktes sehr gering, weil das entstandene Produkt ausfiel und in der Reaktionslösung nur sehr wenig gelöst war. Das Signal bei  $\delta = -13,80$  sollte aufgrund der ähnlichen chemischen Verschiebung von  $\mu\text{-H}$ -Signalen hydridosulfidoverbrückter Dirheniumkomplexe die  $\text{Re}_2$ -Einheit verbrücken. Das andere Signal bei  $\delta = -16,38$  ist typisch für hydridoverbrückte  $\text{Os}_3$ -Clusterkomplexe [139]. Bei dieser Messung konnten keine weiteren Signale beobachtet werden. Der Molekülaufbau wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt. Nachdem der Feststoff **46** in Toluol erwärmt wurde bildete sich unter Verlust von einem äquivalenten CO der spirocyclische Clusterkomplex **47**. Dieses Produkt zeigte ein IR-Spektrum mit 8 Absorptionsbanden im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich und zwei unterschiedliche Signale für die  $\mu\text{-H}$ -Liganden ( $\delta = -13,57$  Re und  $\delta = -15,68$  Os) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Diese Resonanzen waren gegenüber der Zwischenstufe **46** ( $\delta = -13,57$  Re und  $\delta = 15,68$  Os) zu tiefem Feld verschoben. Die größere Tieffeldverschiebung erfuhr das H-Atom, das eine  $\text{Os}_2$ -Kante verbrückte ( $\Delta\delta = 0,7$ ). Dies war ein Indiz dafür, daß dort eine deutliche Veränderung der Koordinationssphäre der Os-Atome stattgefunden hatte. Das Schema 9 zeigt den Reaktionsverlauf für die Bildung von **47**.



Schema 9: Reaktionsschritte für die Bildung von **47**

Die Reaktion konnte in drei Schritten beschrieben werden: Im ersten Schritt wurde der Acetonitrilligand vom  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$  durch das freie Elektronenpaar des Schwefels von **4** substituiert. Die SH-Funktion geht nun eine agostische Wechselwirkung mit der  $\text{Os}(\text{CO})_3$ -Einheit ein **46'**. Diese ist für die Reaktion von  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$  mit dem Thiol RSH ( $\text{R} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$ ) belegt [141]. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal des Wasserstoffatoms, das in Wechselwirkung mit der  $\text{Os}(\text{CO})_3$  stand, lag bei  $\delta = -4,81$ . Die gemessenen  $^1\text{H}$ -Spektren unserer Reaktion zeigten in diesem Bereich keine Signale. Dieser Reaktionsschritt erfolgte aufgrund der Aktivierung der SH-Bindung durch die Koordination des Schwefels am 3-Metallatom, hier offenbar so schnell, daß auf der Zeitskala des NMR-Spektrometers dieses Intermediat nicht zu erfassen war. Die Aktivierung der SH-Bindung führte zum Bindungsbruch und es bildete sich eine Hydridobrücke am Osmiumdreiring **46**. Der letzte Schritt von **46** nach **47** hat aufgrund sterischer Hinderung eine hohe Aktivierungsbarriere. Durch Erhöhung der Temperatur auf  $80^\circ\text{C}$  in Toluol wurde diese Hemmung überwunden und es erfolgte die Bildung **47** unter CO-Eliminierung mit gleichzeitigem Brückenschlag des Schwefels. Wenn die beiden Edukte **4** und  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$  in Toluol gelöst und auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt wurden, konnte nur das spirocyclische Produkt **47** spektroskopisch beobachtet werden. Nach diesem Mechanismus sollte auch die Bildung von **45** erfolgen.

Die Produkte der Reaktion von **4** mit den Metallcarbonylen  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  zeigten jeweils 8  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden und ein  $^1\text{H}$ -NMR-Signal im  $\mu\text{-H}$ -Bereich. Die Elementaranalysen der beiden synthetisierten Produkte konnten mit 22 CO-Gruppen in Einklang gebracht werden. Das  $\mu\text{-H}$ -Signal lag bei beiden Verbindungen im ähnlichen Bereich ( $\delta(\mu\text{-H}) = -13,63$  für Fe,  $-13,66$  für Co) und hatte eine ähnliche chemische Verschiebung wie die Signale der  $\mu\text{-H}$ -Liganden in den hydridosulfidoverbrückten Komplexen. Aufgrund der erhaltenen Daten sollte der strukturelle Aufbau der beiden Metallclusterkomplexe ähnlich sein. Da es sich bei beiden Verbindungen um elektronenpräzise Clusterkomplexe handelte, sollte bei der Eisenverbindung noch eine Metall-Metall-Bindung vorhanden sein, damit die 18-Elektronenregel befolgt wird. Die synthetisierten Produkte sollten aus zwei  $\text{Re}_2(\text{CO})_8$ -Fragmenten, einer  $\text{M}_2(\text{CO})_6$ -Einheit ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) sowie zwei  $\mu\text{-H}$ -Liganden und zwei  $\mu_4\text{-S}$ -Liganden bestehen. Da im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur eine Resonanz für die  $\mu\text{-H}$ -Atome beobachtet wurde mußten die Rhenium-Einheiten so angeordnet sein, daß eine identische chemische Umgebung entstand und sich daraus folgender Molekülaufbau  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})]_2(\text{M}_2(\text{CO})_6)$  (**48**, **49**) ergab. Dieser Befund konnte im Fall von **49** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Das Schema 10 zeigt den vermuteten Reaktionsverlauf.

Schema 10: Vermuteter Reaktionsverlauf von **4** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 

Die Bildung von **49** erfolgte über eine zweifache oxidative Addition von **4**. Dadurch, daß bei dieser Reaktion keine Zwischenprodukte beobachtet werden konnten, wurde folgender Reaktionsverlauf vermutet: Im ersten Schritt erfolgt möglicherweise eine mehrfache CO-Eliminierung unter gleichzeitiger Anlagerung des ersten Moleküls **4** an das Eisenfragment. Dabei bildete sich das reaktive Intermediat **49'**, das mit einem weiteren Molekül **4** unter  $\text{H}_2$ -Eliminierung zum zweifach-spirocyclischen Produkt **49** abreagierte. Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wird auch für die Bildung von **48** angenommen.

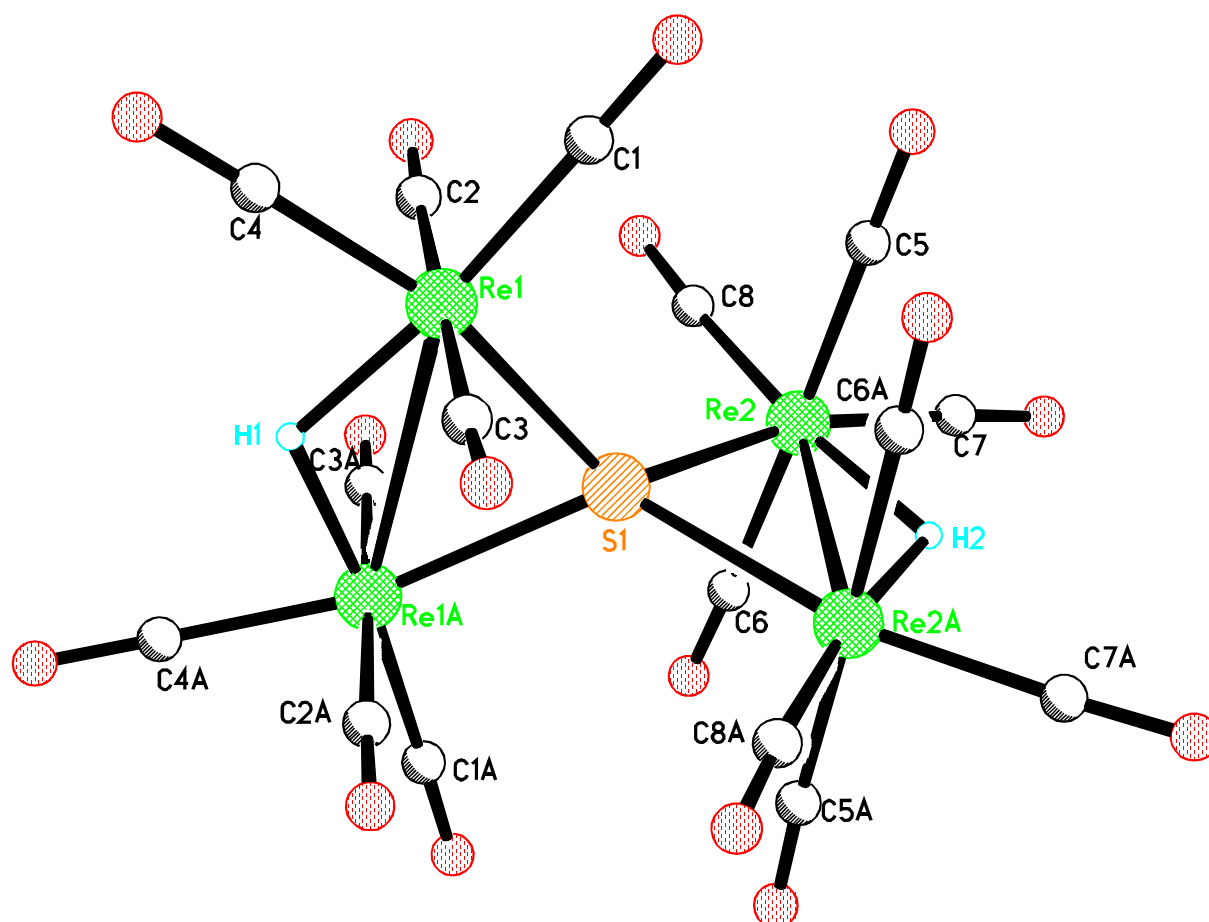
### 2.7.1 Molekülstrukturen von **45**, **47** und **49**

**Derivat 45:** Die Titelverbindung **45** kristallisierte in Form oranger Kristalle aus  $\text{CHCl}_3$  über *n*-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode. Darin bilden  $Z = 4$  Moleküle eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $\text{C2/c}$  mit folgenden Gitterparametern:  $a = 17,424(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,424(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 16,739(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 112,03(2)^\circ$ . In Tabelle 33 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben. Abbildung 25 zeigt die Molekülstruktur.

Tabelle 33: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **45**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Re1A	3,1145 (8)	Re1-S1-Re1A	77,84 (11)
Re2-Re2A	3,1282 (11)	Re2-S1-Re2A	78,14 (11)
Re1-S1	2,479 (3)	S1-Re1-Re1A	51,08 (6)
Re2-S1	2,482 (3)	S1-Re2-Re2A	50,93 (6)
S1-Re1A	2,479 (3)		
S1-Re2A	2,482 (3)		

Der homonukleare Rheniumcluster hat ein  $\mu_4$ -S-Zentrum, das tetraedrisch von zwei  $\text{Re}_2$ -Einheiten mit Metall-Metall-Bindung umgeben ist. Jedes Re-Atom wird von vier CO-Gruppen und einem  $\mu$ -H-Liganden, welcher die Re-Re-Bindung verbrückt, koordiniert. Unter Einbeziehung des Re-Re-Vektors stehen die Carbonylgruppen jeder Re-Einheit ekliptisch mit den C-Re-Re-C-Torsionswinkeln von  $1,2 (6)^\circ$  bis  $8,6 (6)^\circ$  zueinander. Die Position der beiden  $\mu$ -H-Liganden konnte durch Differenz-Fouriersynthese lokalisiert und verfeinert werden. Sie liegen in der Ebene der  $\text{Re}_2\text{S}$ -Einheit und in der Mitte zwischen den äquatorialen CO-Gruppen 4 / 4A und 7 / 7A, welche einen typischen großen C-Re-Re-Winkel von  $114,8 (3)$  und  $114,9 (4)^\circ$  haben. Das zentrale  $\mu_4$ -S-Atom liegt auf der kristallographisch zweizähligen Achse mit einem Diederwinkel zwischen den zwei  $\text{Re}_2\text{S}$ -Ebenen von  $90,9^\circ$ . Die Re-Re-Bindungen ( $3,1145 (8)$  und  $3,1282 (11)$  Å) und Re-S-Bindungen ( $2,479 (3)$  und  $2,482 (3)$  Å) bzw. die Re-S-Re-Winkel von  $77,84 (11)^\circ$  und  $78,14 (11)^\circ$  lassen sich gut mit den bekannten Clusterkomplexen  $\text{Re}_2\text{Ru}_2(\mu_4\text{-S})(\mu\text{-H})(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_{14}$  (Re-Re  $3,129 (2)$ , Re-S  $2,464 (4)$  und  $2,472 (3)$  Å) vergleichen [131]. Der Komplex  $\text{Re}_2\text{Ru}_2(\mu_4\text{-S})(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{pyS})(\text{CO})_{13}$  ohne Metall-Metall-Bindung zeigt eine längere Re-S-Bindungslänge von  $2,508 (2)$  zu  $2,553 (2)$  Å [132].

Abbildung 25: Molekülstruktur von **45**

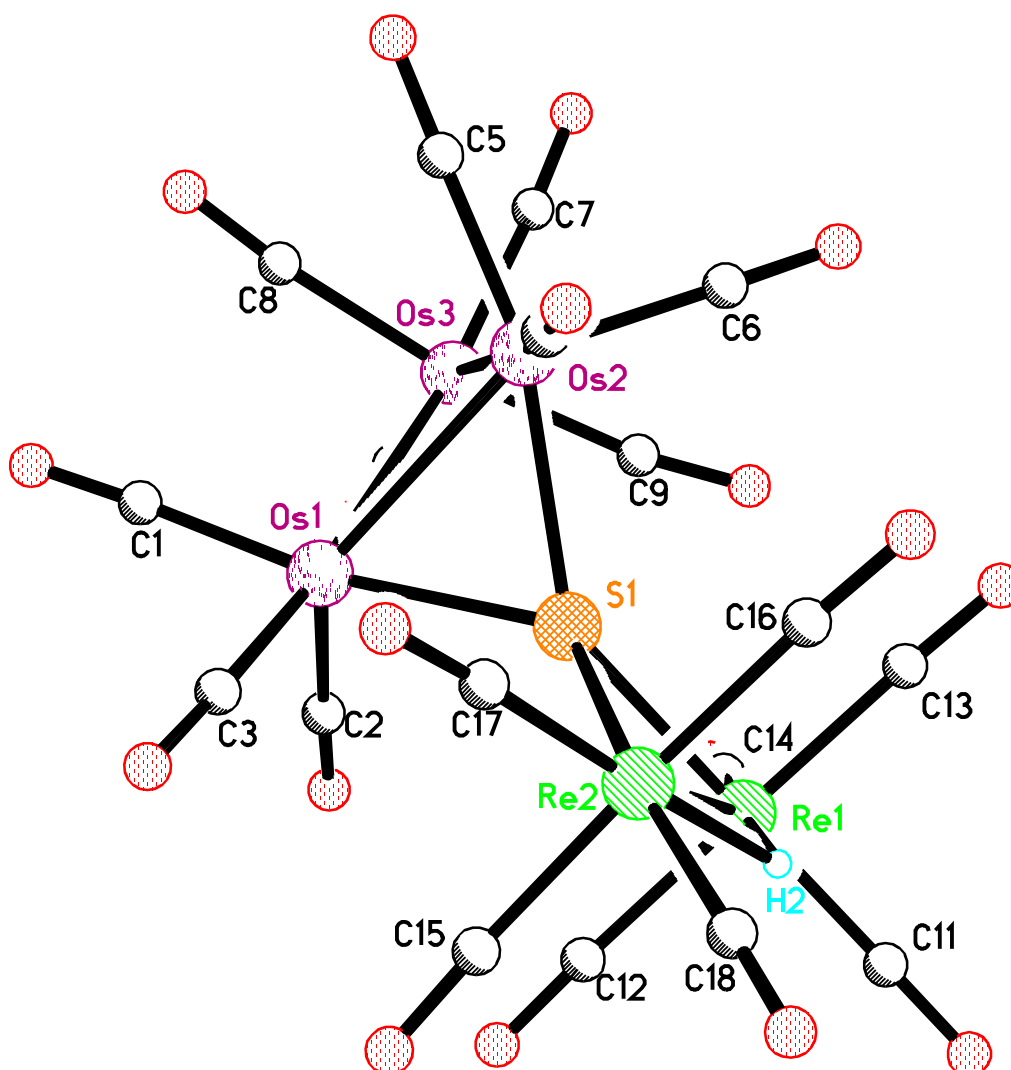
**Derivat 47:** Die Titelverbindung mit der Summenformel  $\text{Re}_2\text{Os}_3\text{C}_{18}\text{H}_2\text{O}_{18}\text{S} \cdot 0,5\text{CHCl}_3$  kristallisierte aus  $\text{CHCl}_3$ -Lösung (Dampfdruckausgleichsmethode mit *n*-Pentan) im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $\text{C2/c}$ . Die mit acht Formeleinheiten besetzte Elementarzelle hat folgende Gitterparameter:  $a = 35,480(9)$ ,  $b = 11,534(2)$  Å,  $c = 16,023(6)$  Å und  $\beta = 111,67(2)^\circ$ . In Tabelle 34 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben. Abbildung 26 zeigt die Molekülstruktur.



Tabelle 34: Bindungslängen und –winkel von **47**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Re2	3,1036 (11)	S1-Os1-Os2	54,70 (7)
Re1-S1	2,494 (3)	S1-Os2-Os1	53,64 (7)
Re2-S1	2,489 (3)	Os1-S1-Re1	127,84 (13)
Os1-S1	2,430 (3)	Os1-S1-Re2	125,77 (13)
Os2-S1	2,462 (3)	Re2-S1-Re1	77,06 (8)
Os1-Os2	2,8637 (10)	Os1-S1-Os2	71,66 (8)
Os1-Os3	2,8956 (9)	Os2-S1-Re1	142,70 (13)
Os2-Os3	2,8431 (9)	Os2-S1-Re2	120,84 (12)

Die Struktur der Verbindung **47** ist mit dem Clusterkomplex **45** vergleichbar. Statt der zweiten  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ -Gruppe befindet sich eine trianguläre  $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}$ -Einheit mit Os-Os-Bindungen am  $\mu_4$ -S-Atom. An den beiden Os-Atomen, die mit dem  $\mu_4$ -S-Liganden verbunden sind, befinden sich außerdem je drei terminal gebundene CO-Gruppen. Das dritte Os-Atom wird von vier CO-Liganden koordiniert. Der  $\mu\text{-H}$ -Ligand, der die Os1-Os2-Bindung verbrückt, konnte durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht bestimmt werden. Durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und durch die Stellung der beiden CO-Gruppen 1 und 5 mit einem C-Os-Os-Winkel von  $115,9 (4)^\circ$  und  $111,0 (4)^\circ$  in der  $\text{Os}_2\text{S}$ -Ebene sollte seine Position jedoch geklärt sein. Der zweite  $\mu\text{-H}$ -Ligand, der die Re-Re-Bindung verbrückt, konnte durch Differenz-Fouriersynthese lokalisiert und verfeinert werden. Der Diederwinkel zwischen den beiden  $\text{Re}_2\text{S}$ - und  $\text{Os}_2\text{S}$ -Ebenen beträgt  $80,2^\circ$ . Die  $\text{Os}_3$ - und  $\text{Os}_2\text{S}$ -Ebene schließt einen Winkel von  $68,3^\circ$  ein. Die Re1-Re2-Bindungslänge von 3,1036 (11) Å, die Re-S-Bindungslängen von 2,494 (3) Å (Re1-S1), 2,489 (3) Å (Re2-S1) und der Re2-S1-Re1-Winkel von  $77,06 (8)^\circ$  sind im Vergleich mit **45** ähnlich. Die Os-S (Os1: 2,430 (3), Os2: 2,462 (3) Å), Os-Os-Bindungslängen (Os1-Os2: 2,8637 (10) Å, Os2-Os3: 2,8431 (9) Å, Os1-Os3: 2,8956 (9) Å) und der Os1-S1-Os2-Winkel von  $71,66 (8)^\circ$  haben einen ähnlichen Wert, wie die vergleichbaren Verbindungen  $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}(\mu_4\text{-S})_2(\mu\text{-HCNPh})_2$  [136] oder  $\text{Os}_6(\text{CO})_{20}(\mu_4\text{-S})(\mu_3\text{-S})$  [137] zeigen.

Abbildung 26: Molekülstruktur von **47**

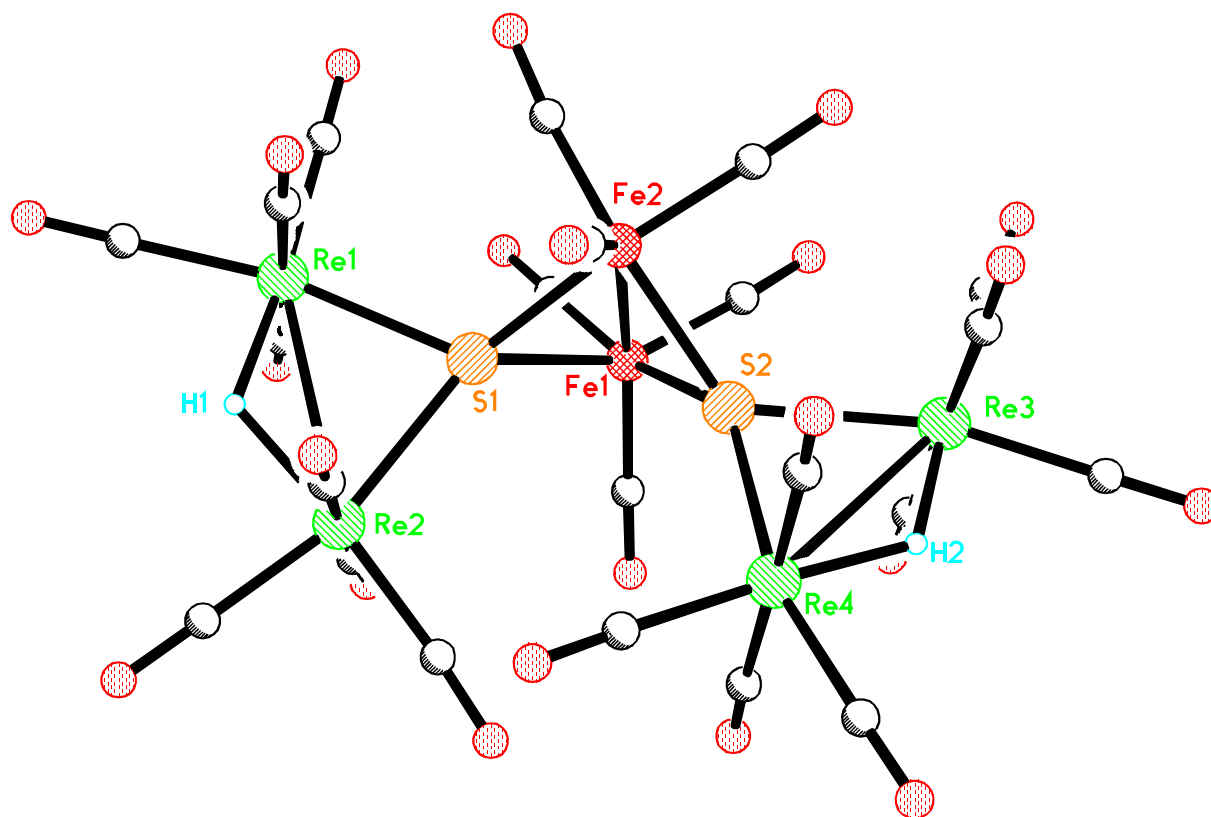
**Derivat 49:** Von dem Clusterkomplex konnten zur Röntgenstrukturanalyse taugliche rotbraune Einkristalle mit der Summenformel  $\text{Re}_4\text{Fe}_2\text{C}_{22}\text{H}_2\text{O}_{22}\text{S}_2 \cdot \text{CHCl}_3$  durch Kristallisation aus Chloroform über *n*-Pentan erhalten werden. Die Titelverbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P2_1/n$ , wobei die Elementarzelle mit vier Formeleinheiten besetzt ist. Die Gitterkonstanten betragen:  $a = 14,214 (5) \text{ \AA}$ ,  $b = 18,351 (4) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,578 (3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 107,49 (2)^\circ$ . In Tabelle 35 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben. Abbildung 27 zeigt die Molekülstruktur.

Tabelle 35: Bindungslängen und –winkel von **49**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Re2	3,0863 (9)	Fe1-S1-Fe2	67,68 (8)
Re1-S1	2,487 (2)	Fe2-S2-Fe1	67,59 (8)
Re2-S1	2,485 (2)	S1-Fe1-S2	85,48 (9)
Re3-Re4	3,0925 (8)	S2-Fe2-S1	85,09 (9)
Re3-S2	2,488 (2)	Re2-S1-Re1	76,73 (7)
Re4-S2	2,484 (2)	Re4-S2-Re3	76,92 (7)
Fe1-Fe2	2,5392 (19)	Fe1-S1-Re1	130,25 (10)
Fe1-S1	2,251 (3)	Fe2-S1-Re2	143,71 (10)
Fe1-S2	2,303 (3)	Fe1-S2-Re3	120,93 (10)
Fe2-S2	2,262 (3)	Fe2-S2-Re4	130,41 (11)
Fe2-S2	2,262 (3)		

Das zentrale Molekülfragment besteht aus einer  $\text{Fe}_2\text{S}_2$ -Butterflystruktur mit einem  $\text{Fe}_2\text{S}/\text{SFe}_2$ -Diederwinkel von  $109,2^\circ$ . Weiterhin sind an den Eisenatomen drei terminale CO-Gruppen koordiniert. Diese sind ekliptisch aus Sicht entlang der Fe-Fe-Bindung angeordnet, was der C9-Fe1-Fe2-C12-Torsionswinkel von  $13,9 (9)^\circ$  bestätigt. Die Fe-Fe-Bindungslänge beträgt  $2,539 (2) \text{ Å}$  und die Fe-S-Bindungen alternieren nach dem Muster „kurz / lang“ (Fe1-S1  $2,251 (3)$ , S1-Fe2  $2,308 (3)$ , Fe2-S2  $2,262 (3)$  und S2-Fe1  $2,303 (3) \text{ Å}$ ). An beiden  $\mu_4$ -S-Atomen befindet sich jeweils eine  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ -Einheit, die dieselbe Geometrie hat wie bei der beschriebenen Verbindung **45**. Die Re-Re-Bindungslängen von Re1-Re2  $3,0863 (9)$  und Re3-Re4  $3,0925 (8) \text{ Å}$  sind geringfügig kleiner als in der Verbindung **45**, aber die Re-S-Distanzen Re1-S1  $2,487 (2) \text{ Å}$ , Re2-S1  $2,485 (2) \text{ Å}$ , Re3-S2  $2,488 (2) \text{ Å}$  und Re4-S2  $2,484 (2) \text{ Å}$  sind identisch. Die resultierenden Diederwinkel von Fe2S1/S1Re2  $76,8^\circ$  und Fe2S2/S2Re2  $100,0^\circ$  ergeben, daß die beiden  $\text{Re}_2\text{S}$ -Ebenen nicht parallel zueinander stehen. Daraus folgt, daß dieses Molekül zumindest im Festkörper als helical chiral anzusehen ist. Die beiden  $\mu\text{-H}$ -Liganden konnten durch Differenz-Fouriersynthese lokalisiert und verfeinert werden.

Abbildung 27: Molekülstruktur von **49**



### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1 Instrumentelle Analytik

**Elementaranalysen:** Die quantitative C-, H-, und N-Bestimmung erfolgte, wenn nicht anders erwähnt, im Universalverbrennungsautomaten PE240 der Firma Perkin Elmer.

**IR-Spektroskopie:** Die FTIR-Spektren der untersuchten Substanzen wurden mit dem FTIR-Spektrometer P510 der Firma Nicolet aufgenommen und mit der Software PCIR ausgewertet. Zur Messung wurde eine Kuvette mit CaF<sub>2</sub>-Fenster verwendet. Die Lagen der infrarotaktiven Absorptionsbanden sind als Wellenzahlen in cm<sup>-1</sup> angegeben.

**NMR-Spektroskopie:** Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer AMX 300 der Firma Bruker aufgenommen. Als Standard für die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C- Spektren wurde Tetramethylsilan verwendet und gleich 0 ppm gesetzt; der Standard für <sup>31</sup>P-Spektren war 85%ige Phosphorsäure. Die <sup>31</sup>P-Messungen wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter Protonen-Breitband-Entkopplung erstellt. Alle Angaben der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgten in dimensionsloser Größe (ppm). Die Proben für die 2D-NMR-Spektroskopie wurden bei einer Mischungszeit  $t_m = 150$  ms gemessen. Die Temperatureichung des Gerätes erfolgte durch ein mit Methanol gefülltes abgeschmolzenes Schmelzpunktröhrchen, das zusammen mit der Probe im NMR-Röhrchen vermessen wurde.

**Einkristall-Röntgenstrukturanalysen:** Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden mittels eines Diffraktometers des Types R3m/V der Firma Nicolet, soweit nicht anders angezeigt, bei Raumtemperatur vorgenommen. Meßbedingungen, Lagekoordinaten und Temperaturfaktoren sowie sämtliche Bindungsabstände und -winkel der aufgeführten Strukturanalysen sind im *Fach für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Paderborn erhältlich*.

#### **Formeln und praktische Durchführung für das 2D-EXSY-Experiment [112]:**

Für die 2D-Spektren wurden 30 mg **17** in 0,5 mL CDCl<sub>3</sub> gelöst und in ein NMR-Röhrchen gegeben. Um die Temperatur des Gerätes zu bestimmen wurde zusätzlich ein abgeschmolzenes Schmelzpunktröhrchen mit Methanol zur Probe gegeben und colinear zur

Achse des Meßröhrchens fixiert. Bei Methanol ist die relative chemische Verschiebung  $\Delta\nu$  zwischen den Protonenresonanzen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe einerseits und der OH-Gruppe andererseits temperaturabhängig. Mit der folgenden Eichkurve für Methanol bei 265-313 K;

$$T = 468,1 - 1,810 \Delta\nu \text{ [140, 142]}$$

ergaben sich folgende Temperaturen 298,4 K, 308,0 K, 314,9 K und 322,3 K mit einem Meßfehler  $\pm 0,5$  K. Die optimalen Meßbedingungen wurden durch mehrere 2D-Messungen ermittelt. Für die Bestimmungen der thermodynamischen Daten wurden die 2D-Messungen bei einer Mischungszeit von  $t_m = 150$  ms und den Temperaturen: 298,4 K, 308,0 K, 314,9 K und 322,3 K durchgeführt. Die jeweilige Geschwindigkeitskonstante wurde mit der Formel

$$k = 1/t_m \cdot \ln(r+1)/(r-1)$$

berechnet. Um  $r$  für die jeweilige Temperatur zu erhalten mußte die Gleichung

$$r = 4 \cdot X_A \cdot X_B (I_{AA} + I_{BB}) / ((I_{AB} - I_{BA}) - (X_A - X_B)^2)$$

verwendet werden, da ein Invertomer im Überschuß vorlag ( $X_A$  und  $X_B$  = Molenbruch;  $I_{AA}$  und  $I_{BB}$  Intensität der diagonalen Peaks;  $I_{AB}$  und  $I_{BA}$  Intensität der cross Peaks). Aus den erhaltenen Daten der 2D-Messungen wurden die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt und die thermodynamischen Größen  $\Delta G^\#$ ,  $\Delta H^\#$ ,  $\Delta S^\#$  und die Aktivierungsenergie  $E_a$  wurden mit Hilfe der Eyring-Gleichung bestimmt.

$$\ln(k_{tm}/T) = -(\Delta H^\# / RT) + (\Delta S^\# / R) + \ln(\kappa k_B / h)$$

( $k_B$  = Boltzmannsche Konstante =  $1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $h$  = Plancksches Wirkungsquantum =  $6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ;  $T$  = Temperatur in K;  $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\kappa$  = Durchlässigkeits-, Übergangs- bzw. Transmissionskoeffizient zwischen 0,5 und 1 liegt und im allgemeinen 1 gesetzt wird;  $k_{tm}$  = Geschwindigkeitskonstante [ $\text{s}^{-1}$ ];  $\Delta G^\#$  = freie Aktivierungsenergie [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ],  $\Delta H^\#$  = Aktivierungsenthalpie [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $\Delta S^\#$  = Aktivierungsentropie [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ],  $E_a$  = Aktivierungsenergie [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ].

Die berechneten Werte sind wie alle aus Experimenten bestimmten Größen fehlerbehaftet. Die größte Fehlerquelle ist die Temperatur. Die aus der Eichkuve [140, 142] bestimmten

Temperaturen haben einen Fehler  $\pm 0,5$  K. Aufgrund der langen Meßzeit sind natürliche Temperaturschwankungen nicht auszuschließen und der Meßfehler ist größer. Die untere Fehlergrenze sollte  $\pm 2$  K sein. Die Integration der NMR-Signale und die wenigen Meßwerte ergeben eine Unsicherheit bei den berechneten Werten, so daß die Größenordnung der Fehler abgeschätzt worden.

$k_{\text{tm}}$ :  $\pm 25$  %,  $\Delta G^\ddagger$ :  $\pm 0,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $E_a$ :  $\pm 4,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger$ :  $21,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [143]

### 3.2 Chemikalien und Reaktionsapparaturen

**Chemikalien:** Nachstehende Substanzen wurden über den Chemikalienhandel bezogen:  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  (Firma Acros); Thio-2-naphthol, Thiophenol, Cyclohexanthiol, 1-Butanthiol, 3-Mercaptopropionsäure, 4-Fluorthiophenol, 2,3,4,5,6-Pentafluorthiophenol, Acetonitril, Pivalonitril, (4-Methoxyphenyl)-acetonitril, Trimethylphosphan, Trimethylphosphit, Triisopropylphosphit, Triphenylphosphan, Pyridin, Triphenylphosphinoxid, Triphenylphosphinsulfid, Bis(diphenylphosphano)methan, 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en,  $\text{PPh}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ , Iodosobenzoldiacetat, Natriumhydroxid-Plätzchen, Trimethylamin-N-oxid Dihydrat (Firma Fluka); Thiocholesterol, 1Thio- $\beta$ -D-glucosetetraacetat (Firma Aldrich),  
Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: Iodosobenzol [149],  $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2]$  [102],  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_8]$  [78],  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})]$  [147],  $\text{ClCuPPh}_3$  [146],  $\text{ClAgPPh}_3$  [145],  $\text{ClAuPPh}_3$  [144], 4-Methoxyphenylphosphin [148],  $\text{NaTePh}$  [106].

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturangaben getrocknet [150] und unter Argonatmosphäre destilliert. Die Reinigung und Trennung der Substanzen erfolgte mit selbstbeschichteten 1 mm Gips-Kieselgel 60  $\text{PF}_{254}$ -Dickschichtchromatographieglasplatten.

**Reaktionsapparaturen:** Alle Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre in ausgeheizten Reaktionsgefäßen durchgeführt, welche durch geeignete Maßnahmen vor direktem Lichteinfall geschützt wurden. Die verwendeten Glaseinschlußrohre (Duran-Glas) hatten eine

Länge vom 160 mm, einen Innendurchmesser von 10 mm und eine Wandstärke von 4 mm. Sie wurden vor dem Befüllen ausgeheizt, evakuiert und anschließend mit Argon belüftet. Bei Raumtemperatur wurden sie mit den Reaktionskomponenten beschickt, in fl. Stickstoff eingefroren, evakuiert und abgeschmolzen. Die Umsetzungen mit RLi (R = Me, Ph) erfolgten in Schlenkrohren bei tiefen Temperaturen (Kältebad = Ethanol/ fl. N<sub>2</sub>). Alle angegebenen Ausbeuten sind als Molprozente berechnet. Sie beziehen sich, soweit nicht anders erwähnt, auf die überschüssige Eduktkomponente.



### 3.3 Darstellung von hydridochalkogenidoverbrückten Zweikernkomplexen $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-ER})(\text{CO})_8$ (E = Element der Gruppe 16)

#### 3.3.1 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$ (R= Nph **1**, Ph **2**, Cy **3**, H **4**, *n*-Bu **5**, $\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$ **6**, $\text{C}_{27}\text{H}_{46}$ **7**, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_9$ **8**, *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ **9**, $\text{C}_6\text{F}_5$ **10**)

Für die Synthese der hydridosulfidoverbrückten Dirheniumoctacarbonyle sind prinzipiell zwei verschiedene Verfahren verwendet worden. Dabei handelte es sich im ersten Fall um eine Umsetzung unter Verwendung von Glaseinschlußrohren (geschlossenes System). Demgegenüber war die zweite Reaktionsführung im offenen System mit den Reaktanden  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  und Thiol wegen der besseren Ausbeute (bezogen auf  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ) und milden Bedingungen (bei 80°C in Toluol) vorteilhafter.

**Umsetzungen im Glaseinschlußrohr:** In einem typischen Experiment wurden 300,0 mg  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  (0,460 mmol) mit dem jeweiligen Thiol RSH (R= **1**, 74 mg, 0,462 mmol; **2**, 47 µL, 0,461 mmol; **3**, 56 µL, 0,458 mmol) in 1,5 mL Xylollösung in einem Glaseinschlußrohr bei 150°C zur Reaktion gebracht. Nach 48h wurde die Reaktionslösung aus dem Reaktionsgefäß entnommen und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Dabei verblieb jeweils ein hellgelber Feststoff zurück, welcher dickschichtchromatographisch getrennt wurde (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / Hexan 1:5). Es konnten drei Produkte und unumgesetztes Edukt isoliert werden. Nach fallendem  $R_f$ -Wert geordnet lagen vor:  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$ ,  $\text{Re}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_2$ ,  $\text{Re}_4(\mu_3\text{-SR})_4(\text{CO})_{12}$  (Tabelle ). Die Produkte wurden durch die gemessenen  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden und  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten in Tabelle (38) identifiziert.

Tabelle 36: Produktbezeichnungen und Produktausbeuten

$\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$ <b>1-3</b>	210,8 mg	61%	192,0 mg	59%	183,5 mg	56%
$\text{Re}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8$ <b>1a-3a</b>	26,3 mg	6%	30,0 mg	8%	22,8 mg	6%
$\text{Re}_4(\mu_3\text{-SR})_4(\text{CO})_{12}$ <b>1b-3b</b>	39,5 mg	10%	42,9 mg	12%	49,6 mg	14%

## Eigenschaften und spektroskopische Daten

Tabelle 37: Farbe, Schmelzpunkte, relative Molmasse ( $M_r$ ) und Analysenergebnisse

	Farbe Schmelzpunkt [°C]	Formel $M_r$	Elementaranalyse [%]			
			ber.		gef.	
			C	H	C	H
<b>1</b>	schwachgelb 170	$\text{Re}_2\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_8\text{S}$ 756,70	28,57	1,07	28,70	1,19
<b>1a</b>	gelb 190	$\text{Re}_2\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{S}_2$ 914,96	36,76	1,54	36,62	1,62
<b>1b</b>	bläugelb Zers. 190 <sup>a)</sup>	$\text{Re}_4\text{C}_{52}\text{H}_{28}\text{O}_{12}\text{S}_4$ 1717,78	36,36	1,64	36,26	1,55
<b>2</b>	schwachgelb 140	$\text{Re}_2\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8\text{S}$ 706,68	23,80	0,86	23,57	0,68
<b>2a</b>	gelb Zers. 180 <sup>a)</sup>	$\text{Re}_2\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}_2$ 814,84	29,48	1,24	29,07	0,91
<b>2b</b>	bläugelb Zers. 240	$\text{Re}_4\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{O}_{12}\text{S}_4$ 1517,64	28,49	1,33	28,78	1,04
<b>3</b>	schwachgelb 125	$\text{Re}_2\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{S}$ 712,72	23,59	1,70	23,30	0,98
<b>3a</b>	schwachgelb Zers. 170 <sup>a)</sup>	$\text{Re}_2\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{S}_2$ 826,94	29,05	2,68	28,53	2,11
<b>3b</b>	schwachgelb Zers. 240	$\text{Re}_4\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{O}_{12}\text{S}_4$ 1541,83	28,04	2,88	28,02	2,33

a) Zerfall ohne Aufschmelzen

Tabelle 38:  $\nu_{\text{CO}}$ -IR- (THF) und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ )

	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^1\text{H}$ -NMR [ppm]	
		$\mu\text{-H}$	R
<b>1<sup>a)</sup></b>	2116w, 2094 m, 2021 vs, 1999 s, 1959 m	-13,81 (s, 1H)	7,96 (s, 1 H, Nph); 7,95-7,27 (m, 6 H, Nph)
<b>1a</b>	2110 vw, 2098 m, 2019 vs, 1992 m, 1954 m		8,00 (s, 1 H, Nph); 7,99 (s, 1 H, Nph); 7,86-7,80 (m, 6 H, Nph); 7,86-7,80 (m, 6 H, Nph)
<b>1b</b>	2052 vw, 2033 vs, 1940m		8,44 (s, 2 H, Nph); 8,43 (s, 2 H, Nph); 8,14-7,24 (m, 32 H, Nph)
<b>2</b>	2116w, 2092s, 2023vs, 1998s, 1957m <sup>b)</sup>	-13,87 (s, 1H)	7,17-7,29 (m, 3 H, Ph); 7,56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ , 2 H, Ph)
<b>2a</b>	2118vw, 2098m, 2019vs, 1992m, 1954m		7,18-7,51 (m, 10 H, Ph)
<b>2b</b>	2054vw, 2033vs, 1944m		7,43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,46 \text{ Hz}$ , 4 H, Ph); 7,59 (pseudo t, $^3J_{\text{HH}} = 7,74 \text{ Hz}$ , 8 H, Ph); 7,88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,97 \text{ Hz}$ , 8 H, Ph)
<b>3</b>	2112w, 2089m, 2015vs, 1994m, 1961m	-14,09 (s, 1H)	1,30-2,41 (m, 11 H, Cy)
<b>3a</b>	2106vw, 2089w, 2009vs, 1989m, 1944m		1,05-2,14 (m, 22 H, Cy)
<b>3b</b>	2023vs, 1932s		1,14-2,36 (m, 44 H, Cy)

a).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 126,4 (s, 1 C, Nph), 126,9 (s, 1 C, Nph), 127,0 (s, 1 C, Nph), 127,5 (s, 1 C, Nph), 128,6 (s, 1 C, Nph), 130,2 (s, 1 C, Nph), 131,6 (s, 1 C, Nph), 132,1 (s, 1 C, Nph), 133,0 (s, 1 C, Nph), 136,9 (s, 1 C<sup>2</sup>, Nph), 180,3 (s, 2 C, CO<sub>äq</sub>), 181,5 (s, 2 C, CO<sub>ax</sub>), 182,1 (s, 2 C, CO<sub>ax</sub>), 183,4 (s, 2 C, CO<sub>äq</sub>)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm] bei 45°C: 126,3 (s, 1 C, Nph), 126,9 (s, 1 C, Nph), 127,0 (s, 1 C, Nph), 127,4 (s, 1 C, Nph), 128,4 (s, 1 C, Nph), 130,0 (s, 1 C, Nph), 131,6 (s, 1 C, Nph), 132,2 (s, 1 C, Nph), 133,1 (s, 1 C, Nph), 136,8 (s, 1 C<sup>2</sup>, Nph), 180,1 (s, 2 C, CO<sub>äq</sub>), 181,6 (s, 2 C, CO<sub>ax</sub>), 182,0 (s, 2 C, CO<sub>ax</sub>), 183,1 (s, 2 C, CO<sub>äq</sub>)

b). Cyclopentanlösung: 2112m, 2089s, 2072w, 2014s, 2004s, 1997s, 1968vs, 1935w [ $\text{cm}^{-1}$ ]

**Unsetzung im offenen System:** Bei dieser Reaktionsführung wurde gelbes  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  (150,0 mg, 0,221 mmol) jeweils mit 2 Äquivalenten (0,442 mmol) des entsprechenden Thiols RSH (47  $\mu\text{L}$  **5**; 38  $\mu\text{L}$  **6**; 178,0 mg **7**; 161,0 mg **8**; 47  $\mu\text{L}$  **9**; 59  $\mu\text{L}$  **10**) in 10 mL Toluol gelöst. Anschließend wurden die Komponenten der gelben Reaktionslösung bei 80°C (Ölbad) für 13 bis 30 min je nach Reaktivität des jeweiligen Thiols umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle: Fehlen der  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbande von  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  bei 2069  $\text{cm}^{-1}$ ) wurde die gelbliche Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und im Ölpumpenvakuum zur Trockene eingengt. Der feste gelbe Rückstand wurde dickschichtchromatographisch getrennt (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / Hexan 1:5). Im Fall von **4** wurde ebenfalls  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  in Toluol gelöst. Danach wurde für 30s ein leichter  $\text{H}_2\text{S}$ -Gasstrom über die gut gerührte Toluollösung geleitet und anschließend die Reaktionslösung 13 min bei 80°C erwärmt. Bei sonst analogen Verfahrensbedingungen erfolgte die dickschichtchromatographische Trennung mit dem geänderten Laufmittelverhältnis  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / Hexan von 1:7.

Dabei wurde stets eine Fraktion erhalten (Ausbeute: 60-72%) und die vorhandene Komponente spektroskopisch (IR und NMR) als  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  erkannt (Tabellen 39 und 40).

### Produktausbeuten, Analysenwerte, Eigenschaften und spektroskopische Daten

Tabelle 39: Produktausbeuten, Analysenergebnisse und Eigenschaften

	Ausbeute <sup>a)</sup>	Farbe Schmelzpunkt [°C]	Formel $M_r$	Elementaranalyse [%]			
				ber.		gef.	
				C	H	C	H
<b>4</b>	83,6 mg 64%	blaßgelb	$\text{Re}_2\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_8\text{S}$ 630,58	15,24	0,32	15,11	0,23
<b>5</b>	115,6 mg 76%	blaßgelb	$\text{Re}_2\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{S}$ 686,69	20,99	1,47	21,14	1,47
<b>6</b>	106,3 mg 68%	blaßgelb Zers. 150	$\text{Re}_2\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_{10}\text{S}$ 707,64	18,80	0,86	18,95	0,48
<b>7</b>	130,4 mg 59%	blaßgelb Zers. 180	$\text{Re}_2\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{O}_8\text{S}$ 1000,23	42,03	4,47	42,93	4,50

<b>8</b>	127,4 mg 63%	blaßgelb Zers. 210	$\text{Re}_2\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{17}\text{S}$ 960,87	27,50	2,10	27,61	1,80
<b>9</b>	96,1 mg 60%	blaßgelb	$\text{Re}_2\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_8\text{FS}$ 724,67	23,20	0,70	23,34	0,66
<b>10</b>	126,8 mg 72%	blaßgelb	$\text{Re}_2\text{C}_{14}\text{HO}_8\text{F}_5\text{S}$ 796,63	21,11	0,13	21,15	0,21

a) bez. auf  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$

Tabelle 40:  $\nu_{\text{CO}}$ -IR- (THF) und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ )

	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^1\text{H}$ -NMR [ppm]	
		$\mu\text{-H}$	R
<b>4</b>	2116w, 2092m, 2019vs, 1998s, 1959m	-14,36 (s, 1H)	-0,47 (s, 1H, SH)
<b>5</b>	2114w, 2089m, 2015vs, 1998s, 1959m	-14,06 (s, 1H)	0,99 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}}=7,3$ Hz, Me); 1,48-1,60 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ); 1,71-1,81 (m, 2H, $\text{CH}_2$ ); 2,85 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}}=7,4$ Hz, $\text{SCH}_2$ )
<b>6</b>	2114w, 2090m, 2017vs, 1996s, 1961m	-14,06 (s, 1H)	3,08 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}}=6,8$ Hz, $\text{CH}_2$ ); 2,85 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}}=6,8$ Hz, $\text{CH}_2$ )
<b>7</b>	2112w, 2089m, 2015vs, 1996s, 1959m	-14,11 (s, 1H)	0,86-2,50 (m, 45H, $\text{C}_{27}\text{H}_{45}$ )
<b>8<sup>a,b</sup></b>	2116w, 2092m, 2021vs, 2000s, 1969s	-14,41 (s, 1H)	2,01 (s, 3H, Me); 2,02 (s, 3H, Me); 2,03 (s, 3H, Me); 2,16 (s, 3H, Me); 3,81-3,84 (m, $\text{H}^5$ ); 4,09-4,21 (m, $\text{H}^{1,6,7}$ ); 4,97-5,00 (m, $\text{H}^2$ ); 5,15-5,27 (m, $\text{H}^{3,4}$ )
<b>9</b>	2118w, 2094s, 2021vs, 2002s, 1959m	-13,86 (s, 1H)	6,96-7,02 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7,49-7,54 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4$ )
<b>10</b>	2119w, 2096m, 2023vs, 2008s, 1975m	-13,82 (s, 1H)	

a) in Toluol

b) R = 1- $\alpha$ -D-Glucosetetra-acetat: -13,98 (s, 1H,  $\mu\text{-H}$ ); 2,06 (s, 3H, Me); 2,07 (s, 3H, Me);

2,11 (s, 3H, Me); 2,20 (s, 3H, Me); 4,22-4,27 (m, H<sup>5</sup>); 4,39-4,44 (m, H<sup>6,7</sup>); 4,97-4,99 (m, H<sup>1</sup>); 5,20-5,31 (m, H<sup>3,4</sup>); 5,80-5,86 (m, H<sup>2</sup>)

### 3.3.2 Darstellung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-EPh})(\text{CO})_8$ (E = Se **11**, Te **12**) und $\text{Re}_2(\mu\text{-TePh})_2(\text{CO})_8$ (**13**)

Die Titelverbindung **11** wurde wie unter 3.3.1 beschrieben hergestellt. Die eingesetzten Reaktionspartner waren  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  (150,0 mg, 0,221 mmol) und 2 Äquivalente Phenylselenol (48  $\mu\text{L}$ , 0,442 mmol,  $\text{HSePh}$ ). Nach Beendigung der Reaktion wurde eine Fraktion durch Dickschichtchromatographie (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  1:5) erhalten und das hellgelbe Produkt in 75% Ausbeute (124,9 mg) isoliert.

Um **12** zu synthetisieren wurde  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  (150,0 mg, 0,221 mmol) in Toluol gelöst. Danach wurde für 3 min ein leichter  $\text{HCl}$ -Gasstrom über die Reaktionslösung geleitet und auf 80°C erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde durch Dickschichtchromatographie eine Fraktion isoliert, bei der es sich um  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_8$  handelte. Die Ausbeute betrug 52% (72,8 mg). Das isolierte Produkt wurde in 10 mL THF gelöst und mit einem Äquivalent  $\text{NaTePh}$  (26,2 mg, 0,151 mmol) in 5 mL THF versetzt. Nach 15 min Rühren wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Es wurde eine farblose Fraktion durch Dickschichtchromatographie isoliert (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  1:5). Es handelte sich um **12**, welches in einer Ausbeute von 83% (76,6 mg) isoliert werden konnte.

**Darstellung von 13:** In einem Schlenkrohr wurden 34,0 mg Tellur (0,266 mmol) in 10mL THF suspendiert und bei -90°C mit 177  $\mu\text{L}$   $\text{PhLi}$  (0,283 mmol) zur Reaktion gebracht. Nachdem das rotbraune Reaktionsgemisch aufgetaut war wurde über einen Tropftrichter eine Lösung (5 mL) aus  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  (150,0 mg, 0,221 mmol) und THF hinzugegeben. Nach 5 min wurde das Lösungsmittel entfernt und die Titelverbindung **13** in 30 % Ausbeute (66,7 mg) dickschichtchromatographisch als einzige Fraktion isoliert (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  1:5). Die erhaltenen Produkte wurden jeweils durch IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert (Tabellen 41 und 42).

## Produktausbeuten, Analysenwerte, Eigenschaften und spektroskopische Daten

Tabelle 41: Produktausbeuten, Analysenergebnisse und Eigenschaften

	Ausbeute	Farbe	Formel Mr	Elementaranalyse [%]			
				ber.		gef.	
				C	H	C	H
<b>11</b>	124,9 mg 75%	bläßgelb	Re <sub>2</sub> C <sub>14</sub> O <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Se 753,58	22,31	0,80	21,98	0,65
<b>12</b>	76,6 mg 83%	farblos	Re <sub>2</sub> C <sub>14</sub> O <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Te 802,21	20,96	0,75	20,11	0,98
<b>13</b>	66,7 mg 30%	gelb	Re <sub>2</sub> C <sub>20</sub> O <sub>8</sub> H <sub>10</sub> Te <sub>2</sub> 1005,91	23,88	1,00	23,41	0,93

Tabelle 42:  $\nu_{\text{CO}}$ -IR-(THF) und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>)

	IR [cm <sup>-1</sup> ]	$^1\text{H}$ -NMR [ppm]	
		$\mu$ -H	R
<b>11<sup>a)</sup></b>	2114w, 2091m, 2021vs, 1998s, 1959m	-14,38 (s, 1 H)	7,23-7,27 (m, 2 H, Ph); 7,57-7,60 (m, 3 H, Ph)
<b>12<sup>b)</sup></b>	2110w, 2087s, 2017vs, 1998s, 1961m	-15,33 (s, 1 H)	7,11-7,16 (m, 2 H, Ph); 7,24-7,29 (m, 1 H, Ph); 7,57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz, 2 H, Ph)
<b>13</b>	2081m, 2010vs, 1993s, 1953s		7,27-7,59 (m, 10 H, Ph)

a)  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm] bei Raumtemperatur: 128,4 (s, 1 C, Ph); 129,0 (s, 1 C, Ph); 129,6 (s, 1 C<sup>1</sup>, Ph); 134,0 (s, 1 C, Ph); 180,2 (s, 1C, CO<sub>äq</sub>); 182,1 (s, 1C, CO<sub>ax</sub>); 182,4 (s, 1C, CO<sub>ax</sub>); 183,6 (s, 1C, CO<sub>äq</sub>);

b)  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm] bei Raumtemperatur: 103,2 (s, 1 C, Ph); 128,7 (s, 1 C, Ph); 128,9 (s, 1 C, Ph); 138,0 (s, 1 C, Ph); 180,8 (s, 1 C,  $\text{CO}_{\text{aq}}$ ); 182,7 (s, 1 C,  $\text{CO}_{\text{ax}}$ ); 184,4 (s, 1 C,  $\text{CO}_{\text{aq}}$ );

### 3.4 Darstellung von 14, 15 und 16 im Glaseinschlußrohr

**Umsetzung von  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$ :** 300,0 mg  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  (0,460 mmol) wurden mit 1,5 mL Xylol, das zuvor mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt wurde (1 min. leichter Gasstrom), in einem Glaseinschlußrohr gegeben und nach dem Abschmelzen des Reaktionsgefäßes bei  $150^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Nach 10h wurde die Reaktionslösung aus dem Reaktionsgefäß entnommen und versucht, das entstandene unlösliche Kristallgemisch per Hand zu trennen. Im Lösungsmittel konnte nicht umgesetztes  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  analysiert werden. Die Betrachtung des Kristallgemisches unter dem Mikroskop zeigte Kristalle von unterschiedlicher Farbe. Dies wies auf eine geringe Selektivität der Reaktion hin. Der Hauptanteil der Kristalle war schwarz. Diverse Versuche Einkristalle per Hand aus dem Gemisch zu isolieren, waren in 2 Fällen erfolgreich. Allerdings waren die meisten schwarzen Kristalle ungeeignet für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Bei den isolierten Kristallen handelte es sich um das gelbe Kuban  $[\text{Re}(\mu_3\text{-S}(\text{Re}(\text{CO})_5))(\text{CO})_3]_4$  **14** [ ] und den 5-kernigen orangen Clusterkomplex  $\text{Re}_3(\mu_4\text{-S}(\text{Re}(\text{CO})_5))(\mu\text{-SH})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9$  **15**. Die publizierten  $\nu_{\text{CO}}$ -IR-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ] von **14** in Aceton 2145ss, 2047sst, 2010m, 1950s, 1915m und einem KBr-Preßling: 2148m, 2080sh, 2036sst, 2009sst, 1946sh, 1903sst weichen aufgrund eines anderen Lösungsmittels (THF) von der jetzt hergestellten Verbindung etwas ab (2150m, 2108w, 2046s, 2015vs, 1944m, 1909s).

**Darstellung von  $[\text{Re}(\text{CO})_3]_4(\mu_3\text{-SNph})_2(\mu_3\text{-SPh})_2$  16:** 150,0 mg **1** (0,238 mmol) wurden mit Thiophenol (50  $\mu\text{L}$ , 0,490 mmol) und 1,5 mL Xylol in ein Glaseinschlußrohr gegeben und nach dem Abschmelzen des Reaktionsgefäßes für 18h bei  $180^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Nach der Entnahme des Reaktionsgemisches wurde zur Produktabtrennung das Lösungsmittel abdestilliert und der hellgelbe Rückstand dickschichtchromatographisch mit dem Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  1:5 getrennt. Die einzige Fraktion enthielt das Produkt in 70% Ausbeute (134,8 mg) und wurde spektroskopisch als auch röntgenographisch identifiziert.



## Spektroskopische Daten und Elementaranalyse

IR (THF),  $\nu(\text{CO})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2033vs, 1938m.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 8,41-7,28 (m, 44 H, naph und Ph).  $\text{Re}_4\text{C}_{44}\text{O}_{12}\text{H}_{24}\text{S}_4$  ( $M_r = 1617,67$ ): gef. C 31,92 % (ber. C 32,67 %), gef. H 1,35 % (ber. H 1,5 %)

### 3.5 Ligandensubstitutionsreaktion an hydridosulfidoverbrückten Zweikernkomplexen $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$

#### 3.5.1 Derivate vom Typ $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-L})$ (L= NCMe **17**, NCCMe<sub>3</sub> **18**, NCCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe **19**, PH<sub>3</sub> **20**, PH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe **21**, (Ph)<sub>3</sub>PO **22**, (Ph)<sub>3</sub>PS **23**, PMe<sub>3</sub> **24**, P(OMe)<sub>3</sub> **25**, P(O-*i*-Pr)<sub>3</sub> **26**, PPh<sub>3</sub> **27**, py **28**)

Es wurden 200,0 mg **1** (0,264 mmol) in 10 mL THF gelöst und mit 20 mg wasserfreiem TMNO (0,266 mmol) unter Eiskühlung versetzt. Die Reaktionsdauer betrug 0,5h. Die IR-Kontrolle zeigte einen vollständigen Umsatz durch Fehlen der  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbande von **1** bei 2116  $\text{cm}^{-1}$ . Zur Produktabtrennung wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der schwachgelbe Rückstand mit Diethylether gewaschen und an der Ölvakuumpumpe getrocknet. Typische IR-Daten (THF) des blaßgelben Feststoffs waren die  $\nu_{\text{CO}}$ -Bandenlagen bei 2102m, 2025vs, 2006s, 1994sh, 1954m, 1915s  $\text{cm}^{-1}$ . Anschließend wurde zum Ligandenaustausch die äquimolare Menge des jeweiligen Liganden L (L= 14  $\mu\text{L}$  NCMe; 29  $\mu\text{L}$  NCCMe<sub>3</sub>; 36  $\mu\text{L}$  NCCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe; 84  $\mu\text{L}$ , 1,5 äquivalente Tris(trimethylsilyl)phosphan, TTMSPh; 100  $\mu\text{L}$  PH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe; 73 mg (Ph)<sub>3</sub>PO; 78 mg (Ph)<sub>3</sub>PS, 27  $\mu\text{L}$  PMe<sub>3</sub>; 31  $\mu\text{L}$  P(OMe)<sub>3</sub>; 61  $\mu\text{L}$  P(O-*i*-Pr)<sub>3</sub>; 69 mg PPh<sub>3</sub>; 21  $\mu\text{L}$  py) in Dichlormethanolösung hinzugegeben. Nach einstündiger Rührdauer wurde die schwachgelbe Reaktionslösung im Ölpumpenvakuum bis zur Trockne eingengt. Um das Produkt **20** zu synthetisieren, wurde abweichend von der vorherigen Verfahrensweise zuerst mit Tris(trimethylsilyl)phosphan substituiert und dann mit Methanol 18h hydrolysiert. Die dickschichtchromatographische Produktabtrennung ergab jeweils zwei Fraktionen. Die Fraktion mit dem höheren  $R_f$ -Wert enthielt das eingesetzte Edukt und die andere das erwartete monosubstituierte Produkt. Als Laufmittel zur Produktabtrennung wurde stets Dichlormethan / Hexan von 1:1 außer bei **27** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / Hexan 1:5) und **22** (Glasfritte mit Kieselgel, Elutionsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) verwendet. Die Ausbeuten der

Produkte lagen zwischen 50% und 80%. Durch IR- und NMR-Daten wurden die einzelnen Produkte (Tabellen 44 und 45) identifiziert.

### Produktausbeuten, Analysenwerte, Eigenschaften und spektroskopische Daten

Tabelle 43: Produktausbeute, Analysenergebnisse und Eigenschaften

	Ausbeute	Farbe Schmelz- punkt [°C]	Formel $M_r$	Elementaranalyse [%]					
				ber.			gef.		
				C	H	N	C	H	N
<b>17</b>	101,2mg 50%	blaßgelb 175	$\text{Re}_2\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{SN}$ 769,77	29,65	1,44	1,82	29,42	1,42	1,61
<b>18</b>	145,7 mg 68%	blaßgelb	$\text{Re}_2\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{SN}$ 811,85	32,55	2,11	1,73	32,36	1,98	1,50
<b>19</b>	175,7 mg 74%	blaßgelb Zers. 185	$\text{Re}_2\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{SN}$ 875,90	35,65	1,96	1,60	40,06	2,12	2,08
<b>20</b>	76,5 mg 38%	blaßgelb Zers. 165	$\text{Re}_2\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{SP}$ 762,72	26,77	1,44		26,77	1,45	
<b>21</b>	143,9 mg 65%	blaßgelb	$\text{Re}_2\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{SP}$ 838,82	32,93	1,80		32,45	1,63	
<b>22</b>	156,9 mg 59%	blaßgelb Zers. 175	$\text{Re}_2\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{SP}$ 1007,01	41,75	2,30		41,25	1,83	
<b>23</b>	216,1 mg 80%	blaßgelb Zers. 165	$\text{Re}_2\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{S}_2\text{P}$ 1023,07	41,09	2,27		41,03	2,00	
<b>24</b>	108,4 mg 51%	blaßgelb 135	$\text{Re}_2\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{SP}$ 804,80	29,85	2,13		30,27	2,07	
<b>25</b>	146,3 mg 65%	blaßgelb	$\text{Re}_2\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_{10}\text{SP}$ 852,80	28,17	2,01		29,06	2,40	
<b>26</b>	145,9 mg 59%	blaßgelb	$\text{Re}_2\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}_{10}\text{SP}$ 936,96	33,33	3,12		34,12	3,09	
<b>27</b>	204,1 mg 78%	blaßgelb Zers. 190	$\text{Re}_2\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{SP}$ 991,01	42,42	2,34		42,20	2,27	
<b>28</b>	164,2 mg 77%	blaßgelb	$\text{Re}_2\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{SN}$ 807,82	32,71	1,62	1,73	33,88	2,14	

Tabelle 44: IR (THF),  $\nu(\text{CO})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

<b>17</b>	2102m	2029vs	2017sh	2006s	1988sh	1950m	1925s
<b>18</b>	2102m	2030vs	2018sh	2006s	1990sh	1954m	1927s
<b>19</b>	2102m	2029vs	2014s	2006s	1990sh	1950m	1923s
<b>20</b>	2102m	2033vs	2009s				1927s
<b>21</b>	2102m	2031vs	2004s	1991m	1954m	1943m	1927m
<b>22</b>	2102w	2021s	2004vs	1988m	1946m	1915m	1901m
<b>23</b>	2100w	2019s	2001vs		1946m	1911m	
<b>24</b>	2102m	2023vs	2006vs	1991s	1948m	1915s	1907s
<b>25</b>	2104m	2035vs	2006s	1995sh,s	1950m	1925m	1902s
<b>26</b>	2102m	2031vs	2021s	2004s	1946m	1920s	1907s
<b>27</b>	2102m	2027vs	2004s	1992sh,m	1952m	1938m	1923s
<b>28</b>	2102m	2023vs	2006s	1991m	1952m	1921m	1917s

Tabelle 45:  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]

	$^1\text{H}$			$^{31}\text{P}$	$^{31}\text{P}$ gek
	$\mu\text{-H}$	Naph <sup>d</sup> +Aromaten <sup>e</sup>	R		
<b>17<sup>a,c</sup></b>	-11,90 (s, 1H) -11,95 (s, 1H) <sup>g</sup>	8,05/7,92 (s, 1H) <sup>d</sup> 7,80-7,70 (m, 4H) <sup>d</sup> 7,50-7,43 (m, 2H) <sup>d</sup>	1,21 (s, 3H, Me) <sup>g</sup> 2,33 (s, 3H, Me)		
<b>18<sup>c</sup></b>	-11,87 (s, 1H) -11,88 (s, 1H) <sup>g</sup>	8,07/7,95 (s, 1H) <sup>d</sup> 7,83-7,51 (m, 4H) <sup>d</sup> 7,49-7,38 (m, 2H) <sup>d</sup>	0,64 (s, 9H, Me) <sup>g</sup> 1,40 (s, 9H, Me)		
<b>19<sup>c</sup></b>	-11,86 (s, 1H) -11,90 (s, 1H) <sup>g</sup>	8,07/7,94 (s, 1H) <sup>d</sup> 7,80-7,64 (m, 4H) <sup>d</sup> 7,50-7,42 (m, 2H) <sup>d</sup>	3,83 (s, 3H, Me) 3,75 (s, 3H, Me) <sup>g</sup> 2,95 <sup>g</sup> (s, 2H, CH <sub>2</sub> )		

	1H) <sup>g)</sup>	7,12 (d, 2H, $^3J_{HH}=8,5$ Hz, -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -) <sup>e)</sup> 6,95 (d, 2H, $^3J_{HH}=8,6$ Hz, -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -) <sup>e)</sup> 6,61 (d, 2H, $^3J_{HH}=8,6$ Hz, -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -) <sup>e)</sup> 6,43 (d, 2H, $^3J_{HH}=8,6$ Hz, -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -) <sup>e)</sup>	3,01 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,73 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ) 2,79 <sup>g)</sup> (s, 2H, CH <sub>2</sub> )		
<b>20<sup>c)</sup></b>	-13,83 (dd, 1H, $^2J_{PH}=8,3$ Hz, $^3J_{HH}=1,8$ Hz) <sup>g)</sup> ; -13,7 (dd, 1H, $^2J_{PH}=8,3$ Hz, $^3J_{HH}=1,8$ Hz)	8,03 (s, 1H) <sup>d)</sup> 7,82-7,73 (m, 4H) <sup>d)</sup> 7,53-7,43 (m, 2H) <sup>d)</sup>	4,00 (dd, $^3J_{HH}=1,8$ Hz, $^1J_{PH}=348,4$ Hz, 3H, PH <sub>3</sub> ) <sup>g)</sup> ; 3,35 (dd, $^3J_{HH}=1,8$ Hz, $^1J_{PH}=348,4$ Hz, 3H, PH <sub>3</sub> )	-159,7 (s, 1P, PH <sub>3</sub> ); -160,4 (s, 1P, PH <sub>3</sub> ) <sup>g)</sup>	-159,7 (q, $^1J_{PH}=348,4$ Hz, PH <sub>3</sub> ); -160,4 ( $^1J_{PH}=348,4$ Hz, PH <sub>3</sub> ) <sup>g)</sup>
<b>21<sup>c)</sup></b>	-13,65 (d, 1H, $^2J_{PH}=8,6$ Hz) <sup>g)</sup> ; -13,52 (d, 1H, $^2J_{PH}=10,1$ Hz)	8,06 (s, 1H) <sup>d)</sup> ; 7,88 (s, 1H) <sup>d)</sup> ; 7,83-6,87 (m, 10H, -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sup>d+e)</sup>	3,87 (s, 3H, OMe) <sup>g)</sup> ; 3,82 (s, 3H, OMe); 5,47 (q, $^2J_{HH}=6,37$ Hz, $^1J_{PH}=347,7$ Hz, 1H, PH <sub>2</sub> ) <sup>g)</sup> ; 5,38 (q, $^2J_{HH}=6,37$ Hz, $^1J_{PH}=347,7$ Hz, 1H, PH <sub>2</sub> ) <sup>g)</sup> ; 4,81 (q, $^2J_{HH}=6,53$ Hz, $^1J_{PH}=348,6$ Hz, 1H, PH <sub>2</sub> ); 4,55 (q, $^2J_{HH}=6,53$ Hz, $^1J_{PH}=348,6$ Hz, 1H, PH <sub>2</sub> )	-71,6 (s, 1P, PH <sub>2</sub> ); -73,2 (s, 1P, PH <sub>2</sub> ) <sup>g)</sup>	-73,2 (t, $^1J_{PH}=347,1$ Hz, PH <sub>2</sub> ) <sup>g)</sup> ; -71,6 (s, $^1J_{PH}=348,4$ Hz, PH <sub>2</sub> )
<b>22<sup>c)</sup></b>	-9,81 <sup>g)</sup> (s, 1H)	8,13/8,04 (s, 1H) <sup>d)</sup> 7,83-7,15 (m, 21H) <sup>d+e)</sup>		47,5 (s, 1P, OP(Ph) <sub>3</sub> );	

	-9,88 (s, 1H)			47,2 (s, 1P, OP(Ph) <sub>3</sub> ) <sup>g)</sup>	
<b>23</b>	-11,86 (d, 1H, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 6,8 Hz)	8,05 (s, 1H) <sup>d)</sup> 7,86-7,38 (m, 21H) <sup>d+e)</sup>		48,1 (s, 1P, OP(Ph) <sub>3</sub> )	
<b>24<sup>b)</sup></b>	-13,35 (d, 1H, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> =9,2 Hz)	8,13 (s, 1H) <sup>d)</sup> 7,93-7,79 (m, 4H) <sup>d)</sup> 7,58-7,46 (m, 2H) <sup>d)</sup>	1,68 (d, 9H, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> = 8,8Hz, Me)	-40,9 (s, 1P, PMe <sub>3</sub> )	
<b>25</b>	-13,75 (d, 1H, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> = 12,1 Hz)	8,05 (s, 1H) <sup>d)</sup> 7,82-7,71 (m, 4H) <sup>d)</sup> 7,53-7,41 (m, 2H) <sup>d)</sup>	3,73 (d, 9H, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =11,4 Hz, Me)	118,9 (s, 1P, P(OMe) <sub>3</sub> )	
<b>26</b>	-13,47 (d, 1H, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> =12 Hz)	8,06 (s, 1H) <sup>d)</sup> 7,81-7,33 (m, 6H) <sup>d)</sup>	4,80-4,67 (m, 1H, CH) 1,38 (d, 6H, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =6,1Hz, Me)	106,97 (s, 1P, P(O-iPr) <sub>3</sub> )	
<b>27</b>	-12,88 (d, 1H, <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> =8,6 Hz)	8,09 (s, 1H) <sup>d)</sup> 7,83-7,38 (m, 21H) <sup>d+e)</sup>		10,9 (s, 1P, PPh <sub>3</sub> )	
<b>28</b>	-10,77 (s, 1H)	8,15 (s, 1H) <sup>d)</sup> 7,85-7,76 (m, 5H, Py) <sup>d+e)</sup> 7,54-7,43 (m, 2H) <sup>d)</sup> 7,32-7,27 (m, 2H, Py) <sup>e)</sup> 8,78 (d, 2H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =5,2Hz, Py) <sup>e)</sup>			

a) <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) [ppm] bei Raumtemperatur: 1,7 (s, 1 C, CH<sub>3</sub>)<sup>c)</sup>, 3,3 (s, 1 C, CH<sub>3</sub>)<sup>c)</sup>, 119,6 (s, 1 C, NC)<sup>c)</sup>, 120,1 (s, 1 C, NC)<sup>c)</sup>, 125,9 (s, 1 C, Nph), 126,1 (s, 1 C, Nph), 126,5 (s, 1 C, Nph), 126,9 (s, 1 C, Nph), 127,1 (s, 1 C, Nph), 127,4 (s, 1 C, Nph), 127,5 (s, 1 C, Nph), 127,7

(s, 1 C, Nph), 128,2 (s, 1 C, Nph), 130,7 (s, 1 C, Nph), 131,4 (s, 1 C, Nph), 131,6 (s, 1 C, Nph), 131,7 (s, 1 C, Nph), 131,9 (s, 1 C, Nph), 132,7 (s, 1 C, Nph), 133,1 (s, 1 C, Nph), 133,2 (s, 1 C, Nph), 135,0 (s, 1 C, Nph), 136,9 (s, 1 C, Nph), 181,0 (s, CO), 181,3 (s, CO), 181,6 (s, CO), 182,1 (s, CO); 184,7 (s, CO); 185,6 (s, CO); 186,1 (s, CO); 186,5 (s, CO); 188,9 (s, CO); 189,7 (s, CO);

b) Aceton-d<sub>6</sub>, c) Inversion am Schwefelatom, d) Naphthylprotonen, e) Protonen anderer aromatischer Reste

g). Signal mit der größeren Intensität.

### 3.5.2 Derivate mit modifizierter Sulfidobrücke vom Typ $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_7(\text{ax-L})$ (R = **2** mit L = PPh<sub>3</sub> **29**, NCMe **30**; R = **5** mit L = NCMe **31**, P(OMe)<sub>3</sub> **32**; R = **10** mit L = NCMe **33**)

Die Titelverbindungen wurden analog der Verfahrensweise in Kapitel 3.5.1 zugänglich. Die Reaktionspartner waren **2** (150,0 mg, 0,212 mmol), **5** (150,0 mg, 0,218 mmol) **10** (150,0 mg, 0,188 mmol) und eine äquimolare Stoffmenge des Liganden L (L = 55,6 mg PPh<sub>3</sub>, 0,212 mmol; 15 µL NCMe, 0,206 mmol; 16 µL NCMe, 0,220 mmol; 26 µL P(OMe)<sub>3</sub>, 0,220 mmol; 10 µL NCMe, 0,190 mmol). Die schwachgelben Produkte wurden durch Dickschichtchromatographie (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 1:5 für **32**; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 1:2 für **29** und für **31**; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 1:1 für **30** und **33**) getrennt. Es wurden stets eine gelbe Hauptfraktion mit der Titelverbindung als Komponente erhalten. Daraus wurde die Titelverbindung mit Ausbeuten zwischen 40-70 % erhalten. Durch IR- und NMR-Daten wurden die jeweiligen Produkte (Tabelle 47) identifiziert.

**Produktausbeuten, Analysenwerte, Eigenschaften und spektroskopische Daten**

Tabelle 46: Produktausbeute, Analysenergebnisse und Eigenschaften

	Ausbeute	Farbe	Formel $M_r$	Elementaranalyse [%]					
				ber.			gef.		
				C	H	N	C	H	N
<b>29</b>	129,7 mg 65%	hellgelb	$\text{Re}_2\text{C}_{31}\text{O}_7\text{H}_{21}\text{SP}$ 940,96	39,57	2,25		40,02	2,33	
<b>30</b>	73,2 mg 48%	hellgelb	$\text{Re}_2\text{C}_{15}\text{O}_7\text{H}_9\text{SN}$ 719,72	25,03	1,26	1,95	24,54	1,10	1,87
<b>31</b>	85,0 mg 55%	hellgelb	$\text{Re}_2\text{C}_{13}\text{O}_7\text{H}_{22}\text{SN}$ 708,80	22,03	3,13	1,98	22,11	3,09	2,02
<b>32</b>	102,4 mg 60%	hellgelb	$\text{Re}_2\text{C}_{14}\text{O}_{10}\text{H}_{19}\text{SP}$ 782,75	21,48	2,45		21,25	2,32	
<b>33</b>	59,4 mg 39%	hellgelb	$\text{Re}_2\text{C}_{15}\text{O}_7\text{H}_4\text{F}_5\text{SN}$ 809,67	22,25	0,50	1,73	21,90	0,41	1,65

Tabelle 47:  $\nu_{\text{CO}}$ -IR (THF) und NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ )

	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]		NMR [ppm]		
			$^1\text{H}$ -NMR		$^{31}\text{P}$ -NMR
			$\mu$ -H	R	
<b>29</b>	2102w, 2004m, 1952m, 1923m	2029vs, 1986sh, 1938m,	-13,03 (d, 1 H, $^2J_{\text{PH}} = 8,6$ Hz)	7,14-7,62 (m, 20 H, Ph)	10,7 (s, 1 P, $\text{PPh}_3$ )
<b>30</b>	2104w, 2008s, 1923m	2029vs, 1948m,	-11,99 <sup>g</sup> (s, 1 H); -11,94 (s, 1 H)	1,59 (s, 3 H, Me); 2,32g (s, 3 H, Me); 7,12-7,65 (m, 5 H, Ph)	

<b>31</b>	2098w, 1996s, 1923s	2025vs, 1950m,	-12,11 <sup>g</sup> (s, 1 H); -12,05 (s, 1 H)	2,25 <sup>g</sup> (s, 3 H, Me); 2,32 (s, 3 H, Me); 0,98 (t, 3 H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,3 Hz, Me); 1,50- 1,57 (m, 2 H, CH <sub>2</sub> ); 1,75-1,80(m, 2 H, CH <sub>2</sub> ); 2,84 (t, 2 H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,3 Hz, SCH <sub>2</sub> )	
<b>32</b>	2098w, 1996vs, 1927m	2031vs, 1950m,	-13,88 (d, 1 H <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> = 12,5 Hz)	0,98 (t, 3 H, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7,3 Hz, Me); 1,45- 1,62 (m, 2 H, CH <sub>2</sub> );1,78-1,83 (m, 2 H, CH <sub>2</sub> ); 2,79-2,84 (m, 2 H, SCH <sub>2</sub> )	118,2 (s, 1 P, P(OMe) <sub>3</sub> )
<b>33</b>	2106m, 2010s, 1961m, 1928m	2035vs, 1996s, 1940m,	-11,88 (breites s, 1 H)	2,18 (breites s, Me); 2,37 <sup>g</sup> (breites s, Me)	

g). Signal mit der größeren Intensität.

### 3.5.3 Diastereomeres Derivat $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-PPh}_2\text{Men})$ (34)

150,0 mg **1** (0,198 mmol) wurden mit der äquimolaren Stoffmenge (-) Menthylidiphenylphosphan ( (-)-PPh<sub>2</sub>Men, 64,3 mg, 0,198 mmol) in 10 mL THF wie unter 3.5.1 beschrieben zur Reaktion gebracht. Nach dickschichtchromatographischer Trennung (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 1:1) konnte das Diastereomerenpaar in einer Fraktion in 78 % Ausbeute (162,7 mg) als Gemisch isoliert werden. Eine nochmalige Trennung mittels Dickschichtplatten (Laufmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 1:5) ergab eine verbreiterte Fraktion, welche mechanisch in eine obere (Diastomerengemisch a = 75,5 mg) und untere (Diastomerengemisch b = 73,5mg) Fraktion getrennt wurde. Hierdurch konnte eine Anreicherung nachgewiesen werden. Aus der Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale zweier Methylgruppen (hohes Feld zu tiefem Feld) des Menthylrestes in den Substanzgemisches in CDCl<sub>3</sub>-Lösung ergaben sich folgende de-Werte: Diastomerengemisch a 12% de,



Diastomerengemisch b 15% de. Die einzelnen Komponenten wurden durch IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie identifiziert und zugeordnet.

### Analysenwerte und spektroskopische Daten

Diastereomerengemisch (50%:50%): IR (THF),  $\nu(\text{CO})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2098m, 2023vs, 2002m, 1990sh, 1952m, 1932m, 1913m.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: -12,96(pseudo t,  $^2J_{\text{PH}} = 7,7$  Hz,  $\mu\text{-H}$ ); 0,10-3,80(m, Men); 7,31-7,95 (m, 7 H, Nph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 21,7 (s, 1 P,  $\text{PPh}_2\text{Men}$ ); 18,2 (breites Signal, 1 P,  $\text{PPh}_2\text{Men}$ ).  $\text{Re}_2\text{C}_{39}\text{O}_7\text{H}_{37}\text{SP}$  ( $M_r = 1053,17$  g/mol): gef. C 44,39 % (ber. C 44,48 %), gef. H 3,48 % (ber. H 3,54 %).

Diastereomerengemisch a (12 % de):  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: -12,96(pseudo t,  $^2J_{\text{PH}} = 7,7$  Hz,  $\mu\text{-H}$ ); 0,10-3,80(m, Men); 7,31-7,96 (m, 7 H, Nph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 21,4 (s, 1 P,  $\text{PPh}_2\text{Men}$ ); 17,4 (breites Signal, 1 P,  $\text{PPh}_2\text{Men}$ ).

Diastereomerengemisch b (15 % de):  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: -12,96(pseudo t,  $^2J_{\text{PH}} = 7,7$  Hz,  $\mu\text{-H}$ ); 0,10-3,80(m, Men); 7,31-7,95 (m, 7 H, Nph).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: 21,4 (s, 1 P,  $\text{PPh}_2\text{Men}$ ); 18,2 (breites Signal, 1 P,  $\text{PPh}_2\text{Men}$ ).

### 3.5.4 Darstellung von $\text{Re}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6\text{L}_2$ ( $\text{L}_2 = \text{NCMe}$ **35**, py **36**, $\text{PPh}_3$ **37**) bzw. $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\mu\text{-L}_2)$ ( $\text{L}_2 = \text{DPPM}$ **38**, DPPE **40**)

Zur Darstellung der Titelverbindung  $\text{Re}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6\text{L}_2$  ( $\text{L}_2 = \textbf{35, 36, 37}$ ) wurden zwei Verfahren beschrieben. Im ersten Verfahren wurden jeweils 200,0 mg monosubstituiertes Produkt  $\text{Re}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-L})$  (**17**, 0,269 mmol; **28**, 0,248 mmol; **27**, 0,202 mmol) in 10 mL THF gelöst und mit einem Äquivalent TMNO (**17** 20 mg; **27** 15 mg; **28** 19 mg) vereinigt. Die Durchführung der Umsetzung entsprach der im Kapitel 3.5.1 beschriebenen Methode bei monosubstituierten Produkten. Die reaktionsbegleitende IR-Kontrolle (Fehlen der  $\nu\text{CO}$ -Absorptionsbande von  $\text{Re}(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-L})$  bei  $2102\text{ cm}^{-1}$ ) belegte, daß nach einigen Minuten die Reaktion vollständig abgelaufen war. Bei der dickschichtchromatographischen Produktabtrennung ergaben sich mit bezeichneten Laufmitteln (**35** und **36**:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / Hexan 1/1; **37**:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / Hexan 1/2) zwei Fraktionen. Es handelte sich um das eingesetzte Edukt (größerer  $R_f$ -Wert) und um die Titelverbindung (kleinerer  $R_f$ -Wert) als Hauptprodukt.

Bei der anderen Methode wurden 200,0 mg (0,264 mmol) des Eduktes **1** in 10 mL THF gelöst und mit zwei Äquivalenten TMNO (40,0 mg, 0,528 mmol) versetzt. Durch nachfolgende

Zugabe von zwei Äquivalenten des jeweiligen Liganden ( $L = 28 \mu\text{L NCMe}$ ;  $42 \mu\text{L py}$ ;  $138 \text{ mg PPh}_3$ ) bildete sich die jeweilige Titelverbindung. Die Reaktionsdauer und Produktabtrennung war die Gleiche wie im ersten Verfahren. Doch neben den oben erwähnten zwei Fraktionen konnte zusätzlich eine dunkle Grundlinie mit einer undefinierbaren Zusammensetzung beobachtet werden. Aus diesem Grund war die Ausbeute der jeweiligen Produkte geringer (**35** 60%, **36** 55%, **37** 57%).

Eine Reaktionsvariante wurde bei den Chelatderivaten **38** und **39** verwendet. Zuerst wurde das Edukt **1** (200,0 mg, 0,264 mmol) mit TMNO (20 mg, 0,264 mmol) nach der unter 3.5.1 beschriebenen Synthesemethode einfach oxydiert und anschließend mit einem Äquivalent des Liganden ( $L_2 = 101,5 \text{ mg DPPM}$ , 0,264;  $105,2 \text{ mg DPPE}$ , 0,264 mmol) versetzt. Danach wurde die Reaktionslösung im Fall von **38** für 20h und im anderen Fall **39** für 4h am Rückfluß erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war wurde das Lösungsmittel unter Ölpumpenvakuum abdestilliert. Die Reinigung erfolgte mittels einer mit Kieselgel beschickten Glasfritte (Elutionsmittel: Aceton für **38**;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  für **39**). Die Ausbeuten der Produkte lagen zwischen 70 und 95%. Durch IR- und NMR-Spektroskopie wurden die synthetisierten Produkte charakterisiert (Tabellen 49 und 50).

### Produktausbeuten, Analysenwerte, Eigenschaften und spektroskopische Daten

Tabelle 48: Produktausbeuten, Analysenergebnisse und Eigenschaften

	Ausbeute	Farbe Schmelzpunkt [°C]	Summenformel  M <sub>r</sub>	Elementaranalyse [%]				Liganden- stellung
				ber.		gef.		
				C	H	C	H	
<b>35</b>	153,7 mg 73%	schwachgelb	Re <sub>2</sub> C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> SN <sub>2</sub> 782,81	30,69	1,80	32,08	2,15	trans
<b>36</b>	149,0 mg 70%	schwachgelb Zers.220 <sup>a)</sup>	Re <sub>2</sub> C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> SN <sub>2</sub> 858,91	36,36	2,11	35,99	1,80	trans
<b>37</b>	185,6 mg 75%	Schwachgelb Zers. 150	Re <sub>2</sub> C <sub>52</sub> H <sub>38</sub> O <sub>6</sub> SP <sub>2</sub> 1225,29	50,97	3,13	50,71	2,54	cis
<b>38</b>	257,8 mg 90%	bläßgelb Zers.200 <sup>a)</sup>	Re <sub>2</sub> C <sub>41</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> SP <sub>2</sub> 1085,11	45,38	2,79	45,18	2,47	cis
<b>39</b>	275,7 mg 95%	bläßgelb Zers.200 <sup>a)</sup>	Re <sub>2</sub> C <sub>42</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub> SP <sub>2</sub> 1099,13	45,90	2,93	43,76	2,41	cis

a) Zerfall ohne Aufschmelzen

Tabelle 49: IR (THF),  $\nu(\text{CO})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

<b>35</b>	2031m	2013vs	1917vs		
<b>36</b> <sup>a).</sup>	2027m	2010vs	1915vs		
<b>37</b>	2033m	2011s	1952m	1911vs	
<b>38</b>	2038vs	2013s	1952m	1932m	1915s
<b>39</b> <sup>b).</sup>	2037vs	2013s	1952m	1929m	1915s

KBr-Preßling:  $\nu(\text{CO})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: a) 2029m, 2006s, 1923m, 1911m, 1896s, 1884vs. b) 2036s, 2009s, 1956s, 1930vs, 1923sh, 1896vs.

Tabelle 50:  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten [ppm] in  $\text{CDCl}_3$ 

	$^1\text{H}$			$^{31}\text{P}$
	$\mu\text{-H}$	Naph <sup>d</sup> +Aromaten <sup>e</sup>	R	
<b>35</b>	-10,15 (s, 1H).	8,06 (s, 1H) <sup>d</sup> ; 7,80-7,67 (m, 4H) <sup>d</sup> ; 7,49-7,38 (m, 2H) <sup>d</sup> .	2,30 (s, 3H, Me); 1,14 (s, 3H, Me).	
<b>36</b>	-7,70 (s, 1H).	7,96 (s, 1H) <sup>d</sup> ; 7,91-7,29 (m, 7H, py) <sup>d,e</sup> ; 8,57-8,34 (breites s, 4H, py) <sup>e</sup> ; 6,96-6,81 (beites s, 4H, py) <sup>e</sup> .		
<b>37</b>	-11,70 (t, 1H, $^2J_{\text{PH}}=8,48$ Hz).	7,95 (s, 1H) <sup>d</sup> ; 7,85-7,22 (m, 36H, Ph) <sup>d,e</sup> .		8,27 (s, 2P, $\text{PPh}_3$ ).
<b>38</b>	-12,53 (t, 1H, $^2J_{\text{PH}}=9,55$ Hz).	8,20 (s, 1H) <sup>d</sup> ; 7,87-7,26 (m, 26H, Ph) <sup>d,e</sup> .	2,71-2,59 (m, 1H, P-CH <sub>2</sub> -P); 3,48-3,37 (m, 1H, P-CH <sub>2</sub> -P).	2,56 (s, 2P, DPPM).

<b>39</b>	-12,62 (t, 1H, $^2J_{\text{PH}}=10,48$ Hz).	8,28 (s, 1H) <sup>d</sup> ; 7,95- 7,39 (m, 26H, Ph) <sup>d,e</sup> .	2,61-2,44 (breites s, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2,36-2,20 (breites s, 2H, CH <sub>2</sub> ).	-1,64 (s, 2P, DPPE)
-----------	--	---	--	------------------------

d) Naphthylprotonen, e) Protonen anderer aromatischer Reste

### 3.6 Umsetzung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$ mit $\text{ClMPPh}_3$ (M=Cu **40**, Ag **41** und Au **42**)

Um dreikernige Clusterkomplexe vom Typ  $[\text{Re}_2(\text{MPPh}_3)(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8]$  (M= **40**, **41**, **42**) zu generieren wurde das Anion von **1** gewonnen. Dazu wurde das Edukt (0,198 mmol, 150,0 mg) in 10 mL THF gelöst und mit 2,5 Äquivalenten DBU (0,495 mmol, 74  $\mu\text{L}$ ) deprotoniert. Die Reaktionslösung färbte sich sofort gelborange und nach 4h war die Reaktion beendet. Letzteres wurde am Wegfall der  $\nu_{\text{CO}}$ -IR-Bandenlage von **1** bei  $2116\text{ cm}^{-1}$  erkannt. In diese Reaktionslösung erfolgte die Zugabe von  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  (74,4 mg; 0,199 mmol) zur Gewinnung des zugehörigen Salzes, zu dessen Abtrennung zunächst das Lösemittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der erhaltene grüngelbliche Rückstand in Methanol gelöst und schließlich das gelbe Produkt durch tropfenweise Zugabe von Wasser ausgefällt wurde. Dieses Salz  $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8]$  (**43**) wurde mit der äquimolaren Menge von  $\text{ClMPPh}_3$  (M= 71,5 mg **40**, 80,3 mg **41** und 98 mg **42**) bei Raumtemperatur in Dichlormethanolösung umgesetzt. Zur Produktabtrennung wurde das Reaktionsgemisch mittels einer mit Kieselgel beschickten Glasfritte filtriert und das Adsorbat mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verblieb ein gelber Feststoff in 40-100% Ausbeute, der spektroskopisch (IR und NMR) als die Titelverbindung identifiziert werden konnte (Tabellen 52 und 53).

**Produktausbeuten, Analysenwerte, Eigenschaften und spektroskopische Daten:**

Tabelle 51: Produktausbeuten, Analysenergebnisse und Eigenschaften

	Ausbeute	Aussehen Schmelzpunkt [°C]	Summenformel  M <sub>r</sub>	Elementaranalyse [%]			
				ber.		gef.	
				C	H	C	H
<b>40</b>	83,5 mg 39%	leuchten gelb	Re <sub>2</sub> C <sub>36</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> SPCu 1081,56	39,98	2,05	40,04	1,93
<b>41</b>	144,9 mg 65%	gelb Zers.170	Re <sub>2</sub> C <sub>36</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> SPAg 1125,88	38,41	1,97	37,48	2,10
<b>42</b>	240,6 mg 100%	gelb Zers.160	Re <sub>2</sub> C <sub>36</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> SPAu 1214,98	35,59	1,83	35,39	1,82
<b>43</b>	184,3 mg 85%	gelb	Re <sub>2</sub> C <sub>42</sub> H <sub>27</sub> O <sub>8</sub> SP 1095,12	46,06	2,48	44,46	2,60

Tabelle 52: IR (THF),  $\nu(\text{CO})$  [cm<sup>-1</sup>]

<b>40</b>	2080vw	2044m	1990vs	1956m	1921		
<b>41</b>	2083vw	2048vs	1998s	1955m	1923s		
<b>42</b>	2089vw	2058s	2000vs	1965m	1936s		
<b>43</b>	2058m	2000vs	1957vs	1940m	1921m	1884s	1882s

Tabelle 53: <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Daten [ppm] in CDCl<sub>3</sub>

	<sup>1</sup> H <sup>a)</sup>	<sup>31</sup> P
<b>40</b>	7,39-7,89	8.0 (s, PPh <sub>3</sub> )
<b>41</b>	7,27-7,96	21,2 (d, J <sub>Ag</sub> <sup>107/109</sup> P= 363 Hz, PPh <sub>3</sub> )
<b>42</b>	7,22-7,97	77,2 (s, PPh <sub>3</sub> )
<b>43</b>	7,25-7,88	23,8 (s, PPh <sub>4</sub> <sup>+</sup> )

a) (m, Ph, Nph)

### 3.7 Oxidative Kupplung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$ mit $\text{SO}_2\text{Cl}_2$

150,0 mg **4** (0,238 mmol) wurden in 10 mL THF gelöst und auf  $-80^\circ\text{C}$  abgekühlt. In diese Lösung wurde tropfenweise 182  $\mu\text{L}$  (0,291 mmol) einer 1,6 M PhLi hinzugegeben. Dabei kam es zu einer deutlich gelborangen Färbung. Nach dem Auftauen auf ca.  $-20^\circ\text{C}$  wurde langsam eine Lösung aus 19  $\mu\text{L}$   $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (0,235 mmol) und 5 mL THF mit einem Tropftrichter hinzugegeben. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein schwacher gelber Niederschlag entstand. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum eingengt. Das gelbe Produkt  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8]_2(\mu_4\text{-S}_2)$  (**44**) konnte dickschichtchromatographisch in einer Fraktion (Laufmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  1:1) in 30% Ausbeute (90 mg) isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden.

#### Analysenwerte und spektroskopische Daten

$\text{Re}_4\text{C}_{16}\text{O}_{16}\text{H}_2\text{S}_2$  ( $M_r = 1259,14$ ): gef. C 15,62 % (ber. C 15,26 %), gef. H 0,45 % (ber. H 0,16 %). IR (THF),  $\nu(\text{CO})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2112w, 2094m, 2029vs, 2008s, 1961m.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) [ppm]: -13,41 (s,  $\mu\text{-H}$ ).

### 3.8 Darstellung von spirocyclischen Clusterkomplexen aus $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$ einerseits und den Metallcarbonylen $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ , $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ , $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ andererseits

Die spirocyclischen Clusterkomplexe wurden durch Umsetzung von überschüssigen Stoffmengen **4** mit den jeweiligen Metallcarbonylen  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ ,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in einer Lösung gewonnen. Die zugehörigen Reaktionsbedingungen werden nachfolgend einzeln aufgeführt.

**$[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8]_2(\mu_4\text{-S})$  45:** Dazu wurden 54,2 mg (0,080 mmol)  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  mit 2 Äquivalenten **4** (0,159 mmol, 100,0 mg) in 10 mL Toluollösung bei  $80^\circ\text{C}$  umgesetzt. Der Wegfall der  $\nu_{\text{CO}}$ -Absorptionsbande von  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  bei  $2069\text{ cm}^{-1}$  beendete die Reaktion. Beim Abkühlen der Reaktionslösung fiel ein gelber Niederschlag aus. Zur Produktabtrennung wurde die Lösung auf ca. 2 mL eingengt und zur Vervollständigung der Fällung für 24h im Kühlschrank belassen. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert und durch fünfmaliges Waschen mit dem Lösungsmittelgemisch  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{:Hexan}$  (1:1) gereinigt.

**[Re<sub>2</sub>(μ-H)(CO)<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>-S)Os<sub>3</sub>(μ-H)(CO)<sub>11</sub>] 46 und [Re<sub>2</sub>(μ-H)(CO)<sub>8</sub>(μ<sub>4</sub>-S)Os<sub>3</sub>(μ-H)(CO)<sub>10</sub>] 47:**  
 In Dichlormethanolösung wurden 73,6 mg (0,080 mmol) Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(NCMe) mit 100,0 mg (0,159 mmol) **4** umgesetzt. Nach ca. 10 min. bildete sich bei Raumtemperatur ein gelber Niederschlag, dessen Reinigung durch mehrmaliges Waschen mit Pentan erfolgte. Das Produkt konnte sowohl spektroskopisch als auch durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als **46** identifiziert werden. Dieser Precursorkomplex **46** wurde in der Ausbeute von 75% (90,6 mg) isoliert. Seine nachfolgende Suspension in Toluol und Erwärmung auf 80°C ergab nach 20 min das gelbe Produkt **47** in 75% Ausbeute (88,9 mg), welches nach Abdestillieren von Toluol im Ölpumpenvakuum vorlag.

c). **[Re<sub>2</sub>(μ-H)(CO)<sub>8</sub>(μ<sub>4</sub>-S)]<sub>2</sub>(Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>) 48 und [Re<sub>2</sub>(μ-H)(CO)<sub>8</sub>(μ<sub>4</sub>-S)]<sub>2</sub>(Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>) 49:** Beide Metallcarbonyle Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (0,040 mmol, 13,6 mg) und Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (0,040 mmol, 14,5 mg) wurden jeweils mit vier Äquivalenten Re<sub>2</sub>HSH (100,0 mg, 0,159 mmol) in Toluollösung bei Raumtemperatur (Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>) bzw. bei 80°C (Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>) umgesetzt. Die einzelnen Reaktionen waren beendet, nachdem die ν<sub>CO</sub>-IR-Bande von **4** bei 2116 cm<sup>-1</sup> fehlte. Die Produktabtrennung des jeweiligen Produktes erfolgte durch Dickschichtchromatographie (Laufmittel: Aceton/*n*-Hexan 1:1 für **48**; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan 1:1 **49**). Es konnte jeweils eine Fraktion isoliert und die Produkte zwischen 60 und 65% Ausbeute erhalten werden.

Die in diesem Kapitel dargestellten Produkte wurden durch IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert (Tabelle 55).

### Produktausbeuten, Analysenwerte, Eigenschaften und spektroskopische Daten

Tabelle 54: Produktausbeuten, Analysenergebnisse und Eigenschaften

	Ausbeute	Aussehen Schmelzpunkt [°C]	Summenformel M <sub>r</sub>	Elementaranalyse [%]			
				ber.		gef.	
				C	H	C	H
<b>45</b>	78,5 mg 80%	gelb Zers.205 <sup>a)</sup>	Re <sub>4</sub> C <sub>16</sub> H <sub>2</sub> O <sub>16</sub> S 1227,07	15,66	0,16	16,06	0,11
<b>46</b>	90,6 mg 75%	gelb Zers.165	Re <sub>2</sub> Os <sub>3</sub> C <sub>19</sub> H <sub>2</sub> O <sub>19</sub> S 1509,29	15,12	0,13	16,13	0,32
<b>47</b>	88,9 mg 75%	rot Zers.170	Re <sub>2</sub> Os <sub>3</sub> C <sub>18</sub> H <sub>2</sub> O <sub>18</sub> S 1481,21	14,60	0,14	14,68	/

<b>48</b>	37,1 mg 60%	gelb Zers.215 <sup>a)</sup>	$\text{Re}_4\text{Co}_2\text{C}_{22}\text{H}_2\text{O}_{22}\text{S}_2$ 1545,07	17,10	0,13	17,40	0,34
<b>49</b>	40,0 mg 65%	braunrot Zers.175 <sup>a)</sup>	$\text{Re}_4\text{Fe}_2\text{C}_{22}\text{H}_2\text{O}_{22}\text{S}_2$ 1538,90	17,17	0,13	16,67	/

a) Zerfall ohne Aufschmelzen

Tabelle 55:  $\nu_{\text{CO}}$ -IR- (THF) und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ )

	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^1\text{H}$ -NMR [ppm]
<b>45</b>	2106w, 2094m, 2025vs, 1969m	-13,56 (s, $\mu\text{-H}$ (Re))
<b>46</b>	2143m, 2106m, 2094s, 2083vs, 2065vs, 2034s, 2021vs, 2000vs, 1975vs, 1959vs, 1940vs, 1927vs <sup>a)</sup>	-13,80 (s, 1H, $\mu\text{-H}$ (Re)); - 16,38 (s, 1H, $\mu\text{-H}$ (Os)) <sup>b)</sup>
<b>47</b>	2121w, 2100m, 2096m, 2069vs, 2054s, 2023vs, 2008s, 1967m	-13,57 (s, 1H, $\mu\text{-H}$ (Re)); - 15,68 (s, 1H, $\mu\text{-H}$ (Os))
<b>48</b>	2146w, 2105m, 2094m, 2085s, 2038vs, 2006, 1988s, 1948s	-13,66 (s, $\mu\text{-H}$ (Re))
<b>49</b>	2112w, 2094m, 2063m, 2050vs, 2020m, 2004s, 1965m, 1953sh	-13,63 (s, $\mu\text{-H}$ (Re))

a) KBr-Preßling; b) in situ Daten



## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen systematischer Arbeiten zu Brückenkomplexen des Metalls Rhenium mit den Elementen der Gruppe 16 stand im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit, eine geeignete Synthese zur Darstellung hydridochalkogenidoverbrückten Dirheniumclusterkomplexe zu entwickeln. Bei den bis zu diesem Zeitpunkt dargestellten Verbindungen handelte es sich um Kubankomplexe vom Typ  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-ER})]_4$  bzw. um zweifachverbrückte Zweikernkomplexe des Typs  $\text{Re}_2(\mu\text{-ER})_2(\text{CO})_8$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  und  $\text{R} = \text{organischer Rest}$ ). Die wenigen literaturbekannten hydridochalkogenidoverbrückten Übergangsmetallcarbonyle gaben keinen Hinweis einer allgemein anwendbaren Syntheseroute. Zum Schließen dieser Lücke konnten die erwünschten Produkte auf zwei verschiedenen methodischen Wegen durch geschickte Reaktionsführung synthetisiert werden, wobei die zuerst angewandte Methode im Glaseinschlußrohr bei  $150^\circ\text{C}$  für 45h zu drei Produkten führte. Es ergaben sich als Hauptprodukt  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  (Ausbeute: 56%-61%) und die beiden bekannten Nebenprodukte  $\text{Re}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8$  (Ausbeute: 6%-8%) und  $[\text{Re}(\text{CO})_3]_4(\mu_3\text{-SR})_4$  (Ausbeute: 10%-12%). Da diese Methode nicht auf jedes Thiol anwendbar war wurde eine zweite Methode entwickelt. Durch Verwendung des reaktiven Dirheniumkomplex  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  konnte bei milderen Bedingungen ( $80^\circ\text{C}$  in Toluol) ein systematischer Zugang zu den erwünschten Verbindungen des Typs  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  in Ausbeuten von 55 bis 76 % erzielt werden. Das Syntheseprinzip wurde auf eine repräsentative Reihe von Thiolen  $\text{RSH}$  ( $\text{R} = \text{Nph}, \text{Ph}, \text{Cy}, \text{H}, n\text{-Bu}, \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}, \text{C}_{27}\text{H}_{46}, \text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_9, p\text{-C}_6\text{H}_5\text{F}$  und  $\text{C}_6\text{F}_5$ ) mit Erfolg angewandt. Diese Produktpalette wurde zusätzlich durch eine Umsetzung von  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$  mit 1-Thio- $\beta$ -glucosetetraacetat zu einem Anomerenpaar, das durch fraktionelle Kristallisation getrennt werden konnte, erweitert. Dabei kristallisierte die diastereomerenreine Verbindung  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}(\alpha\text{-D-C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_8))(\text{CO})_8$  aus. Durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde die absolute Konfiguration identifiziert. Das Anomer  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}(\beta\text{-D-C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_8))(\text{CO})_8$  kristallisierte nicht als Einkristall. Die dargestellten Produkte wurden jeweils spektroskopisch charakterisiert (IR-,  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR). Die Festkörperstrukturen der Zweikernkomplexe  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$  und  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_8$  wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse geklärt.

Eine Übertragung des Syntheseprinzips auf Selenole konnte am Beispiel von Phenylselenol erfolgreich gezeigt werden. Das entstandene Produkt  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SePh})(\text{CO})_8$  wurde in einer Ausbeute von 75 % isoliert. Die Adaption auf Tellurole wurde über eine präparative Variation der vorherigen Syntheseverfahren erfolgreich durchgeführt. Dabei wurde der bezüglich der

Chlorbrückengruppe labile Zweikernkomplex  $\text{Re}_2(\mu\text{H})(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_8$  mit dem Chalkogennucleophil  $\text{NaTePh}$  zum Produkt  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-TePh})(\text{CO})_8$  in 83 % Ausbeute umgesetzt. Die beiden neuen Clusterkomplexe  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SePh})(\text{CO})_8$  und  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-TePh})(\text{CO})_8$  wurden durch IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Molekülstruktur von  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SePh})(\text{CO})_8$  konnte durch Röntgenstrukturanalyse geklärt werden. Nähere Untersuchung durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie der C-Atome der Carbonylgruppen der Verbindung  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$  bei  $45^\circ\text{C}$  implizierte einen Inversionsprozeß des Schwefelsatoms mit einem freien Elektronenpaar. Gleiche Untersuchungen bei Raumtemperatur an den dargestellten Verbindungen  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SePh})(\text{CO})_8$  und  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-TePh})(\text{CO})_8$  zeigten bei  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-TePh})(\text{CO})_8$  gleichfalls einen solchen Inversionsprozeß.

Nachdem die Synthese der hydridochalkogenidoverbrückten Zweikernkomplexe ausgearbeitet war sollte das Reaktionsverhalten der Verbindungen gegenüber der Substitution von a) CO-Liganden und b)  $\mu\text{-H}$ -Liganden untersucht werden. Dafür wurde als Stammverbindung  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$  wegen der guten Handhabbarkeit ausgewählt. Die Substitution wurde zuerst mit  $\text{PPh}_3$ - und  $\text{NCMe}$ -Liganden durchgeführt. Die spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen zeigte im IR-Spektrum keine Besonderheit, doch die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ergaben, daß im monosubstituierten Produkt  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-NCMe})$  ein Inversionsprozeß für das Schwefelatom mit einem freien Elektronenpaar stattfand. Beim Produkt  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-PPh}_3)$  konnte dies nicht beobachtet werden, was auf eine intramolekulare sterische Hinderung, die durch dem  $\text{PPh}_3$ -Liganden verursacht wurde, deutet. Dies konnte anhand der Röntgenstrukturen von  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-NCMe})$  und  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-PPh}_3)$  gedeutet werden. Prinzipiell ergab sich, daß durch Substitution der Verbindung  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$  die Inversionsbarriere herabgesetzt wird, was den Vorteil hatte, daß weitere Untersuchungen im Bezug auf die Inversion des freien Elektronenpaares am Schwefel bei Raumtemperatur mit Hilfe der NMR-Spektroskopie durchgeführt werden konnten. Um das dynamische Verhalten näher zu untersuchen wurden weitere monosubstituierte Derivate von  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$  synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert. Dabei tritt nur axiale Substitution in  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  auf. Qualitative Untersuchungen zum betrachteten Inversionsprozeß beinhalten die Variation des Lösungsmittels, des organischen Restes am Schwefel und die Variation der Liganden L. Im Einzelnen bevorzugten koordinierende Lösungsmittel das anti-Isomer (bezog den Naphthylrest), während das syn-Isomer bei nicht koordinierendem Lösungsmittel in Lösung dominierte. Die modifizierten Schwefelbrücken zeigten, daß bei elektronenziehenden Resten,

wie in der Verbindung  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_7(\text{ax-NCMe})$  das anti-Isomer bevorzugt wurde, wohingegen bei elektronenschiebenden Resten am Schwefel ( $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Ph})(\text{CO})_7(\text{ax-NCMe})$ ) die syn-Stellung überwog. Bei den monosubstituierten Derivaten wurde nur eine Inversion beobachtet wenn es keine sterische Hinderung zwischen dem organischen Rest am Schwefel und den benachbarten Liganden gab. Durch geschickte Auswahl der Liganden konnte ein Bereich für den Grenzkegelwinkel  $\theta$  gefunden werden, der gerade noch einen Inversionsprozeß zuläßt. Er liegt zwischen  $101^\circ$  in Verbindung  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNaph})(\text{CO})_7(\text{ax-PH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})$ , welcher noch invertiert, und  $107^\circ$  in Verbindung  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNaph})(\text{CO})_7(\text{ax-P(OMe)}_3)$  ohne Inversionsprozeß. Zur Gewinnung quantitativer Daten für den Inversionsprozeß wurde für die Verbindung  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNaph})(\text{CO})_7(\text{ax-NCMe})$  bei vier verschiedenen Temperaturen jeweils ein  $^1\text{H}$ -2D-NMR-Spektrum (EXSY-Experiment) aufgenommen. Durch Auftragung der  $\ln(k_{\text{im}}/T)$ -Werte gegen  $1/T$ -Werte wurden folgende thermodynamische Daten des Übergangskomplexes erhalten:  $T = 298,4 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ ;  $\Delta G^\ddagger = 68,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 0,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\ddagger = 49,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 4,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -65,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \pm 21,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  und  $E_a = 51,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 4,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Bei der zweifachen Ligandensubstitution in  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_8$  konnten nur diaxial substituierte Produkte erhalten werden. Diese Produkte entstanden in Ausbeuten von 70% bis 95% und wurden durch spektroskopische Daten mit den Methoden IR,  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{31}\text{P}$ -NMR charakterisiert. Für die Clusterkomplexe  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{ax-NCMe})_2$ ,  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{ax-py})_2$  und  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{ax-DPPE})_2$  wurde die jeweilige Molekülstruktur durch Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig geklärt. Sie erlaubte dann die Zuordnung der charakteristischen  $\nu_{\text{CO}}$ -IR-Bandenlagenmuster. Die trans-Stellung der beiden Liganden lag in den Verbindungen  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{ax-NCMe})_2$  und  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{ax-py})_2$  vor, wohingegen bei den Verbindungen  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{ax-PPh}_3)_2$ ,  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{ax-DPPM})_2$  und  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{ax-DPPE})_2$  cis-Stellung beobachtet wurde. Eine Substitution in äquatorialer Position oder von mehr als zwei Liganden konnte in keinem Fall beobachtet werden.

Nachdem das Substitutionsverhalten der CO-Liganden geklärt war, wurde die Reaktivität des  $\mu\text{-H}$ -Liganden untersucht. Dafür wurde die Verbindung  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$  deprotoniert und das erhaltene Salz mit  $\text{ClMPPh}_3$  ( $M = \text{Cu, Ag und Au}$ ) versetzt. Dabei konnten die triangularen Clusterkomplexe  $\text{Re}_2(\mu\text{-CuPPh}_3)(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$ ,  $\text{Re}_2(\mu\text{-AgPPh}_3)(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$  und  $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$  in Ausbeuten von 40% bis 100% dargestellt und spektroskopisch (IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{31}\text{P}$ -NMR) identifiziert werden. Die Festkörperstrukturen von  $\text{Re}_2(\mu\text{-AgPPh}_3)(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$  und  $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$  konnten durch

Röntgenstrukturanalysen geklärt werden. Der  $\mu$ -H-Ligand in den hydridosulfidoverbrückten Rheniumclustern  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$  zeigt ganz allgemein eine ähnliche Acidität wie in den bekannten hydridophosphidoverbrückten Rheniumclustern  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8$ .

Das Produkt  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$  besitzt eine SH-Funktion und sollte ähnlich einem Thiol reagieren. Um diese Analogie zu untersuchen wurde eine für Thiole charakteristische Reaktion (oxidative Kupplung) durchgeführt. Das erhaltene Produkt  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8]_2(\mu_4\text{-S}_2)$  war tatsächlich das angestrebte Kupplungsprodukt mit S-S-Bindung. Da die Verbindung  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$  wie ein Thiol reagierte lag es nahe, sie als Synthesebaustein für den Clusteraufbau zu nutzen. Bei der Reaktion von reaktiven Metallcarbonylen mit  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$  konnten so gezielt die seltenen spirocyclischen Verbindungen  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8]_2(\mu_4\text{-S})$ ,  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]$ ,  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})]_2(\text{Co}(\text{CO})_6)$  und  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})]_2(\text{Fe}(\text{CO})_6)$  in Ausbeuten von 60% bis 80% hergestellt werden. Die Verbindungen wurden spektroskopisch identifiziert und die Molekülstruktur der Verbindungen  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8]_2(\mu_4\text{-S})$ ,  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]$  und  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})]_2(\text{Fe}(\text{CO})_6)$  konnten durch Einkristallröntgenstrukturanalysen geklärt werden. Bei der Reaktion von  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$  mit  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$  konnte die Zwischenstufe  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}]$  isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden. Damit konnte der folgende mechanistische Verlauf der Reaktion geklärt werden: Zunächst wird der Acetonitrilligand der Verbindung  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$  durch das Thiol  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$  substituiert, bevor sich im nächsten Schritt eine  $\mu$ -H-Brücke zwischen zwei Os-Atomen ausbildet. Durch CO-Eliminierung kommt es zur Bildung von  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]$ .

In Zukunft sollen die gewonnenen Ergebnisse auf Selenole und Tellurole weiter ausgedehnt werden. Nach Synthese der Verbindungen  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-EH})(\text{CO})_8$  (E = Se und Te) sollen diese analog zu  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$  zu spirocyclischen Verbindungen umgesetzt werden. Die so erhaltenen Produkte sollen über ihre  $\mu$ -H-Funktionalität zu langen Spirocyclenketten mit variierendem Spiroatom und di- bzw. tri-Metallbausteinen ausgebaut werden. Ein Grund, um diese spirocyclischen Systeme zu synthetisieren ist die Suche nach interessanten optischen und elektronischen Eigenschaften. So ist beispielsweise die kurze Kette in  $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})]_2(\text{Fe}(\text{CO})_6)$  helical chiral. Vielleicht gelingt eine Racematspaltung und die Messung der chiroptischen Eigenschaften, die sich aufgrund der für solche Moleküle ungewöhnlichen Chiralität deutlich von den Eigenschaften anderer chiraler Metallorganyle unterscheiden sollten.

Da diese spirocyclischen Verbindungen außer den Metallen und Chalkogenen nur noch als Liganden H-Atom und CO enthalten eignen sie sich möglicherweise für MOCVD-Anwendungen. Insbesondere deshalb, weil in den Verbindungen ein klar definiertes Verhältnis Metall / Chalkogen vorliegt.

**5 Literaturliste:**

- [1] W. A. Herrmann, *Chemie in unserer Zeit*, 1988, **22**, 113.
- [2] G. W. Parshall, *Organometallics*, 1987, **6**, 687.
- [3] P. W. Jolly, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, 1978, 16, 587.
- [4] L. Mond, C. Langer, F. Quinke, *J. Chem. Soc.*, 1890, 749.
- [5] H. Behrens, *J. Organometal. Chem.*, 1975, **94**, 139.
- [6] E. O. Fischer, *Chem. Ber.*, 1979, **112**, XXI.
- [7] W. Hieber, *Advan. Organometal. Chem.*, 1970, **8**, 1.
- [8] W. Hieber, F. Leutert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1931, **64**, 2832.
- [9] W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1932, **204**, 145.
- [10] C. A. Tolman, R. J. McKinney, W. C. Seidel, J. D. Druliner, W. R. Stevens, *Adv. Catal.*, 1985, **33**, 1.
- [11] E. F. Lutz, *J. Chem. Educ.*, 1986, **63**, 202.
- [12] R. L. Pruett, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1977, **295**, 239.
- [13] J. F. Roth, J. F. Craddock, A. Hershman, F. E. Paulik, *Chem. Tech.*, 1971, **1**, 600.
- [14] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.*, 1983, **16**, 106.
- [15] A. Simon, *Chemie in unserer Zeit*, 1976, **10**, 1.
- [16] H. Vahrenkamp, *Chemie in unserer Zeit*, 1974, **8**, 112.
- [17] H. Vahrenkamp, *Angew. Chemie*, 1978, **90**, 403.
- [18] R. H. Holm et. al., *Endeavor*, 1975, **34**, 38.
- [19] *Chemie unserer Zeit*, 1977, **11**, 95f.
- [20] G. Huttner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 1979, **27**, 261.
- [21] M. Brack, *Spektrum der Wissenschaften*, 1998, 32.
- [22] H. Vahrenkamp, *Angew. Chemie*, 1975, **87**, 363.
- [23] H. Vahrenkamp, V. A. Uchtman, L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3272.
- [24] C. Kowala, J. M. Swan, *Aust. J. Chem.*, 1966, **19**, 547.
- [25] J. Chatt, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 1243.
- [26] J. J. Mayerle, R. B. Frankel, R. H. Holm, J. A. Ibers, W. D. Phillips, J. F. Weiher, *Proc. Nat. Sci. U. S.*, 1973, **70**, 2499.
- [27] E. Klumpp, L. Marko, G. Bor, *Chem. Ber.*, 1964, **97**, 926.
- [28] W. Hieber, O. Geisenberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1950, **262**, 15.
- [29] B. A. Avervill, T. Herskovitz, R. H. Holm, J. A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 3523.

- [30] B. Spivack, Z. Dori, Chem. Commun., 1970, 1716.
- [31] A. Kay, P. C. H. Mitchell, J. Chem. Soc. A, 1970, 2421.
- [32] L. Marko, G. Bor, G. Almasy, Chem. Ber., 1961, **94**, 847.
- [33] L. Marko, G. Bor, E. Klumpp, Chem. Ind. London, 1961, 1491.
- [34] L. Marko, G. Bor, E. Klumpp, B. Marko, G. Almasy, Chem. Ber., 1963, **96**, 955.
- [35] H. Vahrenkamp, V. A. Uchtman, L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc., 1968, **90**, 3272.
- [36] R. S. Gall, C. T. W. Chu, L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, 4019.
- [37] R. A. Schunn, C. J. Fritch, C. T. Prewitt, Inorg. Chem., 1966, **5**, 892.
- [38] V. A. Uchtman, L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, 3756.
- [39] S. A. Khattab, L. Marko, G. Bor, B. Marko, J. Organometal. Chem., 1964, **1**, 373.
- [40] W. Beck, W. Danzer, G. Thiel, Angew. Chem., 1973, **85**, 625; Angew. Chem. Internat. Edit., 1973, 12, 582.
- [41] D. L. Stevenson, L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 3721.
- [42] R. B. King, Inorg. Chem. 1961, **2**, 326.
- [43] J. Grobe, F. Kober, Z. Naturforsch. 24b, 1969, 1346.
- [44] E. Klumpp, G. Bor, L. Marko, Chem. Ber., 1967, **100**, 1451.
- [45] R. J. Haines, J. A. de Beer, R. Greatrex, J. Organometal. Chem., 1973, **55**, C 30.
- [46] J. M. Coleman, A. Wojcicki, P. J. Pollick, L. F. Dahl, Inorg. Chem., 1967, **6**, 1236.
- [47] M. C. Baird, G. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc. A, 1967, 865.
- [48] S. Orsuka, A. Nakamura, T. Yoshido, Inorg. Chem., 1968, **7**, 261; Liebigs Ann. Chem., 1968, **719**, 54.
- [49] E. W. Abel, B. C. Cross, Organomet. Chem. Rev., 1967, **2**, 545.
- [50] E. W. Abel, B. C. Cross, J. Chem. Soc. A, 1966, 1141.
- [51] W. Ehrl, H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 1970, **103**, 3563.
- [52] P. J. Vergamini, H. Vahrenkamp, L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 6326.
- [53] P. J. Vergamini, H. Vahrenkamp, L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc., 1971, **93**, 6327.
- [54] H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 1970, **103**, 3580.
- [55] A. G. Osborne, F. G. A. Stone, Chem. Commu., 1965, **15**, 361.
- [56] A. G. Osborne, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. (A), 1966, 1143.
- [57] D. R. Gard, T. L. Brown, J. Am. Soc., 1982, **104**, 6340.
- [58] L. J. Lyons, M. H. Tegen, K. J. Haller, D. H. Evans, P. T. Treichel, Organometallics, 1988, **7**, 357.
- [59] B. F. G. Johnson, P. J. Pollick, I. G. Williams, A. Wojcicki, Inorg. Chem., 1968, **7**, No. 4, 833.

- [60] P. Jaitner, J. Organometallics Chem., 1982, **231**, 225.
- [61] Jaitner, J. Organometallics Chem., 1981, **210**, 353.
- [62] H. Hieber, L. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem., 1965, **285**, 205.
- [63] R. B. King, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., 1961, **83**, 3600.
- [64] A. A. Pasynskii, I. L. Eremenko, S. E. Nefedov, B. Orasakhatov, A. A. Zharkikh, O. G. Ellert, V. M. Novotortsev, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, J. Organometallic Chem., 1993, **444**, 101.
- [65] E. Horn, M. R. Snow, Aust. J. Chem., 1981, **34**, 737.
- [66] V. Küllmer, H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 1976, **109**, 1569.
- [67] V. Küllmer, H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 1977, **110**, 3799.
- [68] H. Vahrenkamp, Angewandte Chemie, 1975, **87**, 363.
- [69] E. Röttinger, V. Küllmer, H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 1977, **110**, 1216.
- [70] V. Küllmer, H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 1977, **110**, 3810.
- [71] V. Küllmer, H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 1976, **110**, 228.
- [72] W. Ehrl, H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 1972, **105**, 1471.
- [73] T. Beringhelli, G. D' Alfonso, G. Ciani, M. Moret, A. Sironi, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1993, 1101.
- [74] R. D. Adams, L. Chen, W. Wu, Organometallics, 1993, **12**, 4962.
- [75] H.-J. Haupt, P. Balsaa, U. Flörke, Z. Anorg. Allg. Chem., 1987, **548**, 151.
- [76] H.-J. Haupt, O. Krampe, U. Flörke, Z. Anorg. Allg. Chem., 1996, **622**, 807.
- [77] J. Grobe, W. Mohr, J. Fluorine. Chem., 1976, **8**, 145.
- [78] R. D. Adams, J. D. Kuhns, Polyhedron, 1988, **7**, 2543.
- [79] G. Ciani, G. D' Alfonso, P. Romiti, A. Sironi, M. Freni, Inorg. Chem., 1983, **22**, 3115.
- [80] P. O. Nubel, S. R. Wilson, T. L. Brown, Organometallics, 1983, **2**, 515.
- [81] D. R. Gard, T. L. Brown, Organometallics, 1982, **1**, 1143.
- [82] S. Top, M. Gunn, G. Jaoen, J. Vaissermann, J.-L. Daran, J. R. Thomback, Organometallics, 1991, **441**, C22.
- [83] P. O. Nubel, T. L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 1984, **106**, 644.
- [84] C. G. Kreiter, K.-H. Franzreb, W. S. Sheldrick, J. Organomet. Chem., 1984, **270**, 71.
- [85] H.-J. Haupt, U. Flörke, G. Disse, C. Heinekamp, Chem. Ber., 1991, **129**, 2191.
- [86] H.-J. Haupt, U. Flörke, Z. Kristallogr., 1992, **201**, 295.
- [87] H.-J. Haupt, A. Merla, U. Flörke, Z. Anorg. Allg. Chem., 1994, **620**, 999.
- [88] H.-J. Haupt, H. G. Beckers, U. Flörke, Angew. Chem., 1995, **107**, 1464.
- [89] H.-J. Haupt, M. Schwefer, H. Egold, U. Flörke, Inorg. Chem., 1997, **36**, 184.



- [90] H. Egold, M. Schraa, U. Flörke, J. Organometallics, 1999, **582**, 345.
- [91] R. Wittberger, Dissertation, Universität Paderborn, 1997.
- [92] Xiao Zhang, Conor A. Dullaghan, Gene B. Carpenter, Dwight A. Sweigart, Qingjin Meng, Chem. Commun., 1998, 93.
- [93] A. M. Stoltenberg, E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 1983, **105**, 822.
- [94] B. A. Narayanan, C. Amatom, J. K. Kochi, Organometallics, 1986, **5**, 926.
- [95] P. M. Treichel, J. H. Morris, A. Stone, J. Chem. Soc., 1963, 720.
- [96] S. Onaka, Y. Katukawa, J. Coord. Chem., 1996, **39**, 135.
- [97] W. Harrison, W. C. Marsh, J. Trotter, J. C. S. Dalton, 1972, 1009.
- [98] M. Laing, P. M. Kiernan, W. P. Griffith, J. C. S. Chem. Comm., 1977, 221.
- [99] M. Reyes-Lezama, R. A. Toscano, N. Zuniga-villarreal, J. Organometallic Chemistry, 1996, **517**, 19.
- [100] G. W. Harris, J. C. A. Boegens, V. J. Coville, Organometallics, 1985, **4**, 914.
- [101] R. B. King, M. B. Bissett, Inorg. Chemistry, 1965, **11**, 1663.
- [102] J. Powell, J. C. Brewer, G. Gulia, J. F. Sawyer, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1992, 2503.
- [103] H. Egold, D. Schwarze, U. Flörke, unveröffentliche Ergebnisse.
- [104] Römpps Chemie Lexikon, achte Auflage, 1979.
- [105] L. Beyer, Grundkurs Anorganische Chemie, Deutscher Verlag der Wissenschaft, 7. Auflage.
- [106] D. L. J. Clive, G. J. Chiltatu, V. Farina, W. A. Kiel, S. M. Menchen, C. G. Russell, A. Singh, C. K. Wang, J. Am. Chem. Soc., 1989, **102**, 4438.
- [107] D. Schwarze, Diplomarbeit, Paderborn, 1997.
- [108] E. W. Abel, S. K. Bhargava, K. G. Orrell, Prog. Inorg. Chem., 1984, **32**, 1.
- [109] A. Rauk, L. C. Allen, K. Mislow, Angewandte Chemie, 1970, **12**, 453.
- [110] C. A. Tolman, Chem. Rev., 1977, **77**, 313.
- [111] L. R. Snyder, M. Dekker, Principles of Adsorption Chromatography.
- [112] C. L. Perrin, T. J. Dwyer, Chem. Rev., 1990, **90**, 935.
- [113] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, J. Chem. Phys., 1979, **71**, 4546.
- [114] M. F. Brown, B. R. Cook, T. E. Sloan, Inorg. Chem., 1978, **17**, 1563.
- [115] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, Experimenta, 1956, **12**, 81.
- [116] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, Angew. Chem., 1966, 413.
- [117] H.-J. Haupt, C. Heinekamp, U. Flörke, Inorg. Chem., 1990, **29**, 2955.
- [118] C. Heinekamp, Dissertation, Paderborn, 1990.

- [119] U. Flörke, H.-J. Haupt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [120] H.-J. Haupt, M. Schwefer, U. Flörke, Z. Anorg. Allg. Chem., 1995, **621**, 1098.
- [121] Drabowicz, Mikolajczyk, Synthesis, 1980, 32.
- [122] Liu, Tong, Synthesis, 1978, 669.
- [123] K.-C. Huang, Y.-C. Tsai, G.-H. Lee, S.-M. Peng, M. Shieh, Inorg. Chem., 1997, **36**, 4421.
- [124] A. M. Z. Slawin, M. B. Smith, J. D. Woollins, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1997, 1877.
- [125] W.-Y. Yeh, C. Stern, D. F. Shriver, Inorg. Chem., 1996, **35**, 7857.
- [126] R. D. Adams, X. Qu, W. Wu, Organometallics, 1994, **13**, 1272.
- [127] G. Gervasio, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, D. Braga, S. F. A. Kettle, J. Crystallogr. Spectrosc. Res., **23**, 255.
- [128] U. Bodensieck, H. Stoeckli-Evans, G. Suess-Fink, J. Organomet. Chem., 1992, **433**, 149.
- [129] R. D. Adams, J. E. Babin, J. G. Wang, Polyhedron, 1989, **8**, 2351.
- [130] E. Lindner, G. A. Weiss, W. Hiller, R. Fawzi, J. Organomet. Chem., 1986, **312**, 365.
- [131] B. R. Cockerton, A. J. Deeming, Polyhedron, 1994, **13**, 1945.
- [132] B. R. Cockerton, A. J. Deeming, M. Karim, K. I. Hardcastle, J. Chem. Soc. Dalton trans., 1991, 431.
- [133] A. J. Deeming, M. Karim, N. I. Powell, K. I. Hardcastle, Polyhedron, 1990, **9**, 623.
- [134] K. I. Hardcastle, B. R. Cockerton, A. J. Deeming, M. Karim, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1992, 1607.
- [135] S.-M. Lee, K.-K. Cheung, Q.-T. Wong, J. Organomet. Chem., 1995, **503**, C19.
- [136] R. D. Adams, Z. Dawoodi, D. F. Foust, B. E. Segmüller, J. Am. Chem. Soc., 1983, **105**, 831.
- [137] R. D. Adams, J.-G. Wang, Polyhedron, 1989, **8**, 1437.
- [138] J. A. De Beer, R. J. Haines, J. Organometallic Chemistry, 1970, **24**, 757.
- [139] S.-M. Lee, K. K. Cheung, W.-T. Wong, J. Cluster Sci., 1996, **3**, 435.
- [140] A. L. Van Geey, Analytical Chemistry, 1970, Vol. **42**, No. 6, 679
- [141] K. Kiriakidou, M. R. Plutino, M. Monari, M. Johansson, L. I. Elding, E. Valls, R. Gobetto, S. Aime, E. Nordlander, Chem. Comm., 1998, 2721.
- [142] H. Günther, NMR-Spektroskopie, 1973, 66.
- [143] H. Friebolin, VCH-Verlag, 1992.
- [144] G. Brauer, Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, F. Enke Verlag, 3rd. Edn., 1981, vol. **3**, 2019.

- [145] F. Cariati, L. Naldini, Gazz. Chim. Ital., 1965, **95**, 201.
- [146] F. Cariati, L. Naldini, Gazz. Chim. Ital., 1965, **95**, 3.
- [147] B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. A. Pippard, J. Chem. Soc. Dalton, 1981, 407.
- [148] E. Magnusson, Phosphorus Sulfur, 1986, **28**, 379.
- [149] H. Saltzman, J. G. Sharefkin, Organic Syntheses, 1960, **43**, 658.
- [150] Organikum, Autorenkollektiv, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin 1990.

**6 Dargestellte Verbindungen, Abkürzungen und Symbole:**

- |   |   |
|---|---|
| <b>1</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8$  | <b>26</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-P}(\text{O}i\text{-Pr})_3)$       |
| <b>1a</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-SNph})_2(\text{CO})_8$   | <b>27</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-PPh}_3)$                          |
| <b>1b</b> $[\text{Re}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-SNph})]_4$   | <b>28</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-py})$                             |
| <b>2</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_8$   | <b>29</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_7(\text{ax-PPh}_3)$                           |
| <b>2a</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{CO})_8$  | <b>30</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_7(\text{ax-NCMe})$                            |
| <b>2b</b> $[\text{Re}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-SPh})]_4$  | <b>31</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}(n\text{-Bu}))(\text{CO})_7(\text{ax-NCMe})$                 |
| <b>3</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SCy})(\text{CO})_8$   | <b>32</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}(n\text{-Bu}))(\text{CO})_7(\text{ax-P}(\text{OMe})_3)$      |
| <b>3a</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-SCy})_2(\text{CO})_8$  | <b>33</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_7(\text{ax-NCMe})$                 |
| <b>3b</b> $[\text{Re}(\text{CO})_3(\mu_3\text{-SCy})]_4$  | <b>34</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-P}(\text{Ph})_2\text{Men})$       |
| <b>4</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$  | <b>35</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{ax-NCMe})_2$                         |
| <b>5</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}(n\text{-Bu}))(\text{CO})_8$  | <b>36</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{ax-py})_2$                           |
| <b>6</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_2\text{H}_4\text{COOH})(\text{CO})_8$                             | <b>37</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{ax-PPh}_3)_2$                        |
| <b>7</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_{27}\text{H}_{45})(\text{CO})_8$                                  | <b>38</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{ax-DPPM})_2$                         |
| <b>8a</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}(\alpha\text{-D-C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_8))(\text{CO})_8$     | <b>39</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_6(\text{ax-DPPE})_2$                         |
| <b>8b</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}(\beta\text{-D-C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_9))(\text{CO})_8$      | <b>40</b> $[\text{Re}_2(\mu\text{-CuPPh}_3)(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8]$                                   |
| <b>9</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}))(\text{CO})_8$                     | <b>41</b> $[\text{Re}_2(\mu\text{-AgPPh}_3)(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8]$                                   |
| <b>10</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{CO})_8$                                       | <b>42</b> $[\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8]$                                   |
| <b>11</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SePh})(\text{CO})_8$   | <b>43</b> $[\text{PPh}_4][\text{Re}_2(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_8]$   |
| <b>12</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-TePh})(\text{CO})_8$   | <b>44</b> $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8]_2(\mu_4\text{-S}_2)$                                      |
| <b>13</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-TePh})_2(\text{CO})_8$   | <b>45</b> $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8]_2(\mu_4\text{-S})$  |
| <b>14</b> $[\text{Re}(\mu_4\text{-S}(\text{Re}(\text{CO})_5))(\text{CO})_3]_4$                                      | <b>46</b> $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_3\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}]$ |
| <b>15</b> $\text{Re}_3(\mu_4\text{-S}(\text{Re}(\text{CO})_5))(\mu\text{-SH})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_9$          | <b>47</b> $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]$ |
| <b>16</b> $[\text{Re}(\text{CO})_3]_4(\mu_3\text{-SNph})_2(\mu_3\text{-SPh})_2$                                     | <b>48</b> $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})]_2(\text{Co}_2(\text{CO})_6)$              |
| <b>17</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-NCMe})$                                 | <b>49</b> $[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})]_2(\text{Fe}_2(\text{CO})_6)$              |
| <b>18</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-NCCMe}_3)$                              |   |
| <b>19</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-NCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})$ |   |
| <b>20</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-PH}_3)$                                 |   |
| <b>21</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-PH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})$   |   |
| <b>22</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-OPPh}_3)$                               |   |
| <b>23</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-SPPH}_3)$                               |   |
| <b>24</b> $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-PMMe}_3)$                               |   |

**25**  $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SNph})(\text{CO})_7(\text{ax-P(OMe)}_3)$ 

äq	äquatorial
ax	axial
p	para
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en(1,5-5)
THF	Tetrahydrofuran
Nph	Naphthyl
Ph	Phenyl
Cy	Cyclohexyl
Py	Pyridin
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
Me	Methyl
NCMe	Acetonitril
$\text{HSC}_2\text{H}_4\text{COOH}$	3-Mercaptopropionsäure
$\text{HSC}_{27}\text{H}_{45}$	Thiocholesterol
$\text{HSC}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_9$	1-Thio- $\beta$ -D-glucosetetraacetat
Men	Menthyl

**IR-Spektroskopie:**

vw	sehr schwach	w	schwach
m	mittel	s	stark
vs	sehr stark	br	breit
sh	Schulter	v	Valenzschwingung

**NMR-Spektroskopie:**

$\delta$	chemische Verschiebung	J	Kopplungskonstante
s	Singulett	d	Dublett
t	Triplett	dd	Doppeldublett