

Zur Synthese heteronuklearer, chalcogenzentrierter, spirocyclischer Übergangsmetallcarbonylkomplexe

im Fachbereich Chemie und Chemietechnik
der Universität Paderborn genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

von Diplom-Chemikerin

Stefanie Klose

Paderborn 2002

meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Fach für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Paderborn im Zeitraum von Mai 2000 bis September 2002 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-J. Haupt angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.-J. Haupt für seine freundliche Unterstützung in jeder Hinsicht. Er gewährte der vorliegenden Dissertation den gebotenen Freiraum und gab ihr durch sein großes Interesse und seine stete Diskussionsbereitschaft die nötigen Impulse.

Herrn Prof. Dr. H. Marsmann danke ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferates und die fachliche Beratung in allen Fragestellungen bezüglich der NMR-Spektroskopie.

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

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. H. Egold für die interessante Themenstellung, seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft und die daraus resultierenden Denkanstöße.

Ferner gilt mein Dank allen technischen und wissenschaftlichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, die durch ihre Hilfsbereitschaft sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

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

Eingereicht am: 18.09.2002

Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse	5
2.1	Synthese von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-EH})(\text{CO})_8$ (E = Se 2 , Te 3) und Folge-Reaktion mit Luftsauerstoff	5
2.2	Aufbau selenzentrierter Spirocyclen durch $\mu\text{-SeH}$ -oxidative Addition in Gegenwart reaktiver Metallcarbonylkomplexe	13
2.3	Oxidative Addition von $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ (R = org. Rest) an $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ und $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$	20
2.4	Aufbau von Spirocyclen durch Addition von Metallnukleophilen an die elektrophilen Dieisenkomplexe $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ (E = S, Se, Te)	31
2.4.1	Zum Kenntnisstand	31
2.4.2	Umsetzung von $\text{NEt}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ (E = S, Se, Te) und Abfangen der anionischen Intermediate mit MeI	35
2.4.3	Umsetzung von $\text{NEt}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ (E = S, Se, Te) und Abfangen der anionischen Zwischenstufe mit CF_3COOH	46
2.4.4	Reaktion der anionischen Zwischenstufe $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S})(\text{CO})_6]^-$ 14 mit <i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid	65
2.4.5	Aufbau von doppelspirocyclischen Komplexen ausgehend von den monospirocyclischen Verbindungen $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ (R = Me 10 , Ph 11)	69

3	Experimenteller Teil	87
3.1	Analysen- und Meßmethoden	87
3.2	Chemikalien und Reaktionsapparaturen.....	88
3.3	Umsetzung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_8$ mit NaEH (E = Se, Te) und anschließende oxidative Kupplung bzw. Addition.....	89
3.3.1	Synthese von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_8$ 2 und [$(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2$] $(\mu_4\text{-Se}_2)$ 4	89
3.3.2	Synthese von [$(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2$] $(\mu_4\text{-Te}_2)$ 5	90
3.3.3	Darstellung von $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-Se})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ 6	91
3.3.4	Synthese von $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-Se})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ 7	92
3.4	Oxidative Addition von $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ (R = org. Rest) an $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ und $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$	92
3.4.1	Darstellung von $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ (R = Me 10 , Ph 11)	92
3.4.2	Darstellung von $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ (R = Me 8 , Ph 9)	94
3.4.3	Synthese von $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$ 12	95
3.4.4	Darstellung von $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$ 13	96
3.5	Deprotonierung der $\mu\text{-H}$ -funktionalisierten Spirocyclen 8-11 und Isolierung der Anionen.....	97
3.5.1	Synthese von $\text{NPP}[(\text{CO})_{10}\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{SMe})(\text{CO})_6]$ 30 , $\text{NPP}[(\text{CO})_{10}\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{SPh})(\text{CO})_6]$ 31 , $\text{NPP}[(\text{CO})_8\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6]$ 32 und $\text{NPP}[(\text{CO})_8\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6]$ 33	97
3.6	Umsetzung der spirocyclischen Anionen 30 und 32 mit ClAuPPh_3 (Metathese)	99
3.6.1	Synthese von $(\text{CO})_8(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ 25 bzw. $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ 26	99
3.7	Nukleophiler Angriff von $[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]^-$ auf $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ (E = S, Se, Te).....	100

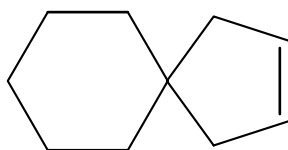
3.7.1	Darstellung von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\mu\text{-EMe})(\text{CO})_6$ (E = S 15 , Se 16 , Te 17)	100
3.7.2	Synthese von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2))(\text{CO})_6$ 34	103
3.7.3	Synthese von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_6$ 18	104
3.7.4	Darstellung von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\text{CO})_6](\mu_4\text{-E}_2)$ (E = S 20 , Se 22 , Te 24)	105
3.7.5	Synthese von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}$ 19	106
3.8	Nukleophiler Angriff der schwefelzentrierten, spirocyclischen Anionen 30 und 32 auf $\text{Fe}_2(\mu\text{-Se}_2)(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Fe}_2(\mu\text{-Te}_2)(\text{CO})_6$	108
3.8.1	Synthese von $(\text{CO})_6(\mu\text{-SeMe})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ 27 , $(\text{CO})_6(\mu\text{-SeMe})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6$ 28 und $(\text{CO})_6(\mu\text{-TeMe})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6$ 29	108
4	Zusammenfassung	111
	Literaturverzeichnis	115
A	Liste der Verbindungen	121
B	Abkürzungen und Symbole	123

Kapitel 1

Einleitung und Zielsetzung

Bei einem spirocyclischen Molekül handelt es sich im ursprünglichen Sinne um eine Verbindung, in der ein Kohlenstoffatom, das sogenannte Spiroatom, als Brückenkopffatom zwei Ringen gemeinsam angehört. Die Bezeichnung „Spirane“ für diese Art von Molekülen wurde 1900 von Baeyer geprägt [1]. Ein Beispiel zur Veranschaulichung zeigt die folgende Abbildung.

Abbildung: Spiro[4.5]dec-2-en



Die zweidimensionale Darstellung des Formelbildes lässt die besondere Stereochemie der Spiroverbindung nicht erkennen. Prinzipiell stehen die Ringe wegen der sp^3 -Hybridisierung des zentralen Spiroatoms senkrecht aufeinander. Der Aufbau solcher Moleküle bedingt zusätzliche Isomeriemöglichkeiten, die sich gegebenenfalls auch im Auftreten optischer Aktivität äußern können [1]. In der Natur treten Spiro-Strukturen z.B. bei Terpenen, Sesquiterpenen, Alkaloiden, Steroiden oder auch Antibiotika auf. Synthetisch sind organische spirocyclische Verbindungen durch eine Vielzahl von Reaktionen zugänglich, z.B. durch intramolekulare

Dehydrohalogenierung und durch radikalische oder säurekatalysierte Cyclisierung [1].

Das Auftreten spirocyclischer Verbindungen ist jedoch nicht auf den Bereich der organischen Chemie beschränkt. So konnten verschiedene Arbeitsgruppen im Jahr 1967 erste spirocyclische Eisencarbonylkomplexe synthetisieren [2-4]. Daran schloß sich die Darstellung einer Vielzahl derartiger Verbindungen, in denen Eisen- und / oder Cobaltatome durch ein Spiroatom miteinander verknüpft sind, an. Als Spiroatom fungierte dabei ein Element der Gruppe 14 (Si [5-6], Ge [6-13], Sn [3-4, 6, 10-11, 14-16], Pb [3, 10, 17]), 15 (P, As [18-20]) oder 16 (S, Se, Te) [s. u.]. Bei dem ersten chalcogenzentrierten spirocyclischen Metallcarbonylkomplex handelt es sich um $(\mu_4\text{-S})[\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6]_2$, der 1967 durch *Dahl* et al. gewonnen wurde. Die Verbindung resultierte in 1% Ausbeute aus der Reaktion von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit MeSCN [2] und konnte röntgenographisch charakterisiert werden. Kurz nach der eher zufälligen Entdeckung dieses Komplexes gelang die Synthese analoger Verbindungen, die jedoch unterschiedliche Reste an den Organosulfidobrücken trugen [21-26]. Da solche spirocyclischen Komplexe meist als Nebenprodukt auftraten, gelang ihre Isolierung lediglich in sehr geringen Ausbeuten.

Die Arbeitsgruppe *Song* et al. verwendete die reaktive Eduktreihe $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ ($\text{E} = \text{S}$ [27], Se [28], Te [29-30]) und $[\text{Fe}_2(\mu\text{-ER})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6]^-$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [31] und ermöglichte auf diesem Wege die gezielte Synthese chalcogenzentrierter spirocyclischer Eisencarbonylkomplexe [31-37, 39, 41-42]. Aus solchen Arbeiten resultierten z.B. Verbindungen wie $(\text{CO})_6(\mu\text{-Se}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ [38], die zwei unterschiedliche Organochalcogenidobrücken aufweist, sowie die entsprechenden Selenkomplexe wie z.B. $(\mu_4\text{-Se})[\text{Fe}_2(\mu\text{-SeMe})(\text{CO})_6]_2$ [40]. Die mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Molekülstrukturen dieser Verbindungen zeigten, daß die Mehrzahl der Komplexe durch Verzerrungen von der idealen spirocyclischen Geometrie abwichen. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der durch die spirocyclische Anordnung erzwungene räumlichen Nähe der Ligandenhüllen der durch das Spiroatom koordinierten Metallatome. Diese räumliche Nähe führt zu sterischen Spannungen, die durch Verzerrung der Molekülgeometrie abgebaut werden. Oft resultieren daraus chirale Strukturen, die auch in Lösung

keiner Racemisierung unterliegen [23]. Vereinzelt gelang sogar die Isolierung enantiomerenreiner Einkristalle aufgrund natürlicher Racematspaltung [32, 34].

Die Darstellung heterometallischer spirocyclischer Komplexe ist im Gegensatz zu den homonuklearen nur selten gelungen. Die wenigen bis heute isolierten Verbindungen sind $[(\text{CO})_6(\mu\text{-Y})\text{Co}_2(\mu_4\text{-Ge})]_2\text{Fe}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_7$ ($\text{Y} = \text{CO}, \text{GeHMe}, \text{GeMe}_2$) [9, 12, 13], $(\text{CO})_8\text{FeW}(\mu_4\text{-P})\text{Fe}_2(\mu\text{-Br})(\text{CO})_6$ [19-20], $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Ru}_2(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_6$ [43], $(\text{CO})_7(\mu, \eta^2\text{-pyS})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Ru}_2(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_6$ (pyS = thiopyridyl) [43-45], $(\text{CO})_8\text{ReRu}(\mu_4\text{-S})\text{Ru}_2(\mu\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CO})_6$ [44-45] und $\text{Fe}_2\text{M}_3(\mu_4\text{-E})(\mu_3\text{-E}')(\text{CO})_{17}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{E}' = \text{Se}, \text{Te}$) [46-48]. Wie in den vorangegangenen Beispielen spiegelt sich auch hier die Dominanz der Metalle der Gruppe 8 und der Spiroatome der Gruppe 16 wieder. Der Synthese der meisten dieser heterometallischen Komplexe liegt jedoch kein eindeutiges Konzept zugrunde. Lediglich Mathur et al. gelang durch die oxidative Addition von $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ an $\text{M}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ die systematische Darstellung der Reihe $\text{Fe}_2\text{M}_3(\mu_4\text{-E})(\mu_3\text{-E}')(\text{CO})_{17}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{E}' = \text{Se}, \text{Te}$) [46-48]. Das dieser Synthese zugrundeliegende Konzept ist jedoch nicht problemlos auf andere Systeme übertragbar.

Die vorliegende Arbeit sollte neue Wege zur gezielten Synthese heteronuklearer, chalcogenzentrierter, spirocyclischer Übergangsmetallcarbonylkomplexe aufzeigen. In Anlehnung an frühere Arbeiten in der Arbeitsgruppe Egold [49] sollte dazu das Konzept der EH-oxidativen ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) Addition von $\mu\text{-EH}$ -verbrückten Komplexen der Gruppe 7 und 8 an reaktive Metallcarbonylverbindungen ausgebaut, optimiert und mit anderen Methoden kombiniert werden. Im Endergebnis wurde der gezielte Aufbau heteronuklearer doppelspirocyclischer Komplexe als Beleg für das Funktionieren der neuen Synthesestrategie angestrebt. Desweiteren sollten diese Studien einen ersten Eindruck davon vermitteln, inwieweit die spirocyclische Verknüpfung heterometallischer Aggregate zu höhermolekularen Komplexen realisierbar erscheint. Solche Verbindungen sind aufgrund der zu erwartenden helical chiralen Molekülstruktur [49] und der damit einhergehenden chiroptischen Eigenschaften von großem Interesse. Die angestrebten kleineren Doppelspirocyclen könnten einen Hinweis darauf geben, ob sterische und elektronische Faktoren die

Synthese größerer Aggregate überhaupt zulassen und mit welchen Problemen bei ihrer zukünftigen Synthese zu rechnen sein wird.

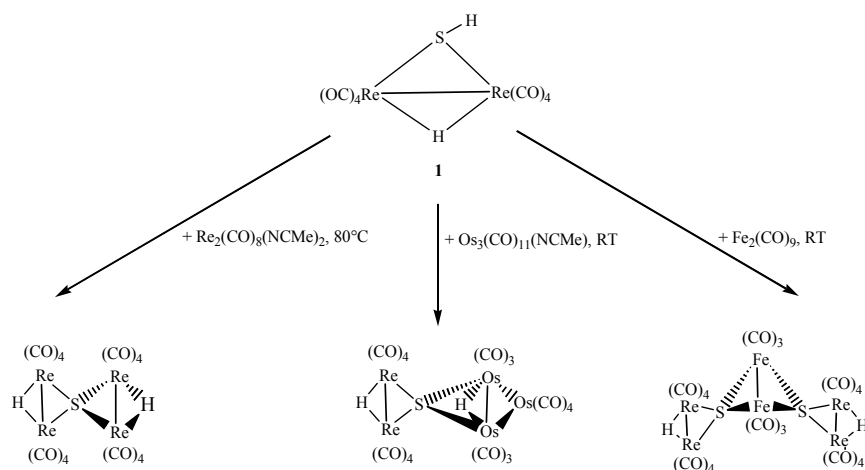
Kapitel 2

Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

2.1 Synthese von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-EH})(\text{CO})_8$ (E = Se 2, Te 3) und Folgereaktion mit Luftsauerstoff

Die bekannte Verbindung $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$ **1** ist durch SH-oxidative Addition an reaktive Metallcarbonyleinheiten in der Lage, schwefelzentrierte Spirocyclenkomplexe zu bilden [49]. Eine Auswahl solcher bekannter Reaktionen wird in der Abbildung 1 skizziert.

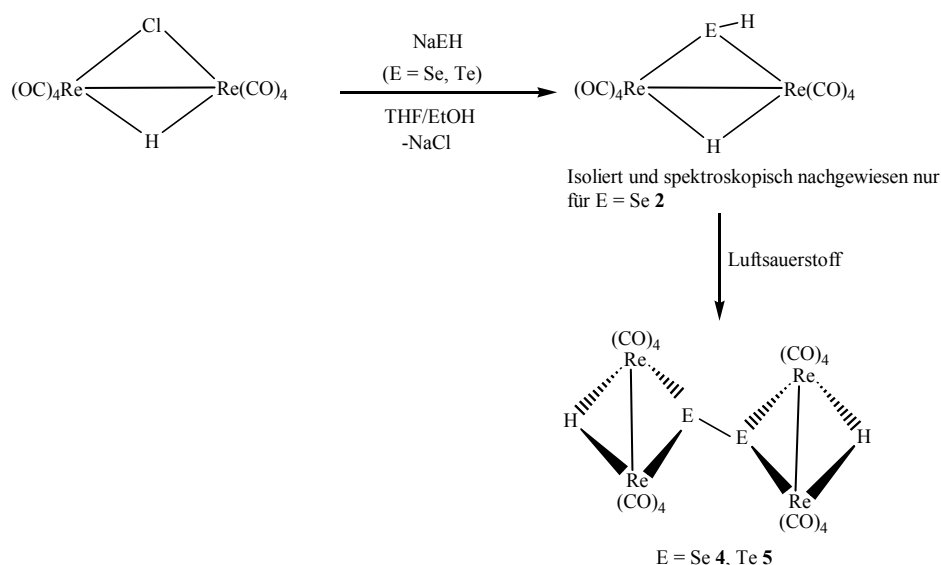
Abbildung 1: Reaktion von **1** mit reaktiven Metallcarbonylkomplexen



Inwieweit und ob überhaupt dieses Reaktionsprinzip auf die schwereren homologen Chalcogene Selen und Tellur zu übertragen war, blieb bisher unbeantwortet. Im Rahmen systematischer Untersuchungen wird in der vorliegenden Arbeit auf diese Frage eine Antwort gesucht. Derartige Zielsetzungen sind mit der allgemeinen Relevanz der Erfassung von chemischen Eigenschaften gruppenhomologer Elemente in der Anorganischen Chemie zu sehen. Die angestrebten Experimente würden im Idealfall eine gezielte Synthese spirocyclischer Metallkomplexe mit beliebigem Chalcogen als Spiroatom ermöglichen.

In Anlehnung an den bisherigen Kenntnisstand waren meine primären Bemühungen darauf gerichtet, die homologen Verbindungen $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-EH})(\text{CO})_8$ ($\text{E} = \text{Se}$ **2**, Te **3**) darzustellen. Da die beschriebene Synthese von **1** jedoch den Einsatz von H_2S - einem Atemgift - beinhaltet und das analoge gasförmige H_2Se bzw. H_2Te als endotherme Verbindungen leicht zerfallen und gleichfalls sehr giftig sind [50], lag es nahe, für die bezeichneten Edukte eine andere Synthesemethodik zu entwickeln. Dazu wurde auf die Erfahrung zurückgegriffen, daß sich in der Regel Halogenidobrücken durch geeignete Chalcogennukleophile substituieren lassen [51]. Für einen solchen Verfahrensweg wurde die literaturbekannte Verbindung $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_8$ [52] ausgewählt und mit den besser handhabbaren Salzen NaSeH [53] bzw. NaTeH [54] umgesetzt. Dadurch konnte die Chloridobrücke gegen eine SeH - bzw. TeH -Brückengruppe ersetzt werden. Letzteres ist im Erfolgsfall der gewünschten Produktgenerierung gleichzusetzen (Abb. 2).

Abbildung 2: Synthese von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-EH})(\text{CO})_8$ (E = Se **2**, Te **3**) und anschließende Reaktion mit Luftsauerstoff



Tatsächlich lieferte die Umsetzung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_8$ mit NaSeH die angestrebte Verbindung $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_8$ **2**. Leider erwies sie sich als sehr oxidationsempfindlich und war deshalb nur in 36%iger Ausbeute zugänglich. Die spektroskopischen Meßergebnisse zeigten erwartungsgemäß eine starke Übereinstimmung mit denen des Schwefelderivates **1**. So wies das IR-Spektrum im ν_{CO} -Schwingungsbereich wie auch im Falle von **1** ein fünfbandiges Absorptionsmuster auf. Allerdings wurden im ^1H -NMR-Spektrum aufgrund der höheren Elektronendichte am Selen die analogen Signale deutlich hochfeldverschoben beobachtet. Einen für derartige hydrogenselenido-verbrückte Systeme charakteristischen Wert [55] lieferte die chemische Verschiebung des am Selen gebundenen Wasserstoffs mit $\delta = -4.00$. Die $^1\text{J}_{\text{SeH}}$ -Kopplung ist im Spektrum nicht zu sehen, was allerdings nicht ungewöhnlich für solche Verbindungen ist. Eine derartige Kopplung konnte bisher in ähnlichen Systemen möglicherweise aufgrund dynamischer Effekte nur sehr selten beobachtet werden und liegt im Bereich von 30 Hz [56].

Schon durch eine Kristallisation von **2** in Gegenwart von Luft ereignete sich nicht unerwartet eine Oxidation. Letztere ergab, analog zu herkömmlichen Selenolen, quantitativ das Diselenid $[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-Se}_2)$ **4**.

Die entsprechende Reaktion von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_8$ mit NaTeH führte direkt zum Ditellurid $[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-Te}_2)$ **5** in der Ausbeute von 24%. Die Zielverbindung **3** war noch stärker oxidationsempfindlich, so daß sie sogar nicht einmal spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Solche Beobachtungen stehen im Einklang mit der bekannten stark anwachsenden Oxidations- und Thermolabilität von SeH- zu TeH-Funktionsgruppen [56]. In der Literatur wurden deshalb bisher auch nur sehr wenige hydrogentellurido-verbrückte Komplexe beschrieben [55, 57]. Beispielfhaft sei $\text{Mn}_2(\mu\text{-TeH})_2(\text{CO})_8$ genannt, welches extrem oxidationsempfindlich ist und sich der Reindarstellung entzieht [58].

Die gemessenen spektroskopischen Daten der Dichalcogenidderivate **4** und **5** stimmten erwartungsgemäß weitgehend überein. Die IR-Spektren im ν_{CO} -Schwingungsbereich waren mit denen von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_8$ **2** vergleichbar. Im ^1H -NMR-Spektrum trat das Resonanzsignal des Metall-Metall-verbrückenden $\mu\text{-H}$ -Liganden von **5** aufgrund der höheren Elektronendichte am Tellur bei $\delta = -15.34$ auf. Das entsprechende Signal von **4** lag bei $\delta = -14.12$. Sowohl das Diselenid **4** als auch das Ditellurid **5** sind relativ schwerlösliche Verbindungen, was in beiden Fällen für das Züchten von Einkristallen vorteilhaft war. Die anschließende Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Einkristalle erlaubte eine vollständige Charakterisierung der Molekülstruktur der Dichalcogenide **4** und **5**.

Molekülstruktur von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-Se}_2)$ **4:** Die Titelverbindung kristallisierte in Form von roten Kristallen aus Chloroformlösung über n-Pentan nach dem Prinzip der Dampfdruckausgleichsmethode. Darin bilden $Z = 4$ Moleküle eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 17.799(8) \text{ \AA}$, $b = 7.406(8) \text{ \AA}$, $c = 22.243(10) \text{ \AA}$ und $\beta = 112.09(2)^\circ$. In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben. Abbildung 3 zeigt die Molekülstruktur.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **4**

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Re1-Re2	3.1105(16)	Re1-Re2-Se1	53.09(6)
Re3-Re4	3.1088(18)	Re3-Se2-Re4	73.90(7)
Re1-Se1	2.585(3)	Re4-Re3-Se2	53.09(6)
Re2-Se1	2.572(3)	Re2-Se1-Se2	106.00(12)
Re3-Se2	2.585(3)	Re4-Se2-Se1	104.34(13)
Re4-Se2	2.587(3)	Re1-Se1-Re2	74.19(7)
Se1-Se2	2.404(3)	Re2-Re1-Se1	52.72(6)
		Re3-Re4-Se2	53.01(6)
		Re1-Se1-Se2	108.94(13)
		Re3-Se2-Se1	106.26(10)

Das Molekül ist aus zwei hydrido-selenido-verbrückten Dirheniumkomplexeinheiten aufgebaut, welche über die Selenidobrücken in Form eines Diselenids miteinander verbunden sind. Jedes Rheniumatom ist unter Vernachlässigung der Re-Re-Bindungen verzerrt oktaedrisch von jeweils 4 CO-, einem μ -Se- und einem μ -H-Liganden umgeben. Die Bindungslängen zeigen keine auffälligen Unterschiede zu denen ähnlicher hydridoselenido-verbrückter Rheniumkomplexe [59]. Auch die Bindungsabstände der beiden Dirheniumeinheiten stimmen weitestgehend überein. Die beiden Molekülfragmente unterscheiden sich allerdings hinsichtlich der Torsionswinkel der CO-Liganden. Die Torsionswinkel C-Re-Re-C der CO-Liganden der Re1Re2-Einheit betragen $1.4(11)^\circ$ bis $8.1(12)^\circ$, während für die Re3Re4-Einheit nur solche von $0.2(13)^\circ$ bis $1.3(10)^\circ$ gefunden werden. Da auch im Falle von $[(\text{CO})_6(\text{NCMe})_2(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-S}_2)$ [60] eine große Differenz zwischen den Torsionswinkeln auftritt, kann man annehmen, daß diese Erscheinung ganz allgemein typisch für solche Molekülsysteme ist. Weiterhin sind die beiden Re_2Se -Ebenen der Titelverbindung entlang der Se-Se-Bindung um $21.3(1)^\circ$ gegeneinander verdreht, vermutlich um die sterischen Wechselwirkungen im Molekül zu minimieren.

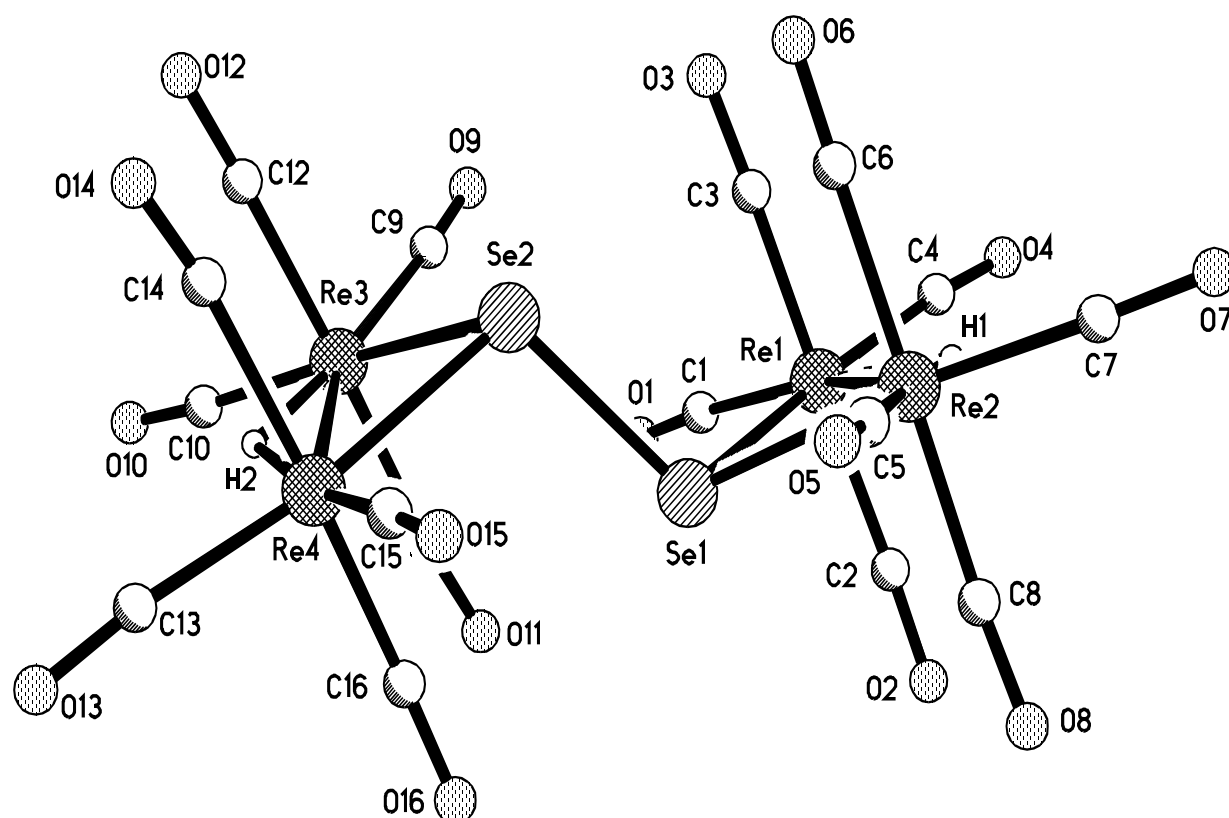


Abbildung 3: Molekülstruktur von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-Se}_2)$ **4**

Molekülstruktur von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-Te}_2)$ **5:** Die Verbindung kristallisierte aus Chloroformlösung in Gegenwart von n-Pentan im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterparametern $a = 16.907(1) \text{ \AA}$, $b = 12.844(2) \text{ \AA}$, $c = 12.918(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 90.73(1)^\circ$. Tabelle 2 zeigt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel und Abbildung 4 die Molekülstruktur der Titelverbindung.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **5**. Da das Molekül inversionssymmetrisch ist, werden nur die Bindungsparameter einer Molekülhälfte angegeben.

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Re1-Re2	3.1440(12)	Re1-Te1-Re2	69.48(4)
Re1-Te1	2.7563(15)	Re2-Re1-Te1	55.33(4)
Re1-Te2	2.7610(16)	Re2-Te1-Te1A	103.78(7)
Te1-Te1A	2.762(2)	Re1-Re2-Te1	55.19(3)
		Re1-Te1-Te1A	106.29(7)

Die Verbindung zeigt zwei kristallographisch unabhängige, jedoch geometrisch nahezu identische Moleküle pro asymmetrischer Einheit. Der prinzipielle Aufbau der Moleküle entspricht dem von **4**. Ein Vergleich mit dem hydrido-tellurido-verbrückten Komplex $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-TePh})(\text{CO})_8$ [62] zeigt, daß sowohl der Re-Re-Bindungsabstand als auch die Re-Te-Abstände mit denjenigen in der oben genannten Verbindung vergleichbar sind. Eine Lokalisierung der $\mu\text{-H}$ -Atome an den erwarteten Plätzen erfolgte durch Differenzfouriersynthese. Die C-Re-Re-C Torsionswinkel von $2.0(12)^\circ$ bis $4.7(12)^\circ$ belegen eine ekliptische Anordnung der CO-Liganden. Auffällig ist, daß die Re_2Te -Ebenen im Gegensatz zu denen der homologen Selenverbindung nicht um die Te-Te-Bindung gegeneinander verdreht sind. Das zeigt der Torsionswinkel X1-Te1-Te1A-X2 (X1, X2: Mittelpunkt der Re1-Re2- bzw. Re1A-Re2A-Bindung) von $180.0(6)^\circ$.

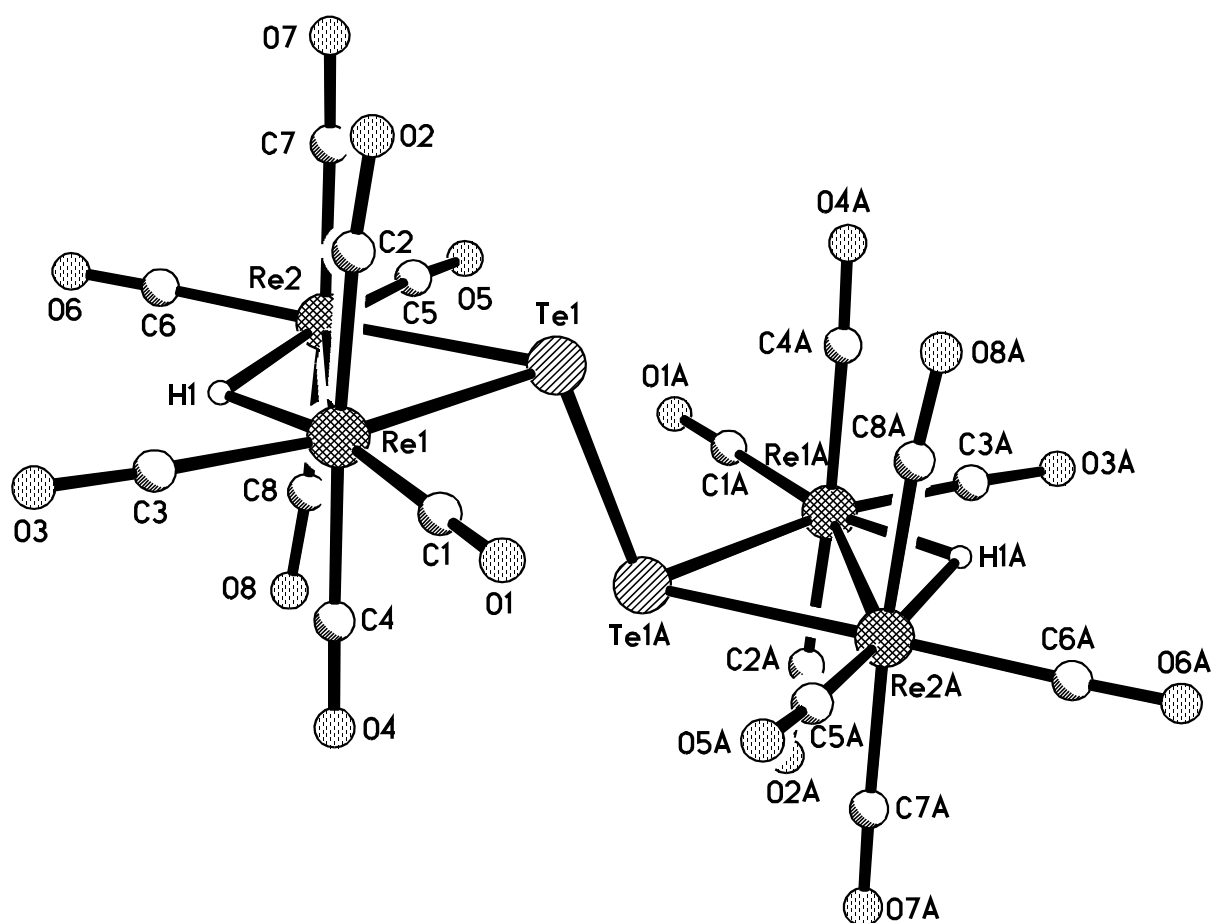
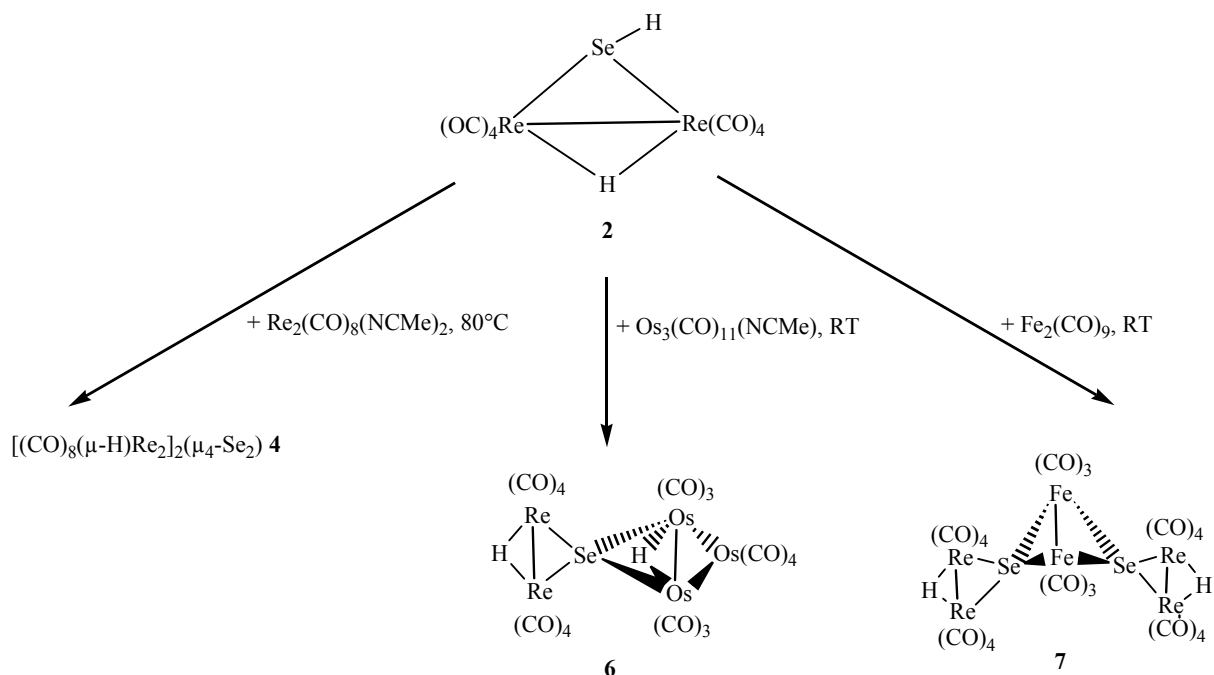


Abbildung 4: Molekülstruktur von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2](\mu_4\text{-Te}_2)$ **5**

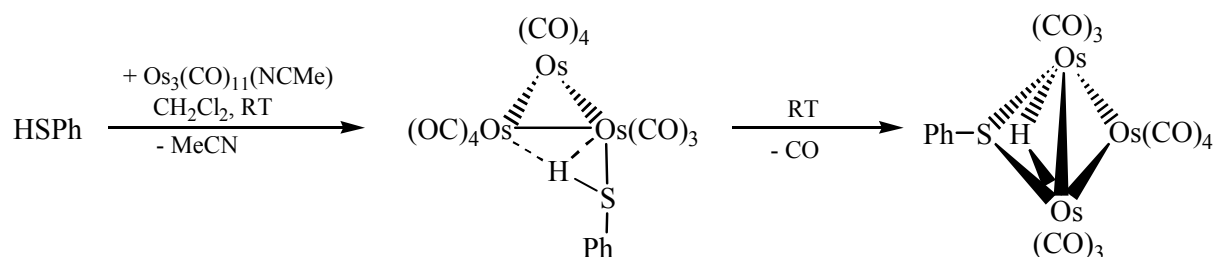
Zum einen dürfte der Wegfall einer Torsionsneigung auf dem Fehlen von Inertpair-Wechselwirkungen beim Gang von Se_2^- zu Te_2^- -Bindungseinheiten beruhen. Andererseits gilt zusätzlich, daß die Te-Te-Bindung länger als die Se-Se-Bindung in **4** ist, so daß hier a priori geringere sterische Wechselwirkungen zwischen den beiden Molekülhälften zu erwarten sind. Eine Entscheidung zwischen einem vorwiegend elektronischen oder sterischen Faktor setzt Strukturresultate und Packungsanalysen einer größeren Anzahl solcher Verbindungen voraus. Diese sind derzeit nicht verfügbar.

2.2 Aufbau selenzentrierter Spirocyclen durch μ -SeH-oxidative Addition in Gegenwart ausgewählter reaktiver Metallcarbonylkomplexe

Die gezielte Darstellung selenzentrierter Spirocyclenkomplexe ausgehend von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_8$ **2** bot sich nun analog zu den bekannten Umsetzungen von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$ **1** mit reaktiven Metallcarbonylkomplexen an. Dazu wurde zunächst die Reaktion von **2** mit $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ durchgeführt. Sie lieferte jedoch nicht wie im Falle des Schwefelderivats **1** unter oxidativer Addition den gewünschten homonuklearen Rheniumspirocyclus (Abb. 1), sondern lediglich in kleinen Stoffmengen das Diselenid **4**. Als Ursache dafür ist eine mangelnde thermische Stabilität von **2** anzuführen. Denn die gewählte relativ hohe Reaktionstemperatur von 80°C ist einerseits erforderlich, um durch eine Dissoziation der Acetonitrilliganden am $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ die Reaktion zu triggern. Sie bedeutet andererseits einen vollständigen Zerfall des Selenedukts **2** teilweise zu **4**. Demgegenüber waren analoge Umsetzungen von **2** mit den labileren Komplexen $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ schon bei Raumtemperatur möglich. Sie ergaben die gesuchten selenzentrierten heteronuklearen Spirocyclen (Abb. 5).

Abbildung 5: Reaktion von **2** mit unterschiedlichen Metallcarbonylkomplexen

Bei der Umsetzung zwischen **2** und $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ entstand in 81%iger Ausbeute der Heterospirocyclyc $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-Se})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_6$ **6**. Der Mechanismus dieser SeH-oxidativen Addition kann gut am Beispiel der Reaktion von $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ mit einfachen Thiolen, wie z.B. Thiophenol (Abb. 6) nachvollzogen werden. Zu dieser Reaktion erschien kürzlich eine detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchung [63].

Abbildung 6: Reaktion von Thiophenol mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ 

Danach wird im ersten Schritt der labile Acetonitrilligand durch das Thiophenol substituiert. Dabei handelt es sich um einen dissoziativen Mechanismus (S_N1 -Reaktion). Der Wasserstoff weist in dem gebildeten Primärprodukt $Os_3(CO)_{11}(HSR)$ entweder eine agostische Wechselwirkung mit dem Os-Zentrum, an welches auch der Schwefel endständig gebunden ist, oder mit einem der benachbarten Osmiumatome auf. Das Vorhandensein eines agostischen Wasserstoffs läßt sich mit der gemessenen charakteristischen Signallage bei $\delta \approx -5$ im NMR-Spektrum vereinbaren. Leider wurden trotz intensiver Bemühungen in der Reaktionslösung des komplexeren Reagenz **2** mit $Os_3(CO)_{11}(NCMe)$ keine Signale in diesem Bereich beobachtet. Bei Voraussetzung des bekannten mechanistischen Reaktionsablaufes deutet ein solcher Sachverhalt darauf hin, daß der hypothetische Precursorkomplex $Os_3(CO)_{11}[Re_2(\mu_3-H)(\mu-SeH)(CO)_8]$ mit agostischem Wasserstoff deutlich schneller in der Folgereaktion abreagiert. Dies läßt sich wahrscheinlich mit der Tatsache begründen, daß in dem Precursorkomplex eine stärkere Labilität der SeH- gegenüber der SH-Funktionsgruppe existiert, was mit der Reihenfolge der thermodynamischen Stabilität übereinstimmt. Im zweiten Reaktionsschritt in Abbildung 6, der nach einem assoziativen S_N2 -Mechanismus abläuft, wird unter Substitution eines CO-Liganden das oxidative Additionsprodukt $Os_3(\mu-H)(\mu-SPh)(CO)_{10}$ gebildet. Auch bei der Umsetzung von $Re_2(\mu-H)(\mu-SeH)(CO)_8$ **2** mit $Os_3(CO)_{11}(NCMe)$ wird auf diese Weise das Zielprodukt **6** gebildet.

Das 1H -NMR-Spektrum von **6** zeigt zwei Signallagen im Hochfeld. Sie wurden den beiden chemisch voneinander unterscheidbaren verbrückenden Wasserstoffatomen zugeordnet. Das Signal des $\mu-H$ -Liganden, der die Rheniumkante verbrückt, erscheint bei $\delta = -14.46$ und ist vergleichbar mit der entsprechenden Resonanz der ähnlichen Verbindung $Re_2(\mu-H)(\mu-SeH)(CO)_8$ **2** bei $\delta = -15.00$. Dementsprechend ist das Signal bei $\delta = -16.62$ dem verbrückenden Wasserstoff-Liganden des Os_3 -Rings zuzuordnen [61]. Wie auch in **2** sind die 1H -Signale von **6** im Vergleich zu denen der analogen Schwefelverbindung aus den vorher erwähnten Gründen hochfeldverschoben.

Festkörperstruktur von $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-Se})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ **6:** Die Verbindung kristallisierte in Form von orangefarbenen Kristallen aus Chloroformlösung in Gegenwart von n-Pentan. Darin bilden $Z = 4$ Moleküle eine orthorhombische Elementarzelle der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Gitterparametern $a = 9.262(2) \text{ \AA}$, $b = 11.254(3) \text{ \AA}$ und $c = 27.954(5) \text{ \AA}$. In Tabelle 3 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel aufgeführt, Abbildung 7 zeigt die Molekülstruktur von **6**.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **6**

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Re1-Re2	3.1320(11)	Re1-Se1-Re2	73.88(5)
Os1-Os3	2.8490(13)	Re1-Se1-Os1	121.21(8)
Re1-Se1	2.591(2)	Re2-Se1-Os1	142.34(8)
Os1-Se1	2.569(2)	C1-Re1-Re2	109.7(5)
Os1-Os2	2.8796(13)	C10-Os1-Os2	115.2(6)
Os2-Os3	2.8807(12)	Os1-Se1-Os2	68.52(5)
Re2-Se1	2.6200(18)	Re1-Se1-Os2	122.52(7)
Os2-Se1	2.5459(18)	Re2-Se1-Os2	136.18(8)
		C7-Re2-Re1	107.9(6)
		C14-Os2-Os1	115.8(7)

Bei der Titelverbindung **6** handelt es sich um den ersten Rhenium/Osmium-Spirocyclus, bei dem ein Selenatom als spirocyclisches Zentrum fungiert. Das zentrale Element des Moleküls ist folglich ein $\mu_4\text{-Se}$ -Atom, das von je zwei Re-Atomen und zwei Os-Atomen verzerrt tetraedrisch koordiniert ist. Der Abstand der beiden Rheniumatome von $3.1320(11) \text{ \AA}$ beweist, daß hier eine Bindung vorliegt. Die Re-Atome sind darüberhinaus unter Vernachlässigung der Re-Re-Bindung jeweils von 4 CO-Liganden, die weitgehend ekliptisch stehen, dem $\mu_4\text{-Se}$ -Atom und dem verbrückenden $\mu\text{-H}$ -Liganden verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Stellung des nicht

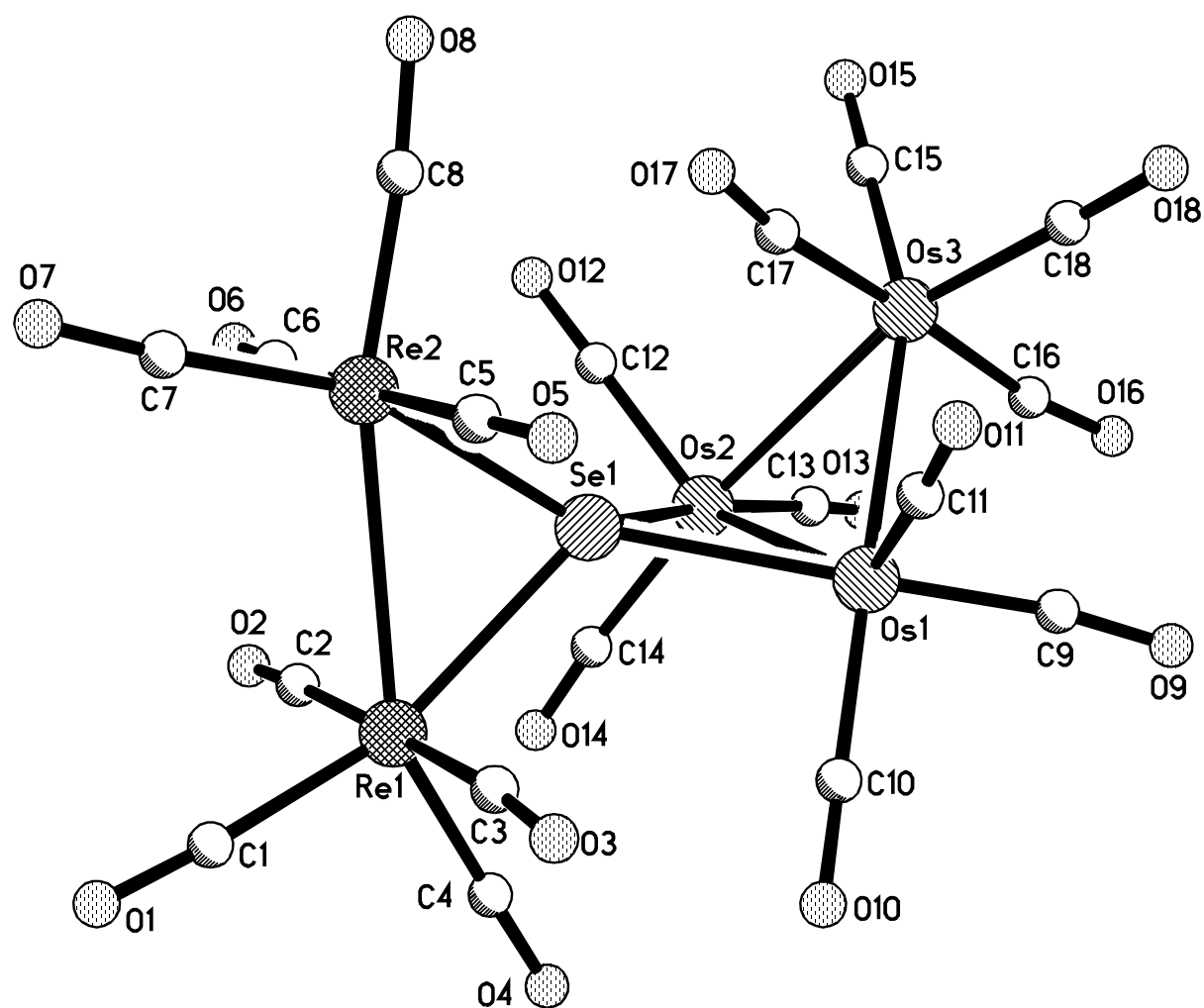
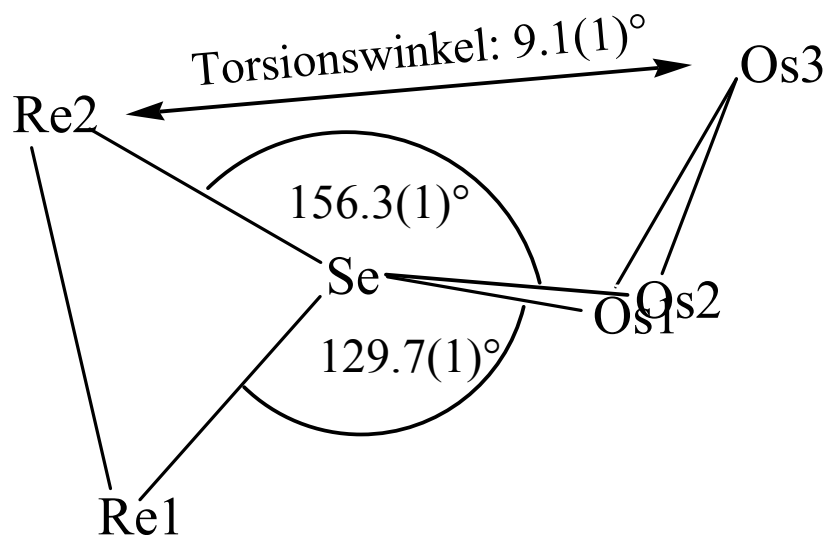


Abbildung 7: Festkörperstruktur von $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-Se})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ **6** ohne $\mu\text{-H}$ -Liganden

lokalisierten μ -H-Liganden kann indirekt aus den großen Öffnungswinkeln C1-Re1-Re2 von $109.7(5)^\circ$ und C7-Re2-Re1 von $107.9(6)^\circ$ abgeleitet werden. Das Wasserstoffatom befindet sich demzufolge in der Re_2Se -Ebene gegenüber dem μ_4 -Se-Liganden. Die vom Selen verbrückten Osmiumatome sind Teil eines Os_3 -Rings, in dem alle Os-Atome untereinander durch Metall-Metall-Bindungen verknüpft sind, was durch die entsprechenden Bindungslängen belegt wird (Os1-Os2 2.8796(13), Os2-Os3 2.8807(12), Os1-Os3 2.8490(13) Å). Desweiteren ist die Os1-Os2-Kante durch einen μ -H-Liganden verbrückt, der wie im Falle der Re-Re-Kante nicht lokalisiert werden konnte. Auch hier ist die Stellung dieses Wasserstoffatoms anhand der großen Öffnungswinkel C10-Os1-Os2 von $115.2(6)^\circ$ und C14-Os2-Os1 von $115.8(7)^\circ$ zu erkennen. Der Dihedralwinkel zwischen der Re_2Se - und der Os_2Se -Ebene liegt mit $86.7(1)^\circ$ relativ nah am Wert der Idealgeometrie. Der Torsionswinkel Re2-Se-X-Os3 (X: Mitte der Bindung Os1-Os2) von $9.1(1)^\circ$ macht die aufgrund sterischer Wechselwirkungen auftretende intramolekulare Verdrillung des Moleküls deutlich, was wiederum die Chiralität des Moleküls zur Folge hat. Der Winkel ist deutlich kleiner als in der analogen Schwefelverbindung, wo er $18.1(1)^\circ$ beträgt [49]. Da im Kristall nur ein Enantiomer vorliegt (Raumgruppe $P2_12_12_1$), kommt es offensichtlich beim Kristallisieren zu einer spontanen Racematspaltung. Dieses wurde auch schon bei anderen Spirocyclen beobachtet [32, 34]. Leider war aufgrund der Morphologie der Kristalle eine mechanische Racematspaltung nicht möglich. Zusätzlich zu der genannten Verdrillung kommt es zu einem starken Abknicken der Dirheniumeinheit von dem Os_3 -Ring, was sich in den deutlich unterschiedlichen Winkeln Re2-Se-X von $156.3(1)^\circ$ und Re1-Se-X von $129.7(1)^\circ$ äußert. Durch dieses Wegknicken werden scheinbar sterische Spannungen abgebaut. Die Deformation des Moleküls, die zu seiner Chiralität führt, ist am besten durch die seitliche Ansicht des Gerüsts zu erkennen (s. Abb. 8).

Abbildung 8: Skizze der Seitenansicht vom Re_2SeOs_3 -Gerüst **6**

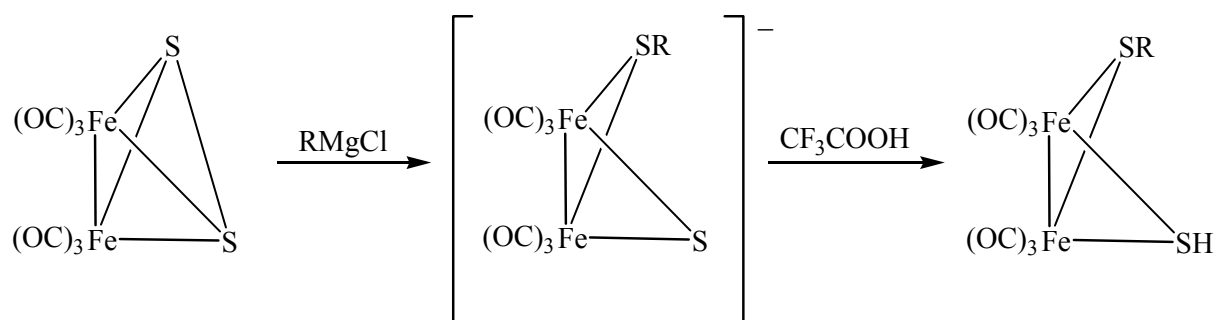
In Analogie zur Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$ **1**, die die heteronukleare doppelspirocyclische Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ in 40% Ausbeute liefert [49], wurde das gruppenhomologe Edukt $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_8$ **2** mit dem zweikernigen Eisenkomplex umgesetzt. Tatsächlich ergab sich unter analogen Reaktionsbedingungen der selenzentrierte Doppelspirocyclus $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-Se})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ **7** in einer Ausbeute von 28%. Da die Reaktion von starken Zersetzungserscheinungen begleitet war, überraschte die geringe Ausbeute nicht. Für **7** gelang keine Einkristallzüchtung. Deshalb wurde die Molekülstruktur der Verbindung anhand spektroskopischer und elementaranalytischer Daten abgeleitet (s. Kap. 3). Das $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum von **7** weist das für hydrido-selenido-verbrückte Rheniumkomplexe des Typs $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SeR})(\text{CO})_8$ typische Bandenmuster [59] und drei zusätzliche Schwingungsbanden auf. Letztere werden durch die CO-Liganden der beiden $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmente erzeugt. Auch die chemische Verschiebung von $\delta = -14.31$ des verbrückenden H-Atoms im ^1H -NMR-Spektrum steht im Einklang mit der entsprechenden Resonanz von **6**. Die spektroskopischen Meßergebnisse

korrelieren ohne Ausnahme mit denen des Schwefelderivates. Die Resultate der Elementaranalyse sicherten den Verbindungstyp gleichfalls.

2.3 Oxidative Addition von $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{org. Rest}$) an $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ und $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$

Um zu zeigen, daß der gezielte Aufbau chalcogenzentrierter, heteronuklearer Spirocyclenkomplexe durch oxidative Addition von $\mu\text{-EH}$ verbrückten Verbindungen an reaktive Metallcarbonylkomplexe nicht nur auf das diskutierte System $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-EH})(\text{CO})_8$ ($\text{E} = \text{S}$ **1**, Se **2**) beschränkt ist, wurde nach einem weiteren $\mu\text{-EH}$ verbrückten System gesucht. Aufgrund der vorangegangenen Erfahrungen bezüglich der hohen Oxidationsempfindlichkeit von SeH- bzw. TeH- Verbindungen, wurde ein $\mu\text{-SH}$ verbrücktes Edukt bevorzugt. Dieses sollte nachfolgende Kriterien erfüllen: a) elegante und kostengünstige Darstellung, b) gute Löslichkeit des darzustellenden Verbindungstyps in den handelsüblichen Lösemitteln (relativ selten für $\mu\text{-SH}$ verbrückte Komplexe [64-65]) und c) deutliche Unterschiede zum bisher verwendeten Edukt $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-EH})(\text{CO})_8$. Derartige Kriterien finden sich in der Komplexreihe $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{org. Rest}$) [81] wieder; beispielsweise im Hinblick auf die Punkte a) und b) im eleganten präparativen Zugang über das reaktive Disulfid $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$ [66] (Abb. 9).

Abbildung 9: Synthese von $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{org. Rest}$)

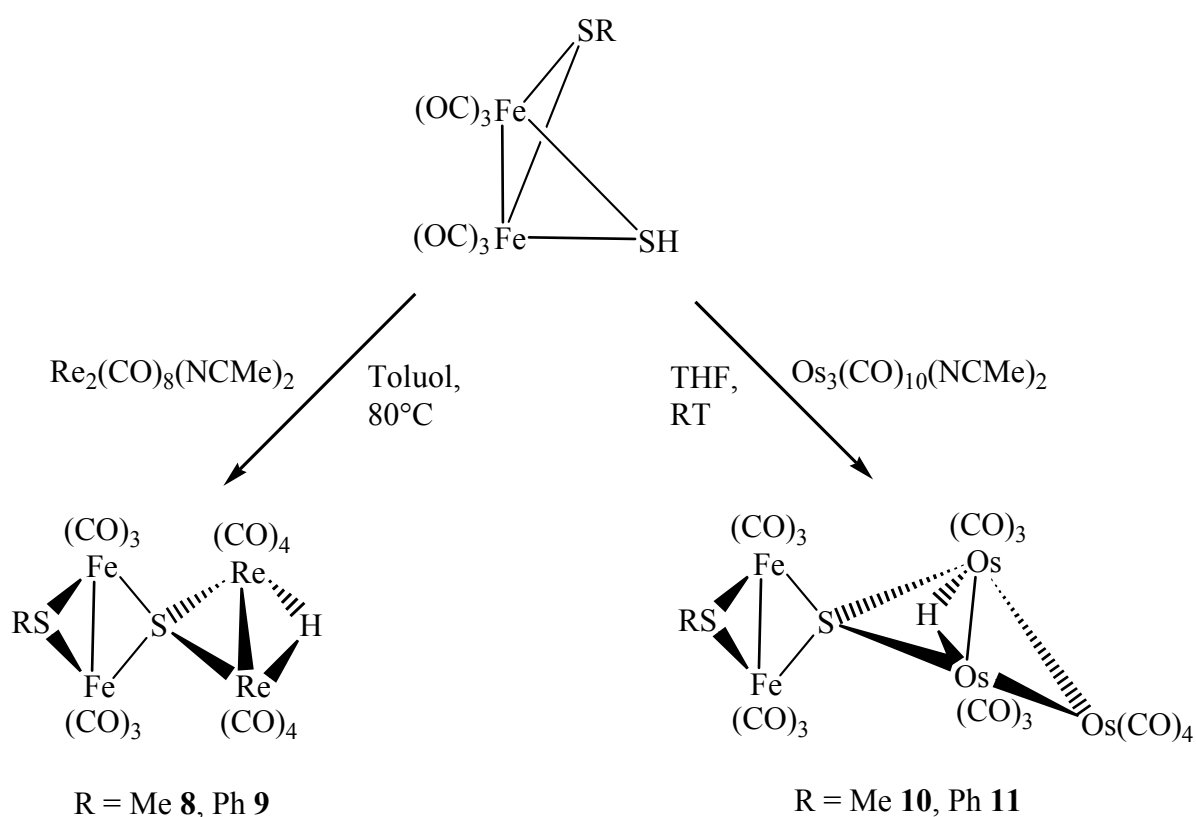


Da bekanntlich die Verbindung $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$ sehr gut mit $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ und $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ unter Bildung der spirocyclischen Komplexe reagiert [49], wurde das oben aufgeführte Dieisensystem mit diesen mehrkernigen Metallcarbonylen umgesetzt. Dazu wurde das Disulfid $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$ in THF gelöst und bei tiefen Temperaturen tropfenweise mit einem Äquivalent RMgCl ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) versetzt, wobei sich die Lösung smaragdgrün färbte. Nach Zugabe von 1.8 Äquivalenten CF_3COOH wurde die jetzt orangefarbene Lösung unter Argongas umkehrfiltriert und das Lösemittel im Hochvakuum entfernt. Der resultierende orangefarbene Feststoff war reines $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) in nahezu quantitativen Stoffmengen. Die weiteren Reaktionsschritte unterschieden sich nun, je nachdem mit welchem Metallcarbonylkomples die Umsetzung erfolgen sollte. Im Falle der Reaktion mit $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ wurde dieses in Toluol gelöst und auf 80°C erwärmt. Die vergleichsweise hohe Temperatur war erforderlich, um eine Reaktion durch Dissoziation eines Acetonitrilliganden zu triggern. Zu dieser Lösung wurde eine $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ / Toluol-Lösung ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) getropft und das Reaktionsgemisch für weitere 30 Minuten bei 80°C gerührt. Die anschließende chromatographische Produktabtrennung lieferte die neuen spirocyclischen Zielverbindungen $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Me}$ **8**, Ph **9**) in 60% bzw. 56% Ausbeute. Diese und die folgenden Reaktionsabläufe sind in Abbildung 10 veranschaulicht.

Für die entsprechende Umsetzung mit dem Komplex $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ wurde dieser bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) in THF gegeben und das erhaltene Reaktionsgemisch drei Stunden gerührt. Auch hier konnten nach erfolgter chromatographischer Produktabtrennung die neuen heteronuklearen Spirocyclenkomplexe $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Me}$ **10**, Ph **11**) in 74% bzw. 68% Ausbeute isoliert werden. Der Grund für die im Vergleich zur Reaktion mit dem Rheniumkomplex höhere Stoffausbeute liegt sicherlich in der moderaten Reaktionstemperatur. Die IR-Spektren der neuen Verbindungen haben 7 ν_{CO} -Banden in den Osmiumkomplexen **10** und **11** und 8 in den Rheniumkomplexen **8** und **9**. Die gemessenen chemischen Verschiebungen der verbrückenden Wasserstoffatome von den Komplexen **8-11** stimmen sehr gut mit denen ähnlicher spirocyclischer Systeme, insbesondere von **6**, überein. Dabei erscheint die Resonanz des an der Re-Kante lokalisierten $\mu\text{-H}$ -Liganden erwartungs-

gemäß bei tieferem Feld ($\delta = -14.33$ (**8**) bzw. -14.23 (**9**)) als die des Wasserstoffatoms, welches die Osmiumkante verbrückt ($\delta = -16.87$ (**10**) bzw. -17.02 (**11**)). Die Molekülstrukturen der Verbindungen mit $R = \text{Me}$ (**8**, **10**) konnten röntgenographisch vollständig charakterisiert werden.

Abbildung 10: Reaktion von $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($R = \text{Me}, \text{Ph}$) mit $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ bzw. $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$



Auch hierbei kommen die schon in Kapitel 2.2 diskutierten und skizzierten Reaktionsmechanismen der SH-oxidativen Addition zum Tragen. Das Ergebnis dieser Synthesen zeigt, daß der gezielte Aufbau chalcogenzentrierter heteronuklearer Spirocyclenkomplexe mittels oxidativer Addition einer SH-Brücke an andere mehrkernige Metallcarbonyle nicht ausschließlich auf das System $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$ **1** beschränkt ist. Vermutlich sind auch andere Brückenkomplexe mit einer

μ -SH-Funktion dafür geeignet. Entsprechendes sollten zukünftige Experimente aufzeigen.

Molekülstruktur von $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ 8: Die Titelverbindung kristallisierte in Form von orangeroten Kristallen aus Chloroformlösung in Gegenwart von n-Pentan. Darin bilden $Z = 2$ Moleküle eine triklone Elementarzelle der Raumgruppe P-1 mit folgenden Gitterparametern: $a = 9.0145(6) \text{ \AA}$, $b = 9.3451(6) \text{ \AA}$, $c = 16.5239(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 99.192(5)^\circ$, $\beta = 92.306(5)^\circ$ und $\gamma = 116.078(5)^\circ$. In Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel angegeben. Abbildung 11 zeigt die Molekülstruktur des diskutierten Spirocyclus.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **8**

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Re2	3.1132(3)	Re1-Re2-S1	50.49(2)
Re1-S1	2.4500(10)	Re2-Re1-S1	50.90(2)
Fe1-S1	2.2630(10)	Re1-S1-Re2	78.62(3)
Fe1-S2	2.2594(13)	Fe1-Fe2-S1	55.92(4)
Fe1-Fe2	2.5331(10)	Fe2-Fe1-S1	56.06(3)
Re2-S1	2.4643(10)	Fe1-S1-Fe2	68.01(4)
Fe2-S1	2.2663(12)	Fe1-S2-Fe2	68.21(4)
Fe2-S2	2.2582(13)	Fe1-S1-Re1	131.36(5)
S2-C20	1.818(5)	Fe2-S1-Re1	131.36(5)
		Fe1-S1-Re2	128.78(5)
		Fe2-S1-Re2	128.69(5)
		Re1-Re2-C5	115.57(17)
		Re2-Re1-C4	115.22(16)

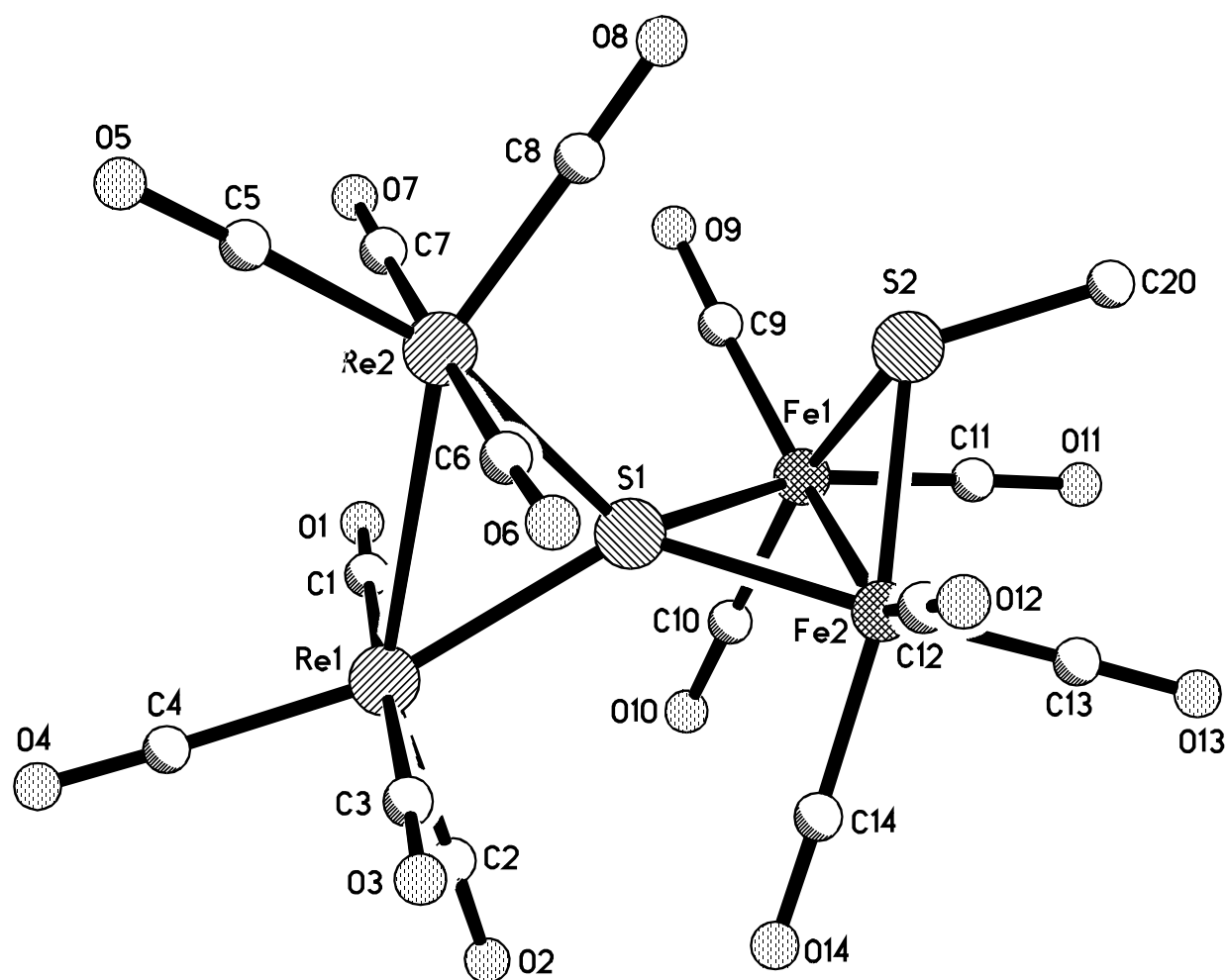


Abbildung 11: Molekülstruktur von $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **8** ohne H-Atomlagen

Der Aufbau des Moleküls leitet sich von der Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ [49] durch den Ersatz eines Dirheniumfragmentes durch eine Methylgruppe ab. Das zentrale Element des Moleküls ist ein $\mu_4\text{-S}$ -Atom, das von je zwei Re-Atomen und zwei Fe-Atomen verzerrt tetraedrisch umgeben ist. In dem Butterfly- Fe_2S_2 -Gerüst ist jedes Eisenatom an drei terminale CO-Liganden gebunden. Die Länge der Fe-Fe-Bindung von 2.5331(10) Å ist vergleichbar mit entsprechenden Bindungslängen ähnlicher doppelt-sulfido-verbrückter Eisencarbonylkomplexe [37]. Der Abstand der beiden Rheniumatome beträgt 3.1132(3) Å und liegt somit im Bereich kovalenter Bindungslängen [67]. Die Re-Atome sind darüberhinaus unter Vernachlässigung der Re-Re-Bindung jeweils von 4 CO-Liganden, die weitgehend ekliptisch stehen, dem $\mu_4\text{-S}$ -Atom und dem verbrückenden $\mu\text{-H}$ -Liganden verzerrt oktaedrisch umgeben. Der röntgenographisch nicht lokalisierte $\mu\text{-H}$ -Ligand befindet sich gegenüber dem $\mu_4\text{-S}$ -Liganden in der Re_2S -Ebene. Seine Stellung kann indirekt über die großen Öffnungswinkel Re1-Re2-C5 von 115.57(17)° und Re2-Re1-C4 von 115.22(16)° bestimmt werden. Der nahezu ideale Dihedralwinkel $\text{Re}_2\text{S1/S1Fe}_2$ von 89.6° ist deutlich größer als die entsprechenden Winkel des Doppelspirocyclus $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ (78.8° und 80.0°). Im letzteren Fall kommt es sicherlich durch die sterisch anspruchsvollen Dirheniumeinheiten zu der starken Abweichung vom idealen 90°-Winkel am Spiroatom. Da in der Titelverbindung **8** ein Dirheniumfragment durch eine Methylgruppe ersetzt wurde, dürften stereochemische Abstoßungseffekte zu vernachlässigen sein. Der gemessene Dihedralwinkel $\text{Fe}_2\text{S2/S1Fe}_2$ würde auch einen solchen Sachverhalt bestätigen: dieser entspricht mit dem Wert von 97.9° in **8** dem Erwartungsbereich für Monospirocyclen. So weist beispielsweise der einfache Spirocyclus $(\text{CO})_6(\mu\text{-Ph}(\text{NH})\text{C}=\text{S})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ einen Dihedralwinkel von 98.7° auf [37]. Im Molekül **8** liegen demzufolge keine stereochemischen Behinderungen vor. Letzteres wird zusätzlich dadurch unterstrichen, daß die Dirheniumeinheit nicht wie in **6** bezüglich der $\text{Fe}_2\text{S1}$ -Ebene abgewinkelt ist. Die entsprechenden Winkel Re2-S1-X1 bzw. Re2-S1-X1 (X1 = Mitte der Fe-Fe-Bindung) betragen 142.4° bzw. 139.0°.

Molekülstruktur von $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **10:** Die Verbindung kristallisierte aus Chloroformlösung in Gegenwart von n-Pentan. Im Kristall bilden $Z = 2$ Formeleinheiten eine triklin Elementarzelle der Raumgruppe P-1 mit den Gitterparametern $a = 8.8313(6) \text{ \AA}$, $b = 10.7536(7) \text{ \AA}$, $c = 14.6995(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 78.714(5)^\circ$, $\beta = 81.519(5)^\circ$ und $\gamma = 78.993(5)^\circ$. Die nachfolgende Tabelle 5 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel, Abbildung 12 die Molekülstruktur der Titelverbindung.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **10**

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
Os1-Os2	2.8908(4)	Os1-Os2-Os3	59.267(9)
Os2-Os3	2.8706(4)	Os1-Os3-Os2	60.720(9)
Os1-Os3	2.8487(3)	Os2-Os1-Os3	60.014(9)
Fe1-Fe2	2.5075(12)	Os1-S1-Os2	73.36(4)
Os1-S1	2.4211(15)	Fe1-S1-Fe2	66.67(5)
Os2-S1	2.4184(14)	Fe1-S2-Fe2	67.20(5)
Fe1-S1	2.2786(17)	C2-Os1-Os2	116.03(19)
Fe2-S1	2.2842(16)	C5-Os2-Os1	116.9(2)
Fe1-S2	2.2716(17)		
Fe2-S2	2.2595(17)		
S2-C20	1.814(7)		

Die Titelverbindung stellt den ersten synthetisierten und strukturell charakterisierten Fe/Os-Spirocyclus dar. Das zentrale Molekülfragment bildet ein $\mu_4\text{-S}$ -Ligand, der von jeweils zwei Rhenium- und zwei Osmiumatomen tetraedrisch umgeben ist. Die Fe-Fe-Bindungslänge beträgt $2.5075(12) \text{ \AA}$. Die beiden Eisenatome bilden mit den Schwefelatomen wie in **8** eine Butterflystruktur aus, wobei die Methylgruppe des $\mu\text{-SMe}$ -Liganden exocyclisch angeordnet ist. Die Methylgruppe ist relativ zum $\mu_4\text{-S}$ -Liganden zu dergleichen Seite ausgerichtet wie Os1. Der $\mu_4\text{-S}$ -Ligand verbrückt

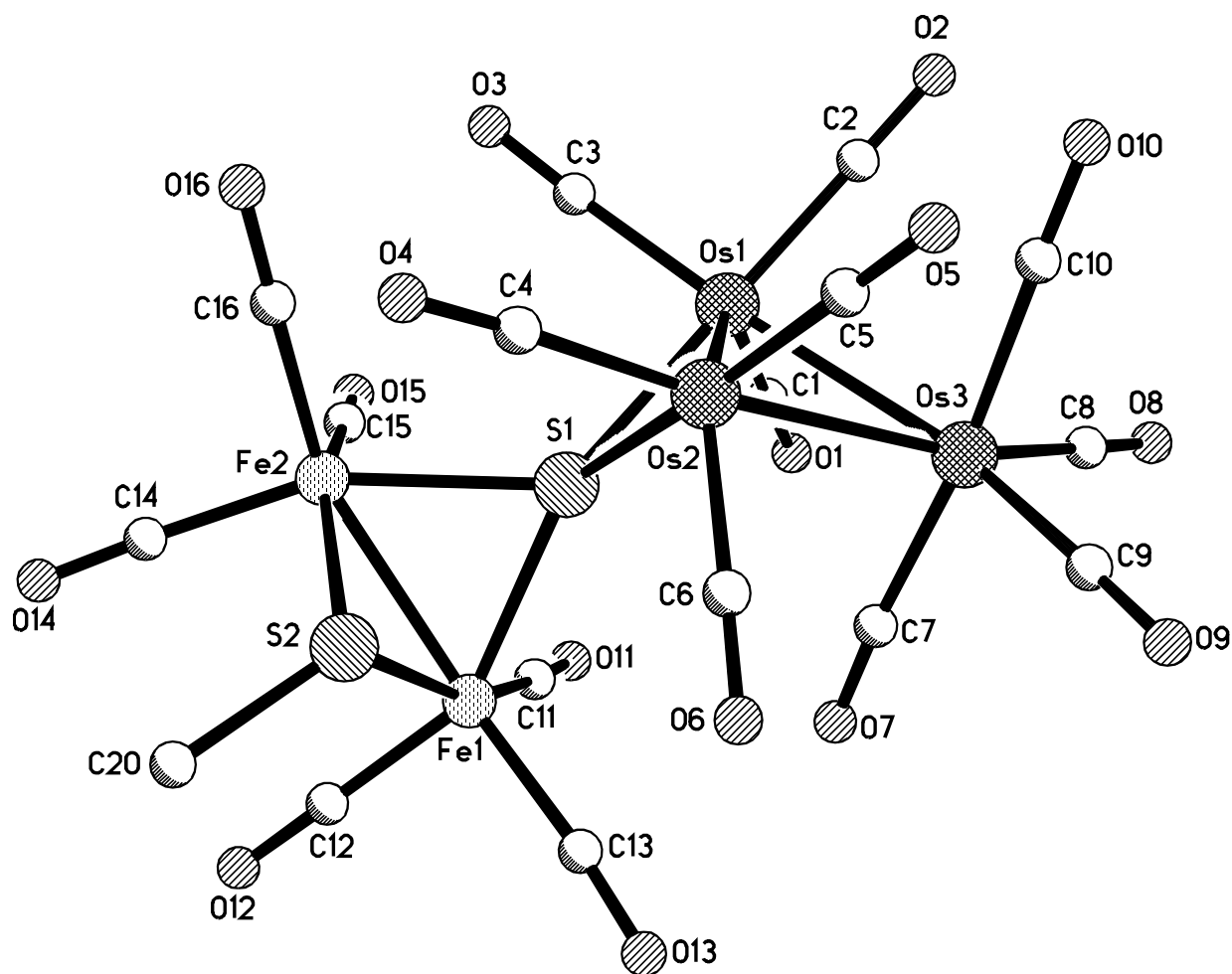


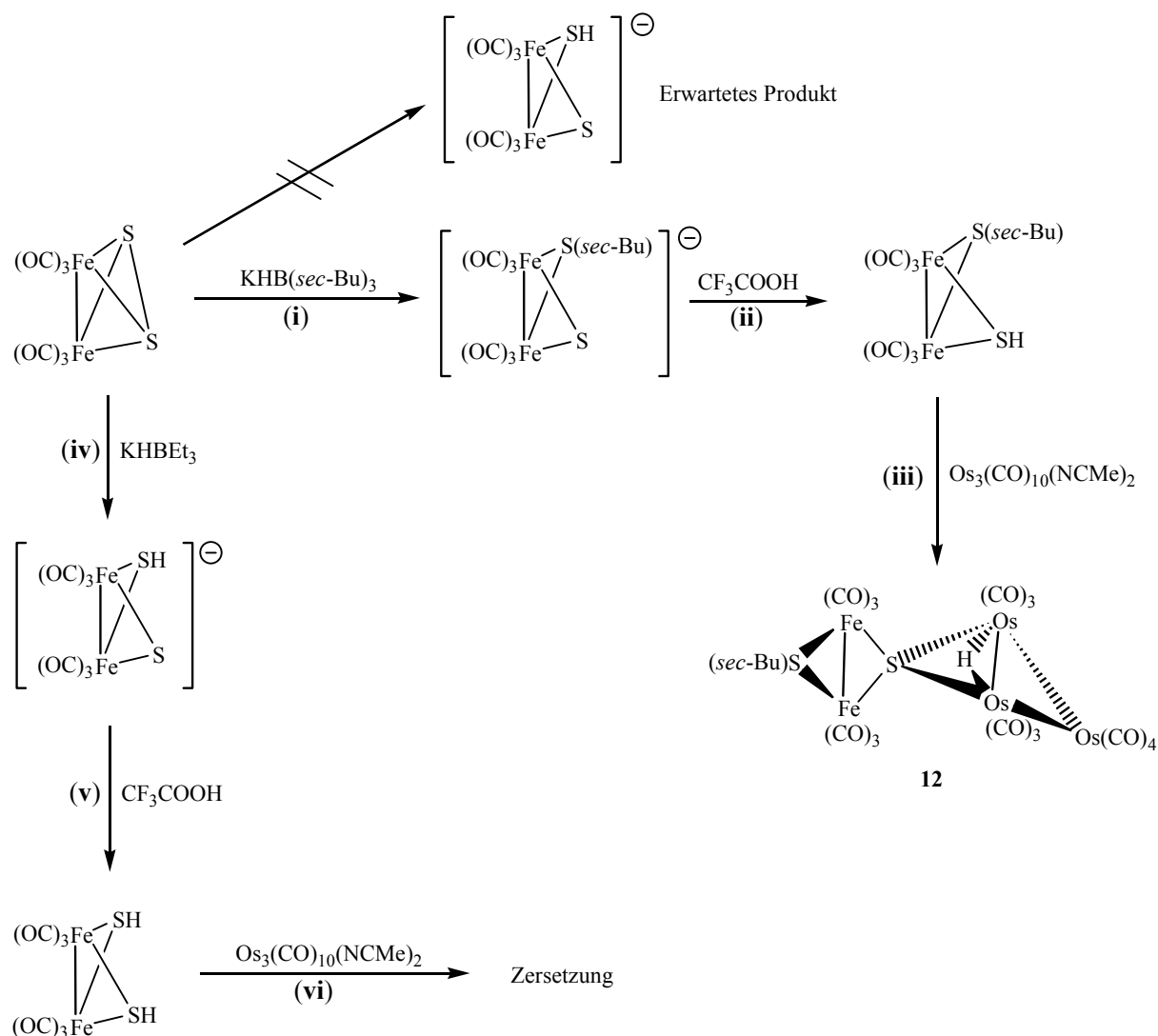
Abbildung 12: Molekülstruktur von $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **10**
ohne H-Atomlagen

darüber hinaus die Kante eines Os_3 -Ringes. Die Position des nicht lokalisierten Wasserstoffatoms als verbrückender Ligand der Os1-Os2-Kante ist indirekt aufgrund der großen Öffnungswinkel C2-Os1-Os2 und C5-Os2-Os1 von $116.03(19)^\circ$ bzw. $116.9(2)^\circ$ gesichert. Der Dihedralwinkel $\text{Fe}_2\text{S}_2/\text{S1Fe}_2$ liegt mit 96.6° wie auch im Fall von **8** genau im Erwartungsbereich für diese Art von Monospirocyclen. Der Dihedralwinkel $\text{Fe}_2\text{S}/\text{SOs}$ beträgt $84.8(1)^\circ$, wohingegen der der Ebenen $(\mu_4\text{-S})\text{Os}_2/\text{Os}_3$ 112.5° groß ist. Demzufolge liegt die $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Einheit bezüglich des $\mu_4\text{-S}$ -Liganden auf derselben Molekülseite wie Fe1. Aufgrund der dadurch entstehenden sterischen Wechselwirkungen kommt es zu einer Abwinkelung der Fe_2 -Einheit von dem $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Fragment, so daß die Spannungen im Molekül verringert werden. Die unterschiedlichen Winkel Fe1-S1-X1A und Fe2-S1-X1A (X1A = Mittelpunkt der Bindung Os1-Os2) von $156.7(1)^\circ$ bzw. $135.5(1)^\circ$, die bei Vorliegen von Idealgeometrie gleich groß sein müßten, lassen das Ausmaß der Abwinkelung erkennen. Diese Werte sind vergleichbar mit denen von **6**. Durch eine intramolekulare Torsion werden weiterhin sterische Wechselwirkungen, die durch die starke räumliche Nähe der Ligandenhüllen der einzelnen Metalleinheiten entstehen, abgebaut. Dieses zeigt der relativ große Torsionswinkel Os3-X1A-S1-Fe1 von $20.4(1)^\circ$, der im Idealfall, d.h. bei völliger Spannungsfreiheit 0° betragen sollte. Die Winkel Os1-S1-X1B und Os2-S1-X1B (X1B = Mittelpunkt der Fe-Fe-Bindung) von 146.7° bzw. 136.9° wären im Idealfall gleich groß und belegen somit, daß es auch zu einer Abwinkelung der durch den $\mu_4\text{-S}$ -Liganden verbrückten Os1-Os2-Kante von der $\mu\text{-SMe}$ -Gruppe kommt. Dies ist bei der zuvor diskutierten Rheniumverbindung **8** nicht der Fall.

Mit der bisherigen Reaktionsfolge in Abbildung 10 resultiert ein monofunktioneller SH-Dieisenkomplex. Für die Gewinnung eines derartigen bifunktionellen Derivats wurde als reduktives Reagenz das salzartige Borhydrid $\text{KHB}(\text{sec-Bu})_3$ herangezogen. Der erste Versuch zielte auf die $\mu\text{-SH}$ -verbrückte Verbindung $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_6$, welche durch Umsetzung von $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$ mit dem Borhydrid

dargestellt werden sollte. Diese Reaktanden lieferten in THF-Lösung interessanterweise ein völlig anderes als das erwartete Produkt (Abbildung 13).

Abbildung 13: Reaktion von $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$ mit Borhydriden und anschließende Spirocyclensynthese



Im Schritt (i) wurde erstaunlicherweise die S-S-Bindung von $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$ nicht durch das Hydrid, sondern durch einen der *sec*-Butylidsubstituenten des Bors von KHB(sec-Bu)_3 reaktiv gespalten. Dieser völlig unerwartete Reaktionsverlauf konnte jedoch erst nach der folgenden Umsetzung mit CF_3COOH und $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$

erkannt werden (Schritte (ii-iii)), da im ^1H -NMR-Spektrum des Produkts $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$ **12** die Resonanzen der Protonen des *sec*-Bu-Restes im Bereich von $\delta = 1.06\text{-}2.25$ auftraten. Darüber hinaus zeigte das Spektrum im für $\mu\text{-SH}$ -Brücken typischen Bereich von 0 bis -4 ppm [64] keine Signallagen. Dieser geänderte Reaktionsablauf wurde durch die Molekülstruktur von **12**, welche aus einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse hervorging, bewiesen werden. Sie unterscheidet sich kaum von der zuvor diskutierten Struktur des Methylderivats. Die Übertragung eines *sec*-Bu-Restes des verwendeten Hydrids ist auch schon in Zusammenhang mit anderen Reaktionen beobachtet worden, wie eine Literaturrecherche ergab. Letztere zeigte, daß sowohl $\text{KHB}(\text{sec-Bu})_3$ als auch LiHBEt_3 statt des Hydrids den *sec*-Bu- bzw Et-Rest reduktiv übertragen können [68]. Im Vergleich mit der obigen Reaktion verlief die entsprechende Umsetzung mit LiHBEt_3 überraschend. Denn mit dem Superhydrid vollzog sich eine Hydridübertragung, welche nach anschließender Protonierung das Zielprodukt $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})_2(\text{CO})_6$ in guten Ausbeuten lieferte. Daß bei der Ähnlichkeit der Eigenschaften beider Reduktionsmittel ausgerechnet $\text{KHB}(\text{sec-Bu})_3$ bei dieser Reaktion nicht als Hydridüberträger fungierte, weist auf eine kinetisch begünstigte Reaktionsdifferenzierung hin, wobei Lithiumkationen eine Schlüsselrolle einnehmen dürften.

Zur Gewinnung vom Doppelspirocyclus $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}$ wurde anschließend das erhaltene $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})_2(\text{CO})_6$ mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ bei Raumtemperatur in THF-Lösung umgesetzt. Leider kam es dabei zur vollständigen Zersetzung beider Reaktanden. Die hohe thermische Empfindlichkeit der Dieisenverbindung dürfte diesen Zerfall auslösen [77]. Hierdurch werden wohl komplexe Redoxreaktionen begünstigt. Gleichfalls lieferte die Umsetzung von $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})_2(\text{CO})_6$ mit $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ keine isolierbaren Produkte. Die dazu benötigte hohe Reaktionstemperatur von 80°C führte zur sofortigen Zersetzung des labilen bifunktionellen Dieisenkomplexes. Letzterer war daher zum Aufbau von Spirocyclen als Edukt ungeeignet.

Es wurde deshalb wieder auf **12** zurückgegriffen, um die Umsetzung von $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$ mit $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ zu gewährleisten. Auch in diesem Fall wurde mit $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$ **13** ein Analogieprodukt

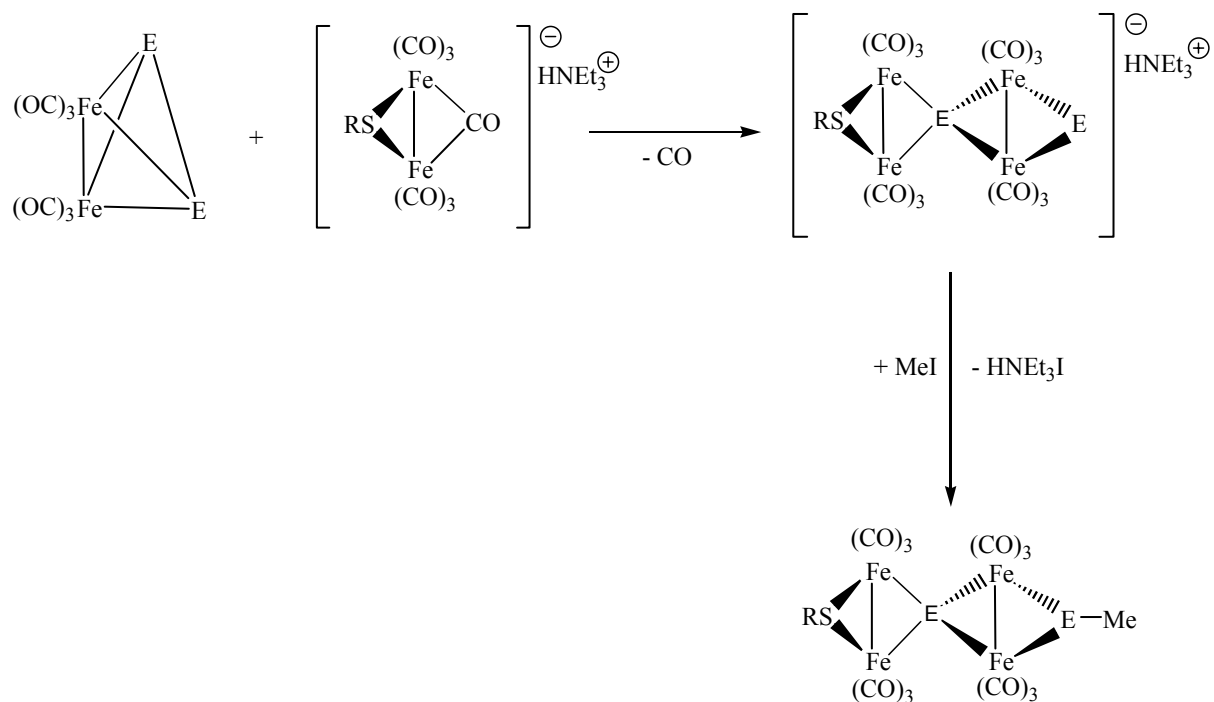
erhalten. Zwar konnten von dieser Verbindung keine Einkristalle gezüchtet werden, jedoch sprechen alle spektroskopischen Daten im Vergleich zu denjenigen von **8** für die obige Strukturformel. So liegt die chemische Verschiebung des verbrückenden μ -H-Liganden im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = -14.36$, vergleichbar mit der des analogen Methylderivates $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **8** ($\delta = -14.33$). Darüberhinaus weist das Spektrum wie im Falle von **12** Resonanzen der *sec*-Bu-Protonen im Bereich von 1.09-2.25 ppm auf. Auch das IR-Spektrum von **13** ähnelt im ν_{CO} -Schwingungsbereich dem des Methylderivates, so daß von einer Übereinstimmung der Molekülstrukturen von $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$ und **8** ausgegangen wird.

2.4 Aufbau von Spirocyclen durch Addition von Metallnukleophilen an die elektrophilen Dieisenkomplexe $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ (E = S, Se, Te)

2.4.1 Zum Kenntnisstand

Der gespannte, hochreaktive Dichalcogenidokomplex $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$ wird, wie im vorangegangenen Kapitel 2.3 gezeigt, problemlos von organischen Nukleophilen wie etwa Grignard- oder Hydridübertragungsreagenzien zu Anionen des Typs $[\text{Fe}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6]^-$ geöffnet. Die Arbeitsgruppe Song et al. konnte zeigen, daß dieser nukleophile Angriff nicht nur auf organische Reagenzien beschränkt ist [36, 39]. Vielmehr lassen sich auch nukleophile Metallkomplexe zur Spaltung der Dichalcogenbindung in der Reihe $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ einsetzen. Als Beispiel sei die Reaktion von $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ mit $\text{HNEt}_3[\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\mu\text{-CO})(\text{CO})_6]^-$ aufgeführt, die spirocyclische Anionen des Typs $[(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\mu\text{-E})(\text{CO})_6]^-$ liefert, welche sich anschließend durch Zugabe von z.B. MeI zu den Neutralverbindungen $(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\mu\text{-EMe})(\text{CO})_6$ umsetzen lassen (s. Abbildung 14) [39].

Abbildung 14: Reaktion von $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ ($\text{E} = \text{S, Se, Te}$) mit Metallnukleophilen zu chalcogenzentrierten Eisenspirocyclen [39]

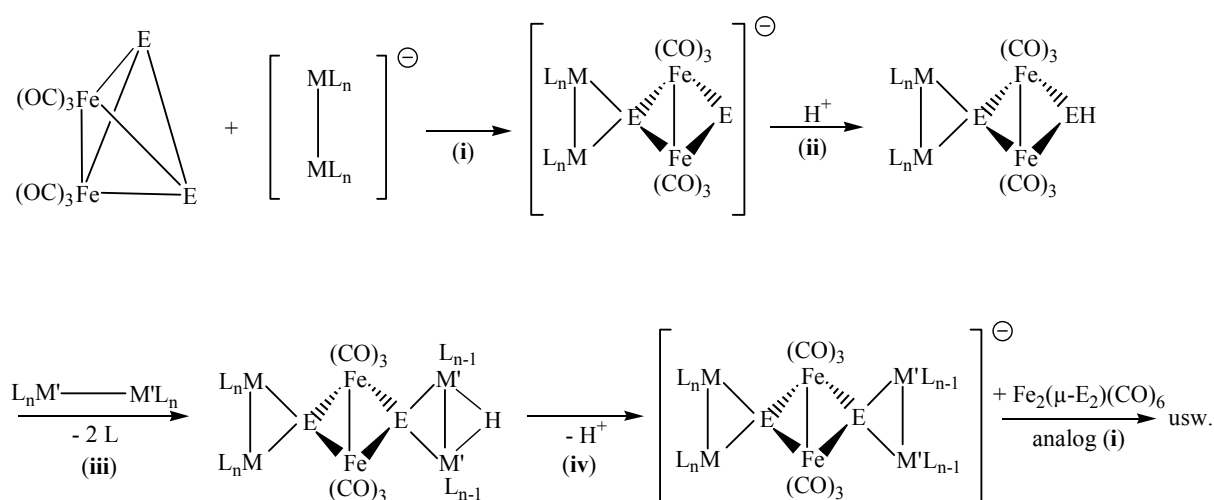


Auf der Basis eines derartigen Reaktionsschemas konnten *Song* et al. eine Vielzahl chalcogenzentrierter spirocyclischer Eisencarbonylkomplexe synthetisieren und strukturell charakterisieren.

Durch eigene Experimente wurde nun überprüft, ob sich auf diese Art und Weise auch heteronukleare spirocyclische Systeme darstellen lassen. Dabei ging es nicht nur darum, eine weitere Reihe von neuen Spirocyclen zu synthetisieren, sondern diese möglichst auch in hohen Ausbeuten zu isolieren. Außerdem sollten die neuen Verbindungen über eine zusätzliche Funktionalität verfügen, um einen weiteren Ausbau der Molekülgröße zu erreichen. Kritisch ist für die Synthesemethode nach *Song* anzumerken, daß sie, auf reine Eisencarbonylverbindungen angewendet, keine Möglichkeit beinhaltet, die erhaltenen Spirocyclen zu erweitern, um eventuell spirocyclische Ketten aufzubauen. Ein auf letztgenannten Zweck ausgerichtetes Synthesekonzept muß gewährleisten, daß nach jedem Aufbau eines Spiroatoms eine

Funktionalität im Molekül so vorhanden ist, daß es den Aufbau eines weiteren Spirozentroids ermöglicht. Hieraus entwickelte sich die Überlegung, die bekannte Methode mit der schon bewährten oxidativen Addition μ -EH-verbrückter Komplexe zu kombinieren. Die folgende Abbildung 15 skizziert das resultierende Konzept.

Abbildung 15: Synthesekonzept zum Aufbau von heteronuklearen oligomeren Spirocyclen



Es beginnt im ersten Schritt (i) mit der Methode nach Song et al., d.h. $Fe_2(\mu-E_2)(CO)_6$ wird mit einem geeigneten mehrkernigen Metallnukleophil zur Reaktion gebracht. Dabei wird die Chalcogen-Chalcogen-Bindung gespalten und das erste Spiroatom aufgebaut. Im nächsten Schritt (ii) wird die negativ geladene μ -E-Brücke des entstandenen Anions unter Ausbildung von μ -EH protoniert. Da μ -TeH-Brücken bekanntermaßen zu instabil sind [56], ist dieser Reaktionsschritt jedoch nur für $E = S$ und Se möglich. Im Folgenden kommt es zur oxidativen Addition des μ -EH-verbrückten Spirocyclus an ein reaktives mehrkerniges Metallcarbonyl (Schritt (iii)). Aus dieser Reaktion geht ein doppelspirocyclisches Molekül hervor, das μ -H funktionalisiert ist und damit den weiteren Aufbau von Spiroatomen erlaubt. Dazu wird die Verbindung zunächst mit einer Base deprotoniert (Schritt (iv)). Um den

Reaktionskreislauf zu schließen kann das erhaltene Anion in Analogie zu Schritt (i) mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ umgesetzt werden um somit das nächste Spiroatom zu erzeugen. Da beim Aufbau solch großer Moleküle mit starken sterischen Problemen zu rechnen ist (vgl. $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ [49]), sollte im Verlauf eines Kettenaufbaus überprüft werden, ob diese oder andere Faktoren einen Aufbau oligomerer spirocyclischer Komplexketten einschränken.

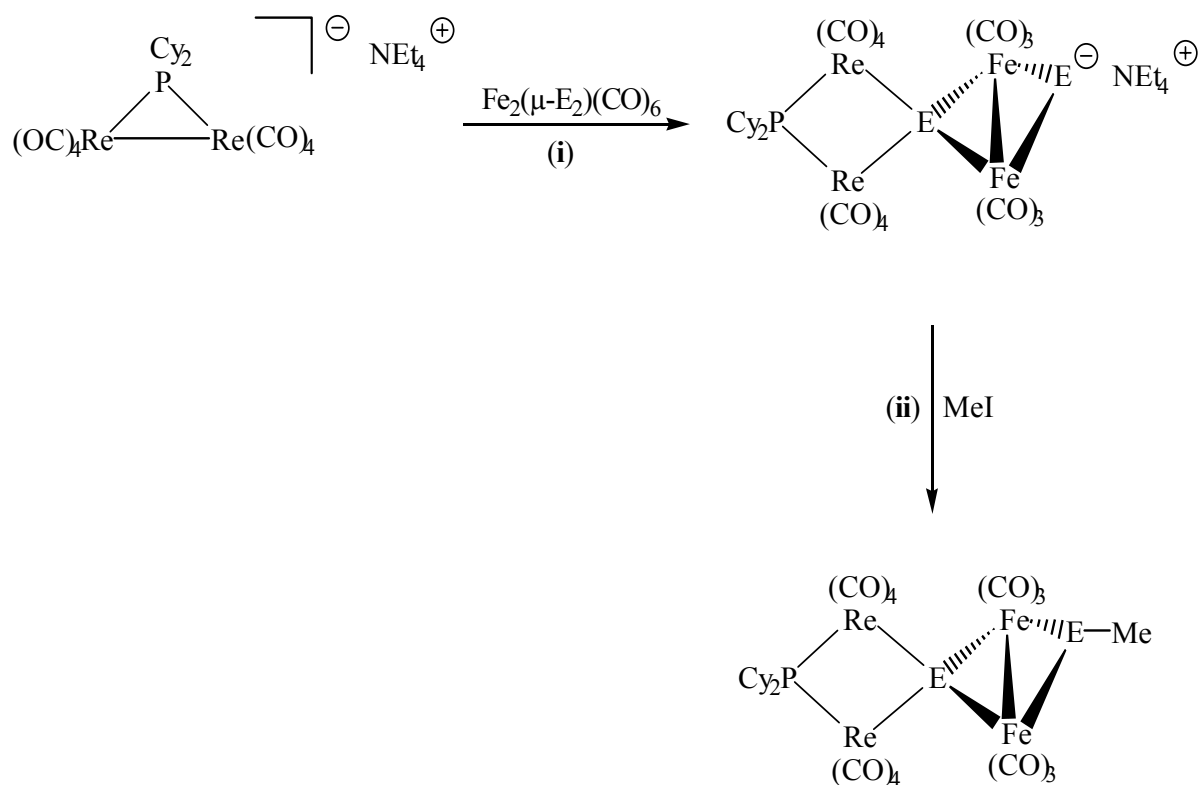
Für ein solches Vorhaben wurde nach einem geeigneten Metallnukleophil gesucht, welches die folgenden Kriterien zu erfüllen hat: a) Präparierbarkeit in großen Stoffmengen, b) spektroskopisch leicht identifizierbare Molekülfragmente und c) ausreichende Nukleophilie gegenüber $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$. Solche Forderungen sollten beim Anion $[\text{Re}_2(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8]^-$ zutreffen. Letzteres ist ein einfach zugängliches, sehr gutes Nukleophil, das mit vielen Elektrophilen wie z.B. ClMPPh_3 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) [69], HgCl_2 [70] oder $[\text{Rh}(\text{CO})_x]\text{ClO}$ [71-72] unter Bildung von trinuklearen heterometallischen Komplexen wie z.B. $\text{Re}_2(\text{MPPh}_3)(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8$ reagiert. Weiterhin besitzt dieses Edukt eine Phosphorsonde für reaktionsbegleitende ^{31}P -NMR-Messungen zur Charakterisierung von Zwischen- und Endprodukten. Mit dem Anion $[\text{Re}_2(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8]^-$ sollte es gemäß des erstellten Konzeptes gelingen, eine spirocyclische Verbindung, in welcher die Dirheniumkante phosphido-chalcogenido-verbrückt ist, darzustellen. Da eine Reihe von Komplexen des Typs $\text{Re}_2(\mu\text{-ER})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ bekannt sind [51], würde ein Vergleich der zumindest ähnlichen chemischen Verschiebungen der $\mu\text{-P}$ -Liganden eine schnelle und sichere Aussage über den Reaktionsverlauf erlauben.

Die Schwierigkeit bei der Wahl eines geeigneten Metallnukleophils wird auch darin offensichtlich, daß das Anion $[\text{Mn}_2(\mu\text{-PR}_2)(\text{CO})_8]^-$, wie das bezeichnete Rheniumhomologe solche aufgeführten positiven Eigenschaften hat [73-74], aber bei der Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ im Gegensatz zum homologen Dirheniumanion keine Reaktivität zeigt.

2.4.2 Umsetzung von $\text{NEt}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ ($\text{E} = \text{S, Se, Te}$) und Abfangen der anionischen Intermediate mit Mel

Zunächst wurde mit der Umsetzung von $\text{NEt}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$ in THF-Lösung begonnen. Beide Edukte sind gut zugänglich. Auch hier konnte wie bei der entsprechenden Reaktion von $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ mit Grignard-Reagenzien (s. Kapitel 2.3) ein Farbwechsel der Reaktionslösung von orange nach smaragdgrün beobachtet werden, der die quantitative Bildung des Anions $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S})(\text{CO})_6]^-$ **14** anzeigte. Dieses war sehr oxidationsempfindlich, konnte jedoch stets *in situ* mittels gemessener ν_{CO} -IR- und ^{31}P -NMR-Spektren charakterisiert werden. Das mit $\delta = -76.0$ deutlich hochfeldverschobene Signal der Phosphidobrücke belegt, daß zwischen den beiden Rheniumatomen keine bindende Wechselwirkung existiert [51]. Das bedeutet wiederum, daß die Rheniumkante zusätzlich zum $\mu\text{-P}$ -Liganden durch einen weiteren 3-Elektronendonator verbrückt sein muß, um die sogenannte 18 VE-Regel zu erfüllen [75]. Den 3-Elektronendonator stellt in diesem Fall der $\mu_4\text{-S}$ -Ligand dar, der jeweils drei Elektronen an die Dirheniumkante und an die Dieisenkante abgibt. Das Anion **14** wurde zunächst mit Mel abgefangen und der gewünschte heteronukleare Spirocylenkomplex $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **15** in 75% Ausbeute isoliert. **15** konnte mit Hilfe von spektroskopischen Daten sowie durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Molekülstruktur von **15** erlaubte indirekt auf die Struktur des anionischen Precursorkomplexes **14** zu schließen.

Abbildung 16: Bildung von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\mu\text{-EMe})(\text{CO})_6$ (E = S, Se, Te)



Molekülstruktur von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **15:** Die Verbindung kristallisierte aus Chloroformlösung in Gegenwart von n-Pentan. Im Kristall bilden Z = 4 Moleküle eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit den Gitterparametern $a = 9.766(5) \text{ \AA}$, $b = 17.954(2) \text{ \AA}$, $c = 20.300(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 93.73(3)^\circ$. In Tabelle 6 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt, Abbildung 17 zeigt die Molekülstruktur von **15**.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **15**

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Fe1-Fe2	2.537(2)	Re1-S1-Re2	99.66(8)
Fe1-S1	2.320(3)	Re1-P1-Re2	101.51(9)
Fe2-S1	2.290(3)	Fe1-S1-Fe2	66.78(8)
Fe1-S2	2.250(3)	Fe1-S2-Fe2	68.56(9)
Fe2-S2	2.254(3)	P1-Re1-S1	79.26(8)
Re1-S1	2.535(3)	P1-Re2-S1	78.48(8)
Re2-S1	2.575(2)	S1-Fe1-S2	77.60(10)
Re1-P1	2.519(2)	S1-Fe2-S2	78.12(10)
Re2-P1	2.523(3)		
S2-C41	1.832(9)		

Das zentrale Element des Moleküls bildet ein μ_4 -S-Spiroatom, über welches ein phosphido-verbrücktes Dirheniumfragment und ein sulfido-verbrücktes Dieisenfragment miteinander verknüpft sind. Der Abstand der beiden Rheniumatome von 3.905(2) Å zeigt deutlich, daß im Einklang mit der 18-VE-Regel keine Metall-Metall-Bindung vorliegt. Ähnliche einfache phosphidosulfido-verbrückte Komplexe wie $\text{Re}_2(\mu\text{-SPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ ($d(\text{Re}\dots\text{Re}) = 3.889(1)$ Å) [51] weisen einen fast identischen nichtbindenden Abstand auf. Auch die von den Brückenatomen eingeschlossenen Winkel Re1-S1-Re2 von 99.66(8)° und Re1-P1-Re2 von 101.51(9)° sind im Vergleich zu den entsprechenden Winkeln in $\text{Re}_2(\mu\text{-SPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ von 101.40(10)° und 100.44(11)° nahezu unverändert. Der Re_2PS -Ring ist entlang des Re...Re-Vektors merklich gefaltet und weist zwischen der PRe_2 - und der Re_2S -Ebene einen Dihedralwinkel von 12.4(1)° auf. Auffällig ist der vergleichsweise kleine Winkel C31-P1-C21 von 102.7(1)°, der belegt, daß die beiden Cyclohexylringe räumlich sehr dicht beieinander liegen. Die Verbindung $\text{Re}_2(\mu\text{-SPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ weist mit 107.5(3)° an dieser Stelle einen deutlich größeren

Winkel auf. Die Folge des kleinen C-P-C-Winkels in **15** ist eine eingeschränkte freie Rotation der Cyclohexylreste um die C21-P1- bzw. C31-P1-Bindung (vgl. nachfolgende Diskussion der NMR-Daten). Die CO-Liganden weisen aufgrund der Faltung des Re_2PS -Ringes Torsionswinkel C-Re-Re-C von 0.1° bis 9.9° auf, stehen aber dennoch prinzipiell gestaffelt. Der mit 9.9° größte Torsionswinkel C4-Re1-Re2-C7 kommt durch sterische Wechselwirkungen der CO-Liganden 4 und 7 der Dieiseneinheit zustande. In letzterer, die eine für diese Art von Komplexen typische Butterflystruktur aufweist, besitzen die beiden Eisenatome eine Bindungslänge von $2.537(3)$ Å. Die übrigen Parameter dieses Komplexfragmentes stimmen gut mit denen der zuvor diskutierten Spirocyclen mit Dieiseneinheit überein. So kann man den Dihedralwinkel $\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})/\text{S2Fe}_2$ von $98.3(2)^\circ$ im Vergleich mit dem der ähnlichen Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **8** von 97.9° erwartungsgemäß als nahezu unverändert ansehen. Als Ergebnis der vorangegangenen Strukturdiskussion kann festgehalten werden, daß die Dirhenium- bzw. die Dieiseneinheit nur wenig durch die spirocyclische Verknüpfung beeinflusst werden. Demzufolge sollten sich auch die beiden Komplexeinheiten untereinander nur geringfügig stören. Das Zutreffen dieser Annahme läßt sich auch in diesem Fall mit Hilfe des Dihedralwinkels $\text{Re}_2\text{S}/\text{SFe}_2$ und dem Abknicken der Dirheniumeinheit von dem $\mu\text{-SMe}$ -Liganden überprüfen. Der genannte Dihedralwinkel beträgt $86.1(2)^\circ$ und liegt damit nah am Idealwinkel von 90° . Die das Ausmaß des Abknickens anzeigenden Winkel Re1-S1-X1A und Re2-S1-X1A (X1A = Mitte der Fe-Fe-Bindung) sind mit $131.0(2)^\circ$ bzw. $129.3(2)^\circ$ praktisch gleich groß. Folglich weist das Molekül tatsächlich analog der Vergleichsverbindung **8** eine unverzerrte, beinahe ideale spirocyclische Geometrie auf.

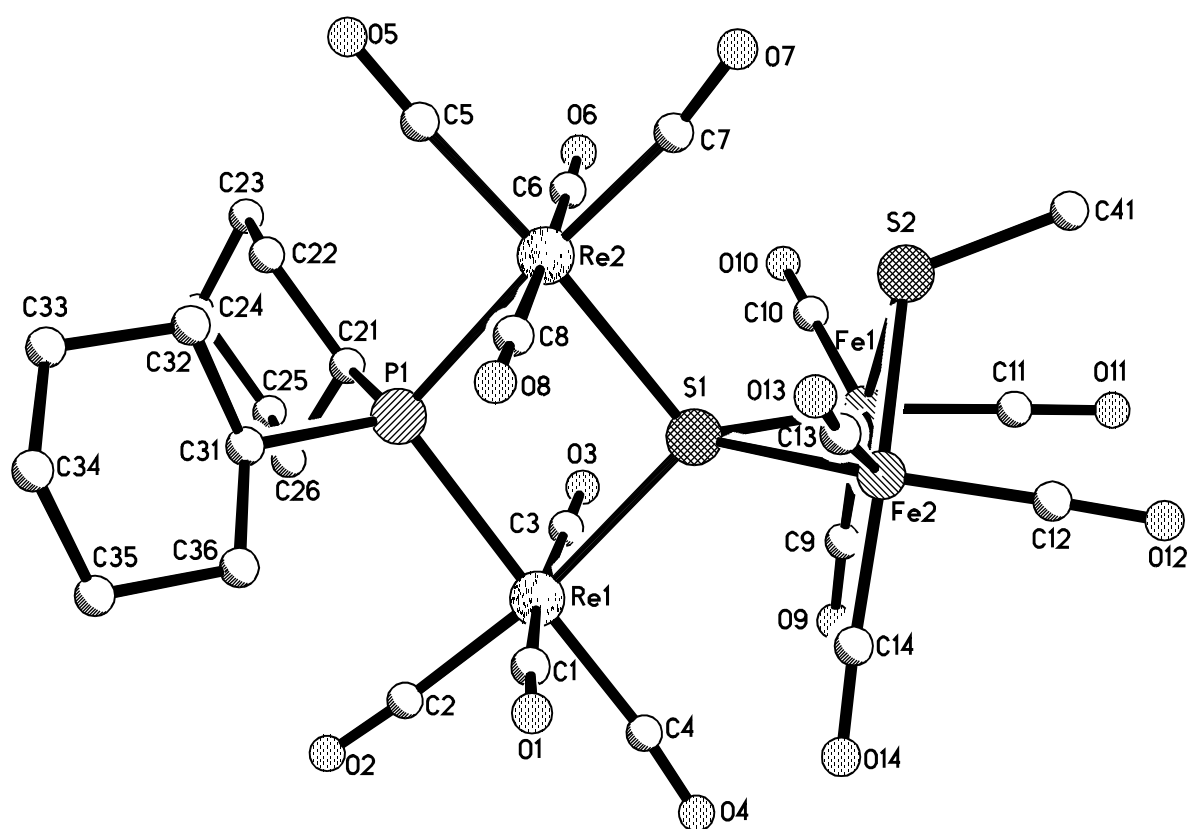


Abbildung 17: Molekülstruktur von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **15** ohne H-Atomlagen

Das Schwingungsbandenmuster des IR-Spektrums von **15**, welches 6 ν_{CO} -Absorptionen aufweist, erscheint wie eine Überlagerung der Spektren von $\text{Re}_2(\mu\text{-SPh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ [51] und $\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})_2(\text{CO})_6$ [82], was aufgrund der aus diesen Fragmenten zusammengesetzten Struktur nicht überrascht. Das Signal der Methylgruppe erscheint im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 2.18$ und ist damit vergleichbar mit Resonanzen derartiger Gruppen in ähnlichen Verbindungen wie z.B. in $(\mu_4\text{-S})[\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6]_2$ ($\delta = 2.17$) [2]. Die entsprechende chemische Verschiebung des Methylkohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt bei $\delta = 19.5$. Die Molekülstruktur von **15** weist eine bezüglich der Dirheniumeinheit *exo*-Orientierung der Methylgruppe auf. Anhand der NMR-Daten kann die Existenz eines *endo*-Isomers nicht eindeutig ausgeschlossen werden, da durch die Inversion des Schwefels [76] die Möglichkeit besteht, daß sich beide Isomere eventuell sehr schnell ineinander umlagern. Dies hätte ebenfalls nur ein Signal des Methylkohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum zur Folge. Bei Betrachtung der oben diskutierten Molekülstruktur erscheint die Existenz eines *endo*-Isomers allerdings recht unwahrscheinlich, da es aufgrund der direkten Ausrichtung der Methylgruppe auf den C7O7-Liganden zu enormen sterischen Wechselwirkungen kommen würde (vgl. Abb. 17). Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **15** liefert darüberhinaus im Bereich der CO-Ligandenresonanzen Informationen über das dynamische Verhalten des Moleküls. Erwartungsgemäß erscheinen sechs Signale der Dirheniumeinheit im Bereich von $\delta = 186.6$ bis 193.1 , wohingegen die Dieiseneinheit nur zwei Signale bei $\delta = 208.1$ und 208.9 aufweist. In letzterem Fall wären eigentlich drei Peaks zu erwarten gewesen. Diese Tatsache läßt sich dadurch erklären, daß je zwei CO-Liganden pro Eisenatom fluxional sind. Das wiederum bedeutet, daß die besagten Liganden so schnell die Koordinationsplätze tauschen, daß die Auflösung des zur Messung herangezogenen NMR-Spektrometers nicht ausreicht, um deren Einzelresonanzen anzuzeigen. Auch der Bereich der chemischen Verschiebung der Cyclohexyl-Kohlenstoffatome ist auffällig. So treten hier anstelle der erwarteten vier Signale insgesamt sechs Resonanzen auf. Erklären läßt sich dieses Ergebnis mit Hilfe des schon in der Strukturdiskussion angesprochenen kleinen C-P-C Winkels an der Phosphidobrücke. Wahrscheinlich ist als Folge der daraus resultierenden räumlichen Nähe die freie Drehbarkeit der Cyclohexylringe um die jeweiligen C-P-Bindungen eingeschränkt, so daß die beiden

Atome C² und C⁶ bzw. C³ und C⁵ in jedem der beiden Ringe nicht mehr äquivalent sind. Aus diesem Grund weist das ¹³C-NMR-Spektrum in diesem Bereich eine höhere Anzahl an Signalen als erwartet auf. Die chemische Verschiebung der Phosphidobrücke im ³¹P-NMR-Spektrum von $\delta = -78.8$ ist vergleichbar mit derjenigen der entsprechenden Verbindung (CO)₈(μ-H)Re₂(μ₄-S)Re₂(μ-PCy₂)(CO)₈ ($\delta(\mu\text{-P}) = -80.0$) [51] und belegt weiterhin, daß im Molekül keine Re-Re-Bindung vorliegt.

Die analogen Umsetzungen von Fe₂(μ-E₂)(CO)₆ (E = Se, Te) mit NEt₄[Re₂(μ-PCy₂)(CO)₈] verliefen entsprechend der Schwefelvariante und lieferten erwartungsgemäß nach Abfangen der Zwischenstufe mit MeI die heteronuklearen Spirocyclenkomplexe (CO)₈(μ-PCy₂)Re₂(μ₄-E)Fe₂(μ-EMe)(CO)₆ (E = Se **16**, Te **17**). Beide Verbindungen konnten mittels ¹H-, ³¹P-, ¹³C-NMR- und IR-spektroskopischer Daten charakterisiert werden. Aufgrund der extremen Oxidationsempfindlichkeit war eine spektroskopische *in situ* Charakterisierung der jeweiligen anionischen Vorstufen [(CO)₈(μ-PCy₂)Re₂(μ₄-E)Fe₂(μ-E)(CO)₆]⁻ nicht möglich. Jedoch konnte sowohl von den Produkten **16** als auch von **17** die Molekülstruktur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert werden.

Molekülstruktur von (CO)₈(μ-PCy₂)Re₂(μ₄-Se)Fe₂(μ-SeMe)(CO)₆ **16:** Die Titelverbindung kristallisierte in Form von rotorangen Kristallen aus Chloroformlösung in Gegenwart von n-Pentan. Darin bilden Z = 4 Formeleinheiten eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe P2₁/c mit den Gitterparametern a = 9.857(3) Å, b = 18.234(3) Å, c = 20.473(3) Å und β = 93.25(2)°. Tabelle 7 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder, Abbildung 18 zeigt die Molekülstruktur von **16**.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **16**

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Fe1-Fe2	2.5762(18)	Re1-Se1-Re2	98.20(3)
Fe1-Se1	2.4139(15)	Re1-P1-Re2	103.94(8)
Fe2-Se1	2.3924(15)	Fe1-Se1-Fe2	64.82(5)
Fe1-Se2	2.3599(19)	Fe1-Se2-Fe2	66.13(6)
Fe2-Se2	2.3620(17)	P1-Re1-Se1	78.99(6)
Re1-Se1	2.6270(11)	P1-Re2-Se1	78.18(5)
Re2-Se1	2.6885(10)	Se1-Fe1-Se2	78.56(5)
Re1-P1	2.529(2)	Se1-Fe2-Se2	78.95(5)
Re2-P1	2.543(2)		
Se2-C41	1.952(9)		

Die Titelverbindung kristallisierte isotyp zum Schwefelderivat **15**, so daß sich die beiden Strukturen nur geringfügig unterscheiden. Da die Re-Se-Bindungslängen aufgrund des höheren Selenradius größer sind, ist als Folge davon auch der Abstand zwischen den beiden Rheniumatomen mit 3.995(1) Å im Vergleich zu **15** (3.905(2) Å) leicht aufgeweitet. Der Dihedralwinkel $\text{Re}_2\text{P}/\text{Se1Re}_2$ beträgt $9.8(1)^\circ$ und ist damit nicht viel kleiner als der entsprechende Winkel von $12.4(1)^\circ$ der Schwefelverbindung. Allerdings fällt auf, daß er deutlich größer als der analoge Winkel ($2.1(1)^\circ$) in $\text{Re}_2(\mu\text{-SePh})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ [51] ist, obwohl dort der Bindungsabstand der Rheniumatome mit 3.950(1) Å nicht viel kleiner ist als in der Titelverbindung. Aus stereochemischer Blickrichtung würde eine vorhandene stärkere Faltung vom Re_2PSe -Ring mit einem sterisch anspruchsvolleren Dieisenfragment am $\mu_4\text{-Se}$ -Liganden vereinbar sein. Der Dihedralwinkel $\text{Fe}_2\text{Se1}/\text{Fe}_2\text{Se2}$ von $97.9(1)^\circ$ und der bindende Fe-Fe-Abstand von 2.5762(18) Å sind vergleichbar mit den entsprechenden Größen von

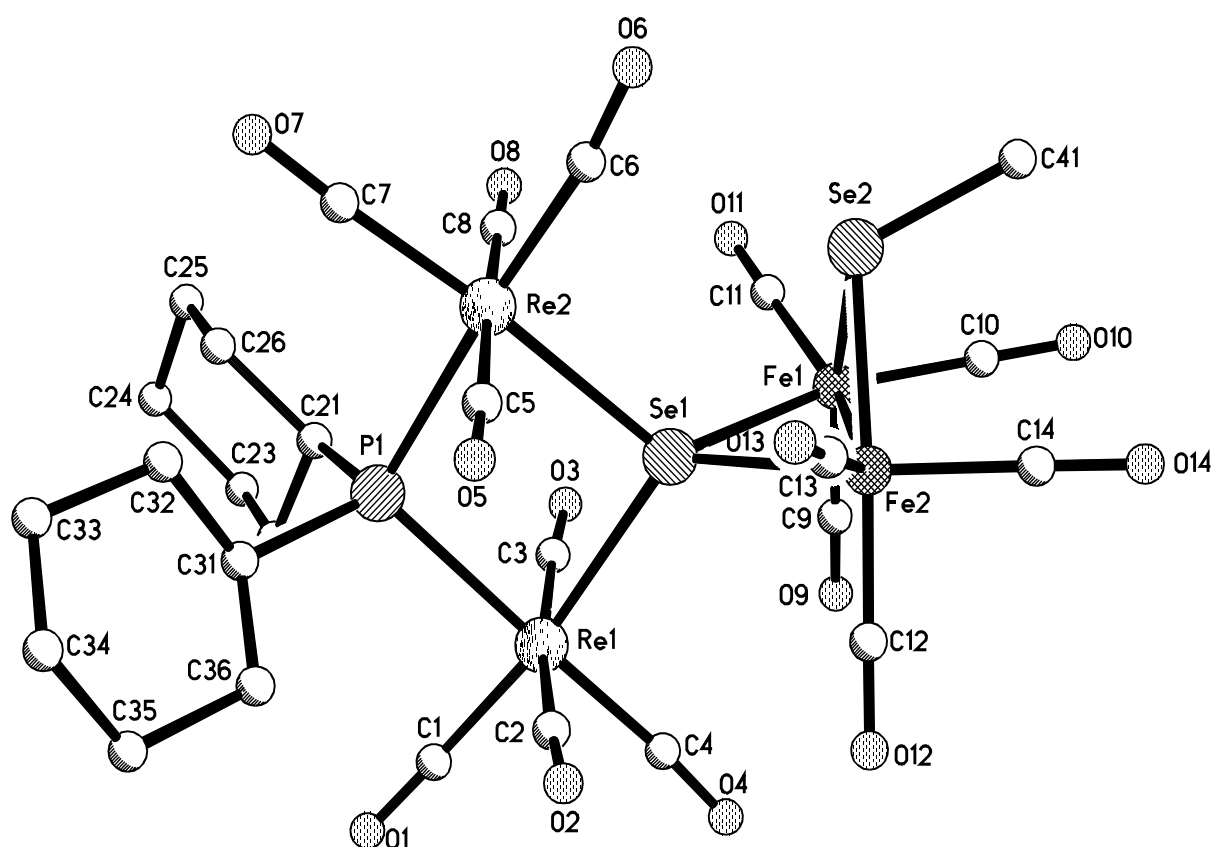


Abbildung 18: Molekülstruktur von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-SeMe})(\text{CO})_6$ **16** ohne H-Atomlagen

Dieiseneinheiten, die in Komplexen des Typs $(\text{CO})_6(\mu\text{-ER})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-SeR})(\text{CO})_6$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) auftreten [39]. Schließlich illustriert der Dihedralwinkel $\text{Re}_2\text{Se}/(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2$ von $86.7(1)^\circ$ und die nahezu gleichgroßen Winkel Re1-Se1-X1A und Re2-Se1-X1A ($\text{X1A} = \text{Mitte der Fe-Fe-Bindung}$) von $131.4(1)^\circ$ bzw. $130.4(1)^\circ$ in der Titelverbindung **16** eine annähernd ideale spirocyclische Geometrie.

Molekülstruktur von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\mu\text{-TeMe})(\text{CO})_6$ 17: Die Verbindung kristallisierte in Form von roten Kristallen aus Chloroformlösung in Gegenwart von n-Pentan. Darin bilden $Z = 4$ Moleküle eine trikline Elementarzelle der Raumgruppe P-1 mit den Gitterparametern $a = 9.2896(4) \text{ \AA}$, $b = 13.0401(6) \text{ \AA}$, $c = 15.9914(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 68.577(1)^\circ$, $\beta = 87.538(1)^\circ$ und $\gamma = 89.335(1)^\circ$. In Tabelle 8 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt, Abbildung 19 zeigt die Molekülstruktur von **17**.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **17**

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Fe1-Fe2	2.6476(9)	Re1-Te1-Re2	95.339(9)
Fe1-Te1	2.5432(7)	Re1-P1-Re2	107.78(4)
Fe2-Te1	2.5552(6)	Fe1-Te1-Fe2	62.57(2)
Fe1-Te2	2.5448(7)	Fe1-Te2-Fe2	62.73(2)
Fe2-Te2	2.5422(7)	P1-Re1-Te1	77.85(2)
Re1-Te1	2.7811(3)	P1-Re2-Te1	77.89(2)
Re2-Te1	2.7864(3)	Te1-Fe1-Te2	82.04(2)
Re1-P1	2.5516(10)	Te1-Fe2-Te2	81.860(19)
Re2-P1	2.5432(10)		
Te2-C41	2.147(5)		

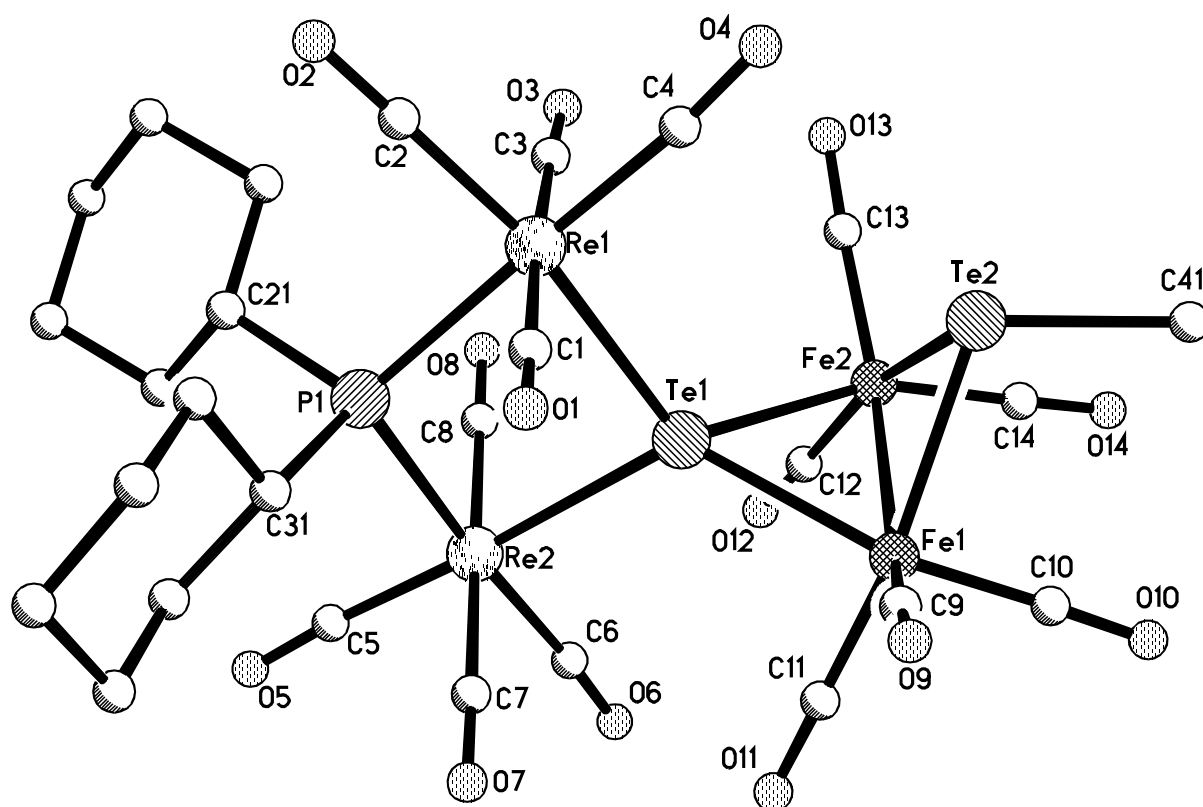


Abbildung 19: Molekülstruktur von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\mu\text{-TeMe})(\text{CO})_6$ **17** ohne H-Atomlagen

Die Stereochemie von **17** unterscheidet sich erwartungsgemäß nicht wesentlich von der analogen Schwefelverbindung **15** und dem Selenderivat **16**. Da der Atomradius von Tellur größer ist, sind selbstverständlich auch die Re-Te-Bindungslängen aufgeweitet. Als Folge davon ist die Länge von 4.116(1) Å zwischen den beiden Rheniumatomen im Vergleich zu **15** (3.905(2) Å) und **16** (3.995(1) Å) signifikant vergrößert. Es fällt auch hier auf, daß die Cyclohexylreste, wie der relativ kleine Winkel C31-P1-C21 von 102.1(1)° zeigt, sehr nah zueinander stehen. Als Konsequenz davon ist die freie Rotation der Cyclohexylringe um die C21-P- bzw. C31-P-Bindung eingeschränkt, was auch bei **15** und **16** beobachtet wurde. Der Dihedralwinkel Re₂P/Te1Re₂ beträgt 12.7(1)° und ist damit fast genauso groß wie der entsprechende Winkel in **15** (12.4(1)°). Auch der Dihedralwinkel Fe₂Te1/Fe₂Te2 von 100.3(1)° ist vergleichbar mit dem Winkel des Schwefel- bzw. Selenderivates (in **15**: 98.3(2)°; in **16**: 97.9(1)°). Daß sich die beiden durch den μ₄-Te-Liganden spirocyclisch verknüpften Molekülteile trotz der räumlichen Nähe nur wenig gegenseitig beeinflussen, belegt zum einen der Dihedralwinkel Re₂Te1/Te1Fe₂ von 93.7(1)°, der sehr nah am 90°-Winkel liegt. Zum anderen sind die Winkel Re1-Te1-X1A und Re2-Te1-X1A (X1A = Mitte der Bindung Fe1-Fe2) von 133.5(1)° bzw. 130.4(1)° praktisch gleich groß, was bedeutet, daß die Re₂-Komplexeinheit nur unwesentlich von der μ-TeMe-Brücke wegnickt. Das Molekül liegt demzufolge wie auch bei den Vergleichsverbindungen **15** und **16** der Fall in einer weitgehend unverzerrten, nahezu ideal spirocyclischen Geometrie vor.

2.4.3 Umsetzung von NEt₄[Re₂(μ-PCy₂)(CO)₈] mit Fe₂(μ-E₂)(CO)₆ (E = S, Se, Te) und Abfangen der anionischen Zwischenstufe mit CF₃COOH

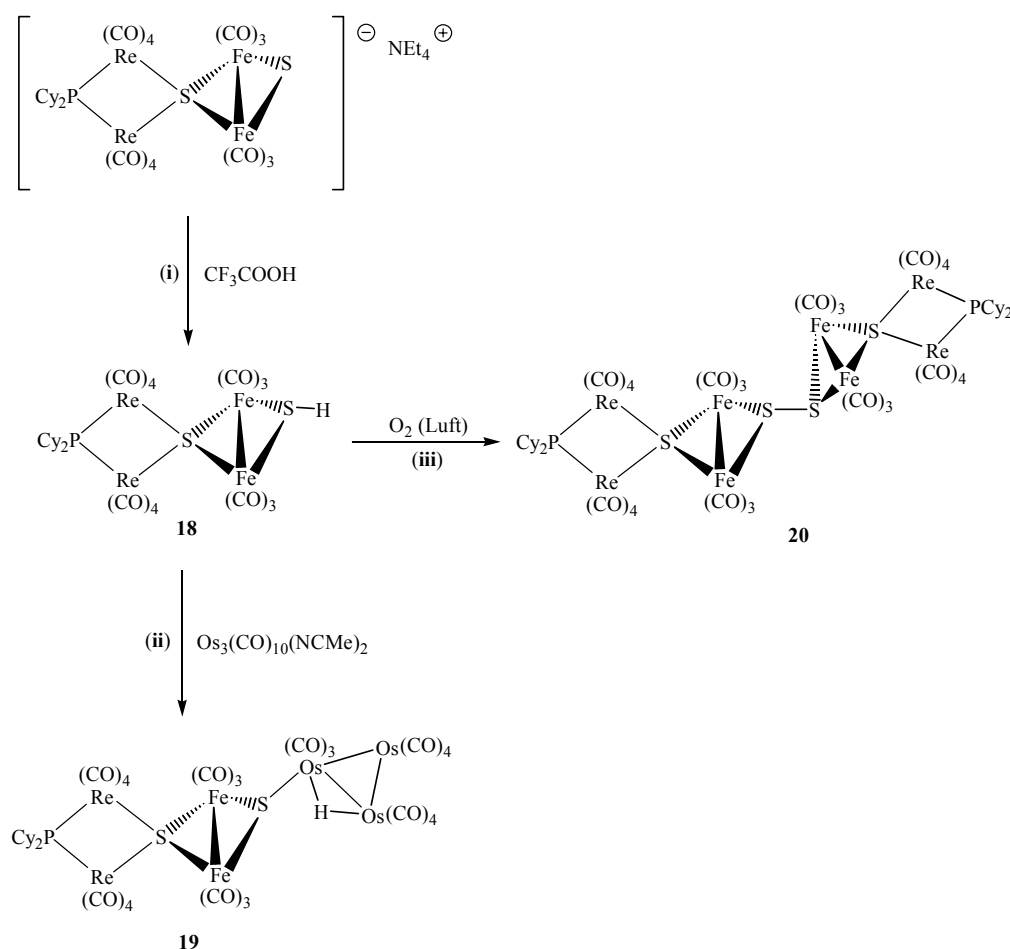
Das Abfangen der spirocyclischen anionischen Zwischenstufen [(CO)₈(μ-PCy₂)Re₂(μ₄-E)Fe₂(μ-E)(CO)₆]⁻ (E = S, Se, Te) mit MeI, wie im vorigen Kapitel beschrieben, wurde zu dessen Charakterisierung genutzt. Um die Zahl von spirocyclischen Zentren nach dem vorgestellten Konzept zu erreichen, eignete sich dieser Reaktionsweg nicht, weil er keine neue Funktionalität im Molekül erzeugt. Zur Verwirklichung des Konzepts sollte daher die anionische Zwischenstufe durch

Zugabe von CF_3COOH protoniert und somit eine $\mu\text{-EH}$ -Brücke aufgebaut werden, die anschließend unter Ausbildung des nächsten Spiroatoms oxidativ an einen weiteren reaktiven mehrkernigen Metallkomplex addiert werden sollte. Zunächst wurde daher das Anion $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S})(\text{CO})_6]^-$ **14** erzeugt und bei -78°C mit CF_3COOH versetzt, wobei ein Farbwechsel von smaragdgrün nach rot die Bildung des gewünschten Produktes $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_6$ **18** anzeigte. Die erhaltene Verbindung ist oxidationsempfindlich, konnte aber in 95% Ausbeute isoliert werden. Die spektroskopischen Eigenschaften von **18** stimmen wie erwartet größtenteils mit denen von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **15** überein. Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist jedoch zwei signifikante Unterschiede auf. Im Bereich der Resonanzen der an den Rheniumatomen koordinierten CO-Liganden liegen nur 5 anstelle der erwarteten 6 Signale vor. Dieses läßt sich mit einer zufälligen Entartung zweier Resonanzen erklären, was durch den Vergleich der relativen Intensitäten der Signale bestätigt wird. Darüber hinaus zeigt das Spektrum nur ein Signal für sämtliche CO-Liganden der Dieiseneinheit. Hier liegt eine Fluxionalität aller CO-Liganden an den beiden Eisenatomen vor. Das hat zur Folge, daß im Spektrum nur noch eine gemittelte Resonanz bei $\delta = 208.5$ erscheint. Obwohl sich die Titelverbindung nicht kristallisieren ließ, konnte die Existenz des $\mu\text{-SH}$ -Liganden trotzdem eindeutig im ^1H -NMR-Spektrum anhand des hochfeldverschobenen Signals bei $\delta = -0.58$ nachgewiesen werden. Es entspricht einer typischen chemischen Verschiebung von $\mu\text{-SH}$ -Brücken in mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen [49].

Um das Konzept des Aufbaus weiterer Spiroatome fortzuführen, wurde **18** *in situ* dargestellt und direkt mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ zur Reaktion gebracht. Die den Reaktionsverlauf begleitenden IR-Kontrollspektren zeigten, daß ein Primärprodukt entstand. Dieses konnte durch anschließende chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsansatzes isoliert werden. Anhand der spektroskopischen Daten dieser Verbindung ergab sich leider keine zweifelsfreie Charakterisierung für das gewünschte Produkt $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}$. So lag das Signal des $\mu\text{-H}$ -Liganden im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = -15.21$. Im Vergleich mit der chemischen Verschiebung der ähnlichen Verbindung $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **10** ($\delta(\mu\text{-H}) = -16.87$) wurde es bei einem kleineren Wert erwartet. Allerdings trat das Signal der Phosphidobrücke im ^{31}P -NMR-Spektrum mit $\delta = -72.2$

annähernd im Erwartungsbereich auf. Da das Zielmolekül die Molekülsymmetrie C_1 besitzt, war das erhaltene elfbändige ν_{CO} -IR-Spektrum der isolierten Verbindung nicht aussagekräftig. Weiterhin gelang es zunächst nicht Einkristalle des Produkts zu züchten, so daß über chemische Beweise eine Bestätigung für diese Zielverbindung gesucht wurde. Dazu wurde versucht, den erhaltenen Komplex mit DBU zu deprotonieren, was jedoch fehlschlug. Die gewünschte Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}$ hätte sich eigentlich problemlos deprotonieren lassen müssen. Da dies nicht der Fall war, wurden erneute intensive Bemühungen angestellt, Einkristalle von dem Molekül zu erhalten. Schließlich gelang es nach einigen Wochen Kristalle zu züchten, deren röntgenographische Strukturanalyse vorhandene Molekülfragmente erkennen ließ. Anhand dieser konnte dann der tatsächlich eingetretene Reaktionsverlauf (Abb. 20) nachvollzogen werden.

Abbildung 20: Reaktion von **18** mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ und Luftsauerstoff



Die oxidative Addition der SH-Funktion von **18** an $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ verläuft völlig anders als erwartet. Ein derartiger Reaktionsablauf ist noch nie beobachtet worden. So folgt aus der Molekülstruktur von **19**, daß zunächst ein Acetonitrilligand in $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ durch die SH-Funktion als Donorligand substituiert wird. Nachfolgend tritt ein SH-Bindungsbruch unter Bildung eines μ_3 -S- und eines μ -H-Liganden ein. Überraschenderweise koordiniert der μ_3 -S-Ligand in äquatorialer Position am Osmiumatom, und nicht wie bei dem Produkt aus der Reaktion von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$ **1** mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ in axialer Position [49]. Die durch die äquatoriale Stellung hervorgerufene räumliche Distanz führt dazu, daß das freie Elektronenpaar am μ_3 -S-Liganden nicht in der Lage ist, den zweiten Acetonitrilliganden zu substituieren, um somit ein neues Spiroatom zu generieren. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird der scheinbar sehr labile Nitrilligand durch einen CO-Liganden substituiert, welcher wohl aus Zersetzungsreaktionen stammt, die die Bildung von **19** begleiteten. Die Tatsache, daß sich **19** nicht deprotonieren ließ, ist ebenfalls leicht anhand der Molekülstruktur zu erklären. Der μ -H-Ligand wird durch die van der Waals'schen Wirkungssphären benachbarter Atome gegenüber einem Angriff der räumlich anspruchsvollen Base DBU so stark abgeschirmt, daß eine Reaktion entfällt.

Um den gewünschten doppelspirocyclischen Komplex $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}$ doch noch zu erhalten, wurde **19** sowohl einer thermischen Belastung als auch UV-Bestrahlung in Toluol-Lösung unterworfen. Beides lieferte ausschließlich Zerfallsprodukte. Damit stand fest, daß das vorgestellte Konzept eine Erweiterung der Zahl der Spiroatome bei **19** nicht erlaubte.

Molekülstruktur von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}$ **19:** Die Verbindung kristallisierte aus Dichlormethanolösung in Gegenwart von n-Pentan. Im Kristall bilden $Z = 2$ Moleküle eine triklone Elementarzelle der Raumgruppe P-1 mit den Gitterparametern $a = 9.877(2) \text{ \AA}$, $b = 14.978(3) \text{ \AA}$, $c = 20.567(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 96.444(4)^\circ$, $\beta = 94.370(4)^\circ$ und $\gamma = 106.059(4)^\circ$. Tabelle 9 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder, Abbildung 21 zeigt grundlegende Teile der Molekülstruktur von **19**.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **19** (ohne Standardabweichungen)

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Os1-Os2	2.883	Os2-Os1-S1	177.6
Os1-Os3	3.018	Os3-Os1-S1	123.5
Os2-Os3	2.887	Os1-Os3-C25	120.4
Fe1-Fe2	2.512	Re1-S2-Re2	101.4
Fe1-S1	2.293	Re1-P1-Re2	102.0
Fe1-S2	2.300		
Fe2-S1	2.247		
Fe2-S2	2.327		
Re1-S2	2.547		
Re2-S2	2.522		
Re1-P1	2.522		
Re2-P1	2.526		
Os1-S1	2.438		

Die in der Tabelle aufgeführten Werte sind ohne Standardabweichung angegeben, weil die Molekülstrukturlösung unvollständig ist. Die Bindungsparameter ließen sich aus diesem Grund nicht endgültig verfeinern. Sie liefern deshalb nur Orientierungswerte. Die Unvollständigkeit der Molekülstruktur äußert sich beispielsweise in dem Fehlen der Atomlagen eines axialen CO-Liganden der Dirheniumeinheit und des Sauerstoffatoms an C25. Davon abgesehen ist das Grundgerüst prinzipiell mit $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **15** vergleichbar. Allerdings wurde in diesem die *exo*-Methylgruppe gegen ein ebenfalls *exo*-ständiges, durch den μ_3 -S-Liganden äquatorial substituiertes $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}$ -Fragment ausgetauscht. Dieser μ_3 -S-Ligand koordiniert demnach zusätzlich zur Verbrückung der Fe-Fe-Kante auch in äquatorialer Position an Os1. Darüber hinaus konnte der μ -H-Ligand nicht lokalisiert werden. Seine verbrückende Stellung an der Os1-Os3-

Kante ergibt sich indirekt anhand einer erkennbaren Aufweitung der zugehörigen Bindungswinkel Os3-Os1-S1 und Os1-Os3-C25 von 123.5° bzw. 120.4° . Sowohl die Dirhenium- als auch die Dieiseneinheit, die über den spirocyclischen μ_4 -S-Liganden miteinander verknüpft sind, ähneln bezüglich ihrer Parameter der Vergleichsverbindung **15**. So besteht zwischen den beiden Rheniumatomen keine bindende Wechselwirkung, wie der Re-Re-Abstand von 3.923 \AA belegt. Wie auch in **15** beobachtet wird, ist der Re_2SP -Ring deutlich gefaltet, da er einen Butterflywinkel $\text{Re}_2\text{S2/P1Re}_2$ von 18.6° (**15**: $12.4(1)^\circ$) aufweist. Der entsprechende Butterflywinkel $\text{Fe}_2\text{S1/S2Fe}_2$ der Dieiseneinheit liegt mit 97.5° (**15**: $98.3(2)^\circ$) im Erwartungsbereich. Auch der Dihedralwinkel $\text{Fe}_2\text{S2/S2Re}_2$ von 82.0° ist von ähnlicher Größe wie der in $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **15** ($86.1(2)^\circ$). Die Betrachtung der Ausrichtung des Os_3 -Ringes führt zu interessanten Ergebnissen. Zunächst fällt auf, daß der μ_3 -S-Ligand in direkter Verlängerung der Os2-Os1-Kante an das Os1-Atom gebunden ist, wie der Winkel Os2-Os1-S1 von 177.6° verdeutlicht. Weiterhin zeigt der Torsionswinkel Os1-S1-S2-Re1 von 12.8° , daß die Dirheniumeinheit und der Os_3 -Ring nicht parallel zueinander ausgerichtet sind. Letzterer weist auf die Mitte der Dieisenkante, was durch den Torsionswinkel Os3-Os1-S1-X1A (X1A = Mitte der Fe-Fe-Bindung) von 3.8° zu erkennen ist. Diese Anordnung führt dazu, daß der die Os1-Os3-Kante verbrückende μ -H-Ligand praktisch in einer Tasche sitzt, die von den benachbarten CO-Liganden am Os_3 -Ring und den beiden von der Dieiseneinheit in Richtung Os_3 -Ring weisenden CO-Liganden gebildet wird. Die daraus resultierende totale räumliche Abschirmung erklärt, daß sich die Verbindung nicht deprotonieren ließ.

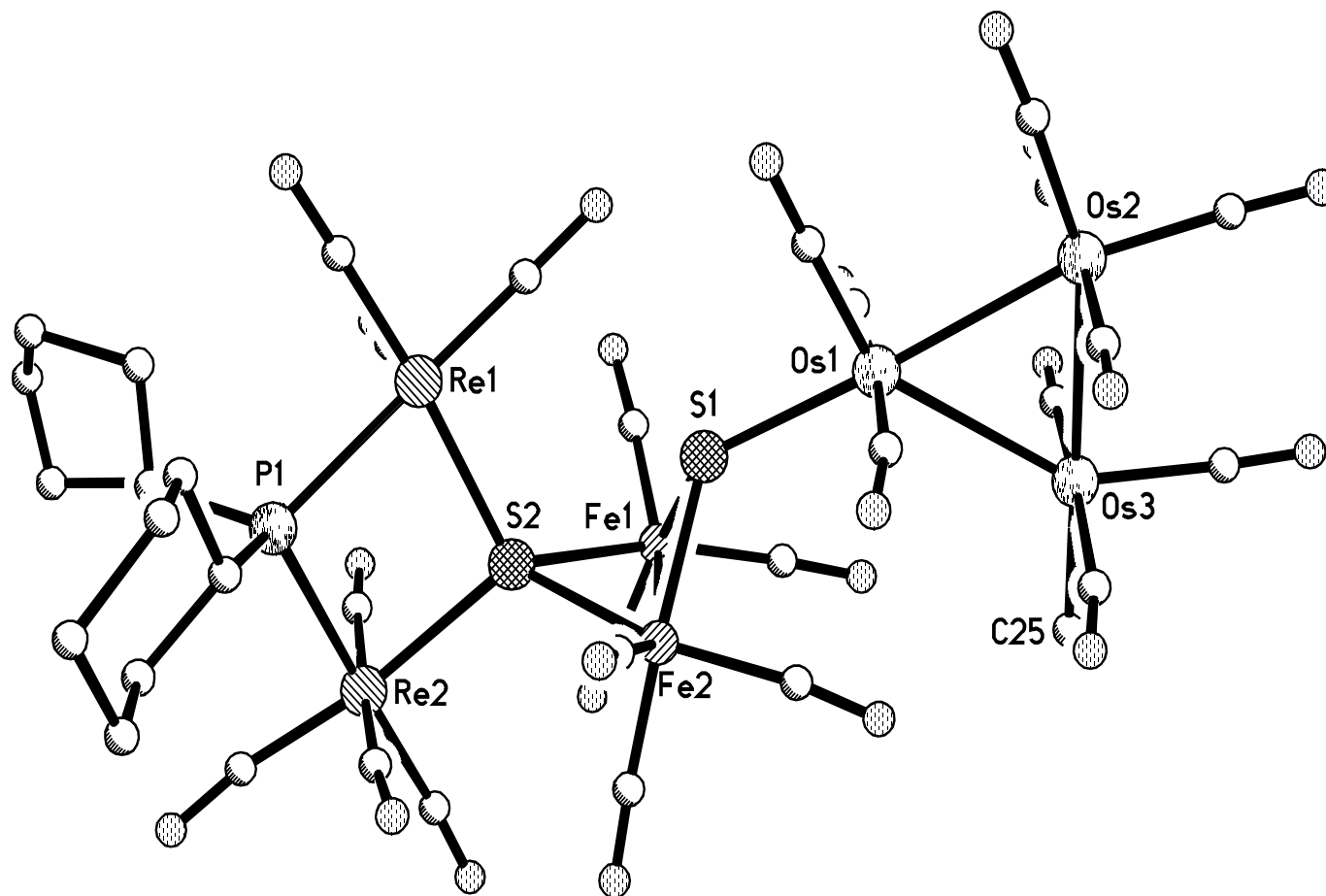


Abbildung 21: Unvollständige Molekülstruktur von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}$ **19**

Auf der Grundlage des nun bekannten Reaktionsverlaufes erschien es plausibel, durch die Umsetzung von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_6$ **18** mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ anstelle von $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ a priori sämtliche im Produkt benötigten CO-Liganden im Edukt anzubieten, um eine Steigerung der Stoffausbeute zu erzielen. Bedauerlicherweise waren die aus diesen Experimenten erhaltenen Ausbeuten mit den bisherigen vergleichbar. Da die Ausbeute demnach nur geringfügig von der Zahl der labilen Acetonitrilliganden in der eingesetzten Osmiumverbindung abhängt, sind die die Umsetzung begleitenden Zersetzungsreaktionen entscheidend für die Ausbeutereducierungen. Solche Nebenreaktionen deuten auf eine hohe Reaktivität der $\mu\text{-SH}$ -Funktion in **18** hin. Auch das weitere, beobachtete Reaktionsverhalten von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_6$ **18** spricht für eine ausgeprägte Reaktivität. So wird bei Anwesenheit kleinster Sauerstoffmengen **18** zum Disulfid $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-S}_2)$ **20** oxidiert (Abb. 20, Schritt (iii)), weshalb es sehr schwierig war, gute Kristalle von **18** zu erhalten. Wurde beispielsweise eine Lösung von **18** in Gegenwart von Luft angesetzt, so konnten schon nach kurzer Zeit rote Kristalle des Disulfids **20** in einer Ausbeute von 93% isoliert werden. Die Verbindung **20** war leider in allen handelsüblichen Lösungsmitteln unlöslich. Deshalb konnte ihre spektroskopische Charakterisierung nur über ein Festkörper-IR-Spektrum erfolgen. Dieses unterschied sich erwartungsgemäß im ν_{CO} -Schwingungsbereich kaum von dem IR-Spektrum der sehr ähnlichen Vorstufe **18**, da das Disulfid **20** im Prinzip aus zwei Molekülen der Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_6$ **18** aufgebaut ist. Die primär erhaltenen Kristalle des Disulfids **20** waren jedoch einkristallin und ermöglichten eine röntgenographische Charakterisierung.

Molekülstruktur von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-S}_2)$ **20:** Die Titelverbindung kristallisierte in Form von roten Kristallen aus Dichlormethanolösung in Gegenwart von n-Pentan. Darin bilden $Z = 4$ Formeleinheiten eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den folgenden Gitterparametern: $a = 14.793(3) \text{ \AA}$, $b = 15.605(5) \text{ \AA}$, $c = 32.027(9) \text{ \AA}$ und $\beta = 102.01(1)^\circ$. In Tabelle 10 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt, Abbildung 22 zeigt die Molekülstruktur von **20**.

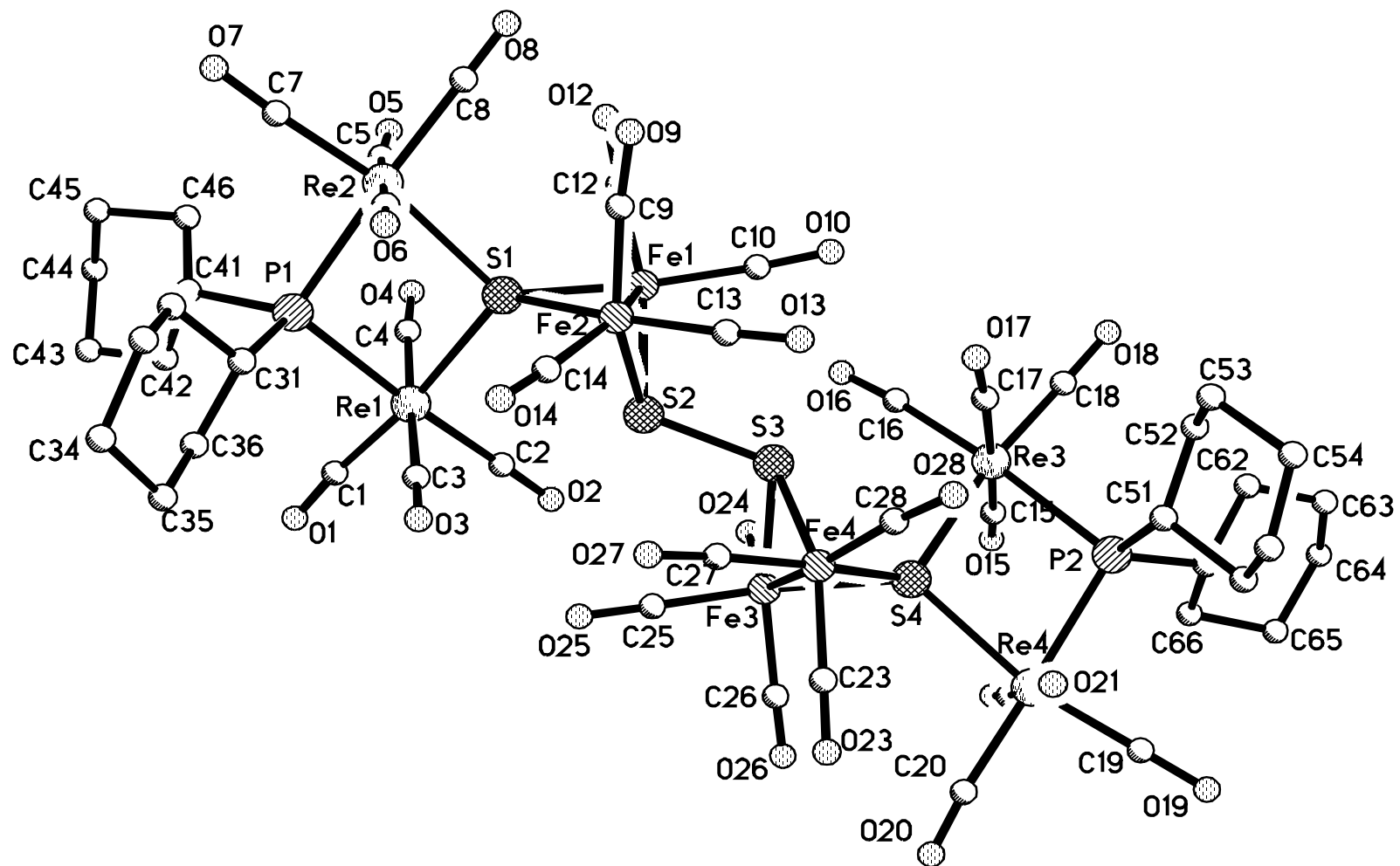


Abbildung 22: Molekülstruktur von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-S}_2)$ **20** ohne H-Atomlagen

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **20**

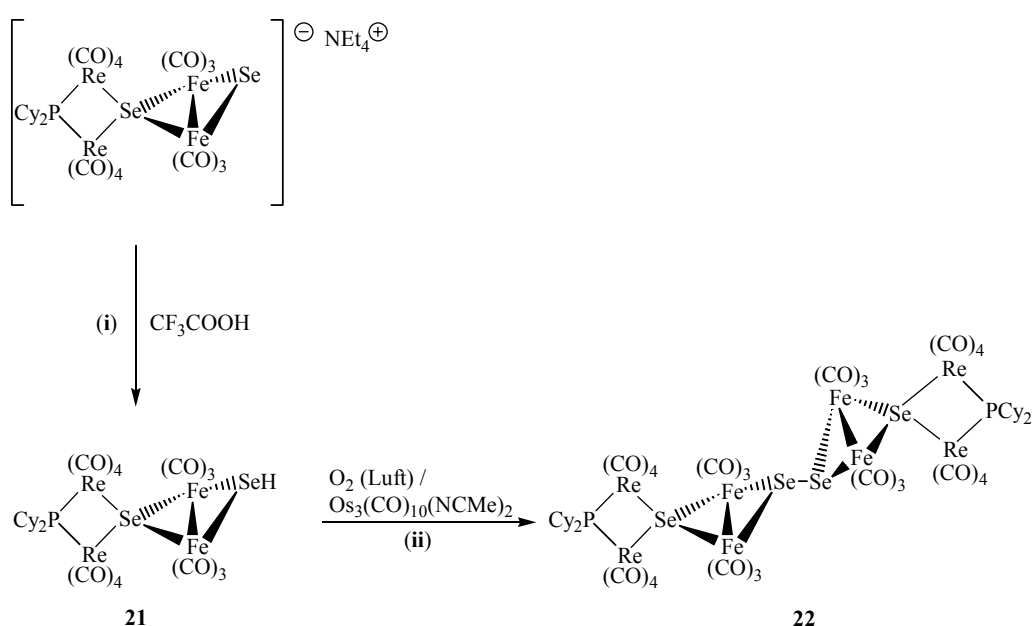
Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Fe1-Fe2	2.517(3)	Re1-S1-Re2	100.59(12)
Fe3-Fe4	2.497(3)	Re1-P1-Re2	101.82(14)
Fe1-S1	2.293(4)	Re3-S4-Re4	100.08(13)
Fe2-S1	2.315(4)	Re3-P2-Re4	102.13(13)
Fe1-S2	2.276(4)		
Fe2-S2	2.237(5)		
Fe3-S3	2.273(5)		
Fe4-S3	2.250(4)		
Fe3-S4	2.284(4)		
Fe4-S4	2.320(5)		
Re1-S1	2.551(4)		
Re2-S1	2.552(4)		
Re1-P1	2.526(4)		
Re2-P1	2.532(4)		
Re3-S4	2.580(4)		
Re4-S4	2.547(4)		
Re3-P2	2.528(4)		
Re4-P2	2.524(4)		
S2-S3	2.127(5)		

Bei der Titelverbindung handelt es sich im Prinzip um zwei $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S})(\text{CO})_6$ -Fragmente, die über eine Schwefel-Schwefel-Bindung zu einem Disulfid verknüpft sind. Aufgrund der räumlichen Nähe der CO-Liganden besteht vermutlich um die S-S-Bindung keine freie Drehbarkeit. Das Molekül liegt bezüglich der Disulfid-Bindung als nicht ideales *transoides* Konformer vor. Die beiden Molekülhälften sind um die S-S-Achse um $25.0(1)^\circ$ gegeneinander verdreht.

Dieses wird durch den Torsionswinkel X1A-S2-S3-X1B (X1A: Mitte der Fe1-Fe2-Bindung, X1B: Mitte der Bindung Fe3-Fe4) angezeigt. Die beiden Molekülhälften können von der zuvor besprochenen Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **15** abgeleitet werden, in welcher der verbrückende Schwefelligand mit einer Methylgruppe anstelle eines weiteren S-Atoms versehen ist. Erwartungsgemäß äußert sich diese Abweichung der Strukturen nur geringfügig in Unterschieden bei den Bindungsparametern. Besonders die Bindungslängen und einfachen Bindungswinkel von **20** stimmen sehr gut mit denen der Vergleichsverbindung **15** überein und werden daher nicht näher diskutiert. Dagegen führt die Betrachtung der auftretenden Dihedralwinkel zu interessanten neuen Erkenntnissen bezüglich des Ausmaßes der Verzerrung des Moleküls. Die Dihedralwinkel Fe1Fe2S1/S1Re1Re2 und Fe3Fe4S4/S4Re3Re4 betragen $77.3(1)^\circ$ bzw. $81.0(1)^\circ$ und sind damit im Vergleich zu dem entsprechenden Winkel in **15** ($\text{Re}_2\text{S}/\text{SFe}_2$ $86.1(2)^\circ$) deutlich kleiner. Die Butterflywinkel Fe1Fe2S1/Fe1Fe2S2 und Fe3Fe4S3/Fe3Fe4S4 sind dagegen mit Werten von $97.4(1)^\circ$ bzw. $96.0(1)^\circ$ praktisch unverändert gegenüber dem analogen Winkel von $98.3(2)^\circ$ in der Verbindung **15**. Unterschiede treten wiederum bei einem Vergleich der Faltung der Re_2PS -Ringe auf. Die Dihedralwinkel Re1Re2P1/Re1Re2S1 und Re3Re4P2/Re3Re4S4 der Titelverbindung betragen $24.4(1)^\circ$ bzw. $28.7(1)^\circ$ und sind signifikant größer als der entsprechende Winkel $\text{Re}_2\text{P}/\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})$ von $12.4(1)^\circ$ in **15**. Packungseffekte können für die enorme Zunahme der Faltung der Vierringe allein nicht verantwortlich sein. Vermutlich bewirken starke intramolekulare Wechselwirkungen eine derartige Deformation der Molekülteile, um so letztlich die sterischen Spannungen abzubauen. Im elektronisch ähnlichen *syn*-*di*axial substituierten Rheniumcarbonylkomplex $\text{Re}_2(\mu\text{-S}(\text{naph})_2)(\text{CO})_6(\text{HPCy}_2)_2$ [78] beträgt der Dihedralwinkel des Re_2S_2 -Rings sogar $42.2(1)^\circ$, was in diesem Fall eindeutig durch die *di*axiale Wechselwirkung der beiden sekundären Phosphanliganden hervorgerufen wird. Der Grund für die starke Faltung der Vierringe der Titelverbindung ist jedoch nicht so offensichtlich erkennbar.

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse zur SH-Funktion von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_6$ **18** veranschaulichen ein komplexes Reaktionsmuster. Es war deshalb davon auszugehen, daß solche Muster bei der analogen Selen- bzw. Tellurfunktion in den entsprechenden Komplexen in verstärkter Form auftreten würde. Tatsächlich ergab die Protonierung des Anions $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-Se})(\text{CO})_6]^-$ mit CF_3COOH eine extrem oxidationsempfindliche Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_6$ **21**, die sich aufgrund der reaktiven Empfindlichkeit der $\mu\text{-SeH}$ -Funktion nicht in Substanz isolieren ließ. Das Ergebnis zugehöriger Experimente führte jedesmal zur Gewinnung des Diselenids $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-Se}_2)$ **22**. Darum wurde **21** *in situ* dargestellt und direkt weiter mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ umgesetzt. Hieraus sollte zu erkennen sein, ob die zu **19** analoge Selenverbindung bzw. der gewünschte doppelspirocyclische Komplex zu generieren waren. Trotz umfangreicher experimenteller Bemühungen gelang keine oxidative Addition an eine der bisher verwendeten Triosmiumkomplexe mit labilen Acetonitrilliganden. Stets ereignete sich die bevorzugte Bildung des Diselenids **22**. Dieses war im Gegensatz zu dem analogen Disulfid **20** relativ gut in THF löslich und lieferte Einkristalle aus einer Chloroformlösung in Gegenwart von n-Pentan.

Abbildung 23: Reaktion von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_6$ **21** mit Sauerstoff und $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$



Ähnliche Beobachtungen machte *Song* et al. bei dem Versuch, selenzentrierte Eisencarbonylkomplexe darzustellen. Obwohl der analoge Doppelspirocyclus mit zwei Schwefelzentren leicht und in relativ guten Ausbeuten synthetisiert werden konnte, gelang es nicht, diese Synthese auf die Selenverbindung zu übertragen. Die von *Song* et al. eingesetzte $[\mu\text{-Se}]^-$ -Brücke besitzt eine sehr starke Tendenz zur oxidativen Kupplung. Genauso verhält es sich mit der $\mu\text{-SeH}$ -Funktion in **21** (s. Abb. 24), die sofort dimerisiert. Diese im Vergleich zum Schwefel beim Selen wesentlich deutlicher ausgeprägte Kupplungsneigung dürfte beim höheren Homologen Selen durch eine leichtere Bildung von Radikalen am $\mu\text{-Se}$ -Zentrum hervorgerufen werden. Letztere begünstigen die beobachtete Dimerisierung.

Molekülstruktur von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-Se}_2)$ **22:** Die Titelverbindung kristallisierte in Form von dunkelroten Kristallen aus Chloroformlösung in Gegenwart von n-Pentan. Darin bildet $Z = 1$ Molekül eine triklin Elementarzelle der Raumgruppe P-1 mit den folgenden Gitterparametern: $a = 9.3334(7) \text{ \AA}$, $b = 11.9734(9) \text{ \AA}$, $c = 17.0212(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 69.958(2)^\circ$, $\beta = 79.061(1)^\circ$ und $\gamma = 77.534(1)^\circ$. Tabelle 11 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder, Abbildung 24 zeigt die Molekülstruktur von **22**.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **22**

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Fe1-Fe2	2.5947(13)	Fe1-Se1-Fe2	65.34(3)
Fe1-Se1	2.4036(11)	Fe1-Se2-Fe2	66.73(3)
Fe1-Se2	2.3627(11)	Re1-Se1-Re2	98.95(2)
Fe2-Se1	2.4034(10)	Re1-P1-Re2	104.98(6)
Fe2-Se2	2.3550(11)		
Re1-Se1	2.6435(6)		
Re2-Se1	2.6529(6)		
Re1-P1	2.5350(16)		
Re2-P1	2.5401(16)		
Se2-Se2A	2.4383(12)		

Das Molekül ist wie im Falle des Disulfids **20** ein Dimerisationsprodukt. Es besteht aus zwei $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Se})$ -Fragmenten, welche über eine Selen-Selen-Bindung zum Diselenid verknüpft sind. In diesem Fall liegt im Gegensatz zu der analogen Schwefelverbindung **20** Inversionssymmetrie vor, deren Zentrum sich in der Mitte der Se-Se-Bindung befindet. Da aus diesem Grund die Bindungsparameter der beiden Molekülhälften gleich sind, werden im folgenden nur die Bindungslängen und -winkel einer Untereinheit diskutiert. Das zentrale Element beider Molekülteile bildet ein $\mu_4\text{-Se}$ -Ligand, welcher eine selenido-verbrückte Dieisenkomplexeinheit und eine phosphido-verbrückte Dirheniumeinheit spirocyclisch miteinander verbindet. Die Rheniumatome weisen einen nichtbindenden Abstand von 4.026(1) Å auf, der damit etwas größer ist als in der vergleichbaren Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-SeMe})(\text{CO})_6$ **16** (3.995(1) Å). Der Re_2PSe -Ring weist im Vergleich zu demjenigen in **16** einen größeren Dihedralwinkel $\text{Re}_2\text{P/Se1Re}_2$ von 16.0(1)° (in **16**: 12.4(1)°) auf, was sich in einer stärkeren Faltung des Vierrings äußert. Die Dihedralwinkel $\text{Re}_2\text{Se1/Se1Fe}_2$ unterscheiden sich dagegen kaum voneinander (**22**: 85.1(1)°, **16**: 86.7(1)°).

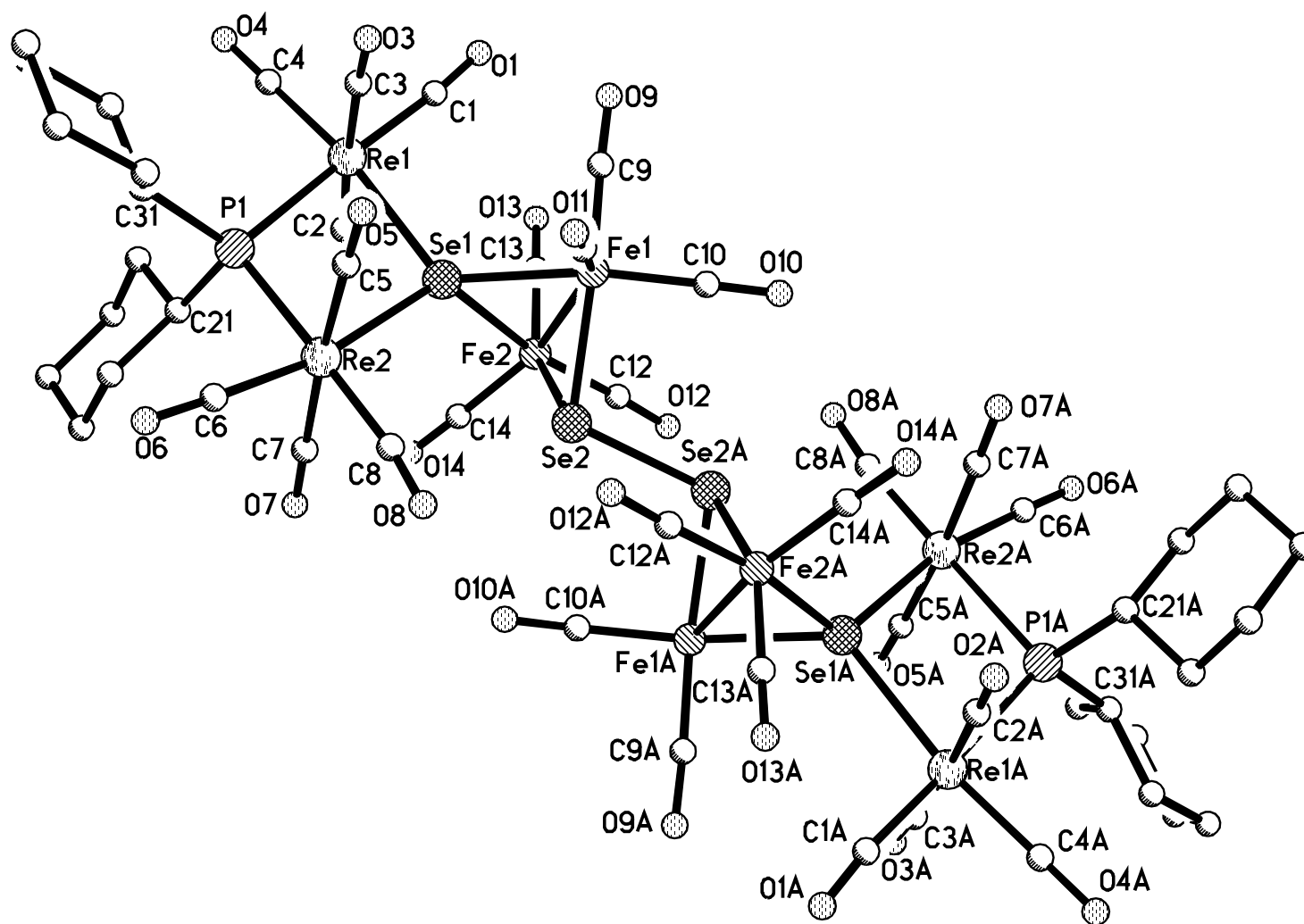


Abbildung 24: Molekülstruktur von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-Se}_2)$ **22** ohne H-Atomlagen

Der Abstand der beiden Eisenatome der Dieiseneinheit beträgt 2.5947(13) Å und ist demzufolge, verglichen mit dem entsprechenden Abstand in **16** von 2.5762(18) Å, etwas aufgeweitet. Interessant ist die Anordnung der beiden Molekülhälften der Titelverbindung zueinander. Diese weisen in der analogen Schwefelverbindung **20** eine *transoide* Stellung bezüglich der S-S-Bindung auf und sind um 25.0(1)° um die S-S-Achse gegeneinander verdreht. Dagegen sind die über die Se-Se-Bindung miteinander verknüpften Molekülfragmente der Titelverbindung **22** trotz ebenfalls *transoider* Anordnung gar nicht gegeneinander verdreht. Dieses verdeutlicht der Torsionswinkel X1A-Se2-Se2A-X1B von 0(1)° (X1A: Mitte der Fe1-Fe2-Bindung, X1B: Mitte der Fe1A-Fe2A-Bindung). Die Ursache der fehlenden Verdrillung und der insgesamt relativ idealen Struktur liegt in den vergleichsweise größeren Bindungslängen des Selens begründet. Als Beispiel sei hier der Abstand Se2-Se2A von 2.4383(12) Å aufgeführt, der merklich größer ist als der Abstand S2-S3 von 2.127(5) Å in der homologen Schwefelverbindung **20**. Demzufolge weisen auch die beiden durch die Se-Se-Bindung miteinander verknüpften Molekülhälften der Titelverbindung einen größeren Abstand voneinander auf, so daß zwischen den Ligandenhüllen kaum sterische Spannungen entstehen. Aus diesem Grund kann eine nach dem VSEPR-Modell ideale *transoide* Geometrie angenommen werden.

Die Tendenz zur Dimerisierung der Verbindung $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\mu\text{-EH})(\text{CO})_6]$ (E = S **18**, Se **21**) sollte im Falle des noch elektronenreicheren Tellurs am stärksten ausgeprägt sein. Man kennt aus diesem Grund bis heute nur sehr wenige Komplexe, die $\mu\text{-TeH}$ -Brücken enthalten (z.B. $\text{Mn}_2(\mu\text{-TeH})_2(\text{CO})_8$ [58]). Die Reaktion von $\text{NEt}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-Te}_2)(\text{CO})_6$ führte wie erwartet *in situ* zur Bildung des Salzes $\text{NEt}_4[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\mu\text{-Te})(\text{CO})_6]$ **23**. Dieses reagierte aufgrund der besagten Dimerisierungstendenz beim Ansäuern mit CF_3COOH direkt zum Ditellurid $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-Te}_2)$ **24**. Dabei handelt es sich um einen Effekt, der auch bei den meisten organischen Telluriden beim Ansäuern beobachtet wird [90]. Der vorliegende Reaktionsverlauf schloss demnach einen weiteren Ausbau des Moleküls mittels oxidativer Addition einer $\mu\text{-TeH}$ -Funktion aus. Das Ditellurid **24** konnte aufgrund der guten Löslichkeit mittels IR- und NMR-

Spektren charakterisiert werden. Das IR-Spektrum von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-Te}_2)$ **24** zeigt das auch für die homologe Schwefel- **20** bzw. Selenverbindung **22** gefundene typische Sieben-Banden-Muster im ν_{CO} -Schwingungsbereich. Die Resonanz der Phosphidobrücke im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = -111.5$ ist im Vergleich zu denen von **20** bzw. **22** stark hochfeldverschoben, da das Tellur eine höhere Elektronendichte auf den Komplex transferieren kann. Wie erwartet liegt auch in **24** keine freie Drehbarkeit der Cyclohexylreste um die jeweilige C-P-Bindung vor, was durch die Existenz von 6 Signalen im Bereich der Cyclohexyl-Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR angezeigt wird. Die Molekülstruktur des Ditellurids konnte mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Molekülstruktur von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-Te}_2)$ **24:** Die Verbindung kristallisierte aus Chloroformlösung in Gegenwart von n-Pentan. Im Kristall bilden $Z = 1$ Formeleinheit eine triklone Elementarzelle der Raumgruppe P-1 mit den folgenden Gitterparametern: $a = 9.351(2) \text{ \AA}$, $b = 12.026(3) \text{ \AA}$, $c = 17.270(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 108.910(4)^\circ$, $\beta = 90.285(4)^\circ$ und $\gamma = 102.955(4)^\circ$. Tabelle 12 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder, Abbildung 25 zeigt die Molekülstruktur von **24**.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **24**

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Fe1-Fe2	2.656(3)	Fe1-Te1-Fe2	63.04(6)
Fe1-Te1	2.537(2)	Fe1-Te2-Fe2	63.40(6)
Fe1-Te2	2.531(2)	Re1-Te1-Re2	96.72(3)
Fe2-Te1	2.5438(19)	Re1-P1-Re2	107.98(12)
Fe2-Te2	2.523(2)		
Re1-Te1	2.7572(11)		
Re2-Te1	2.7736(10)		
Re1-P1	2.543(4)		
Re2-P1	2.566(4)		
Te2-Te2A	2.8075(18)		

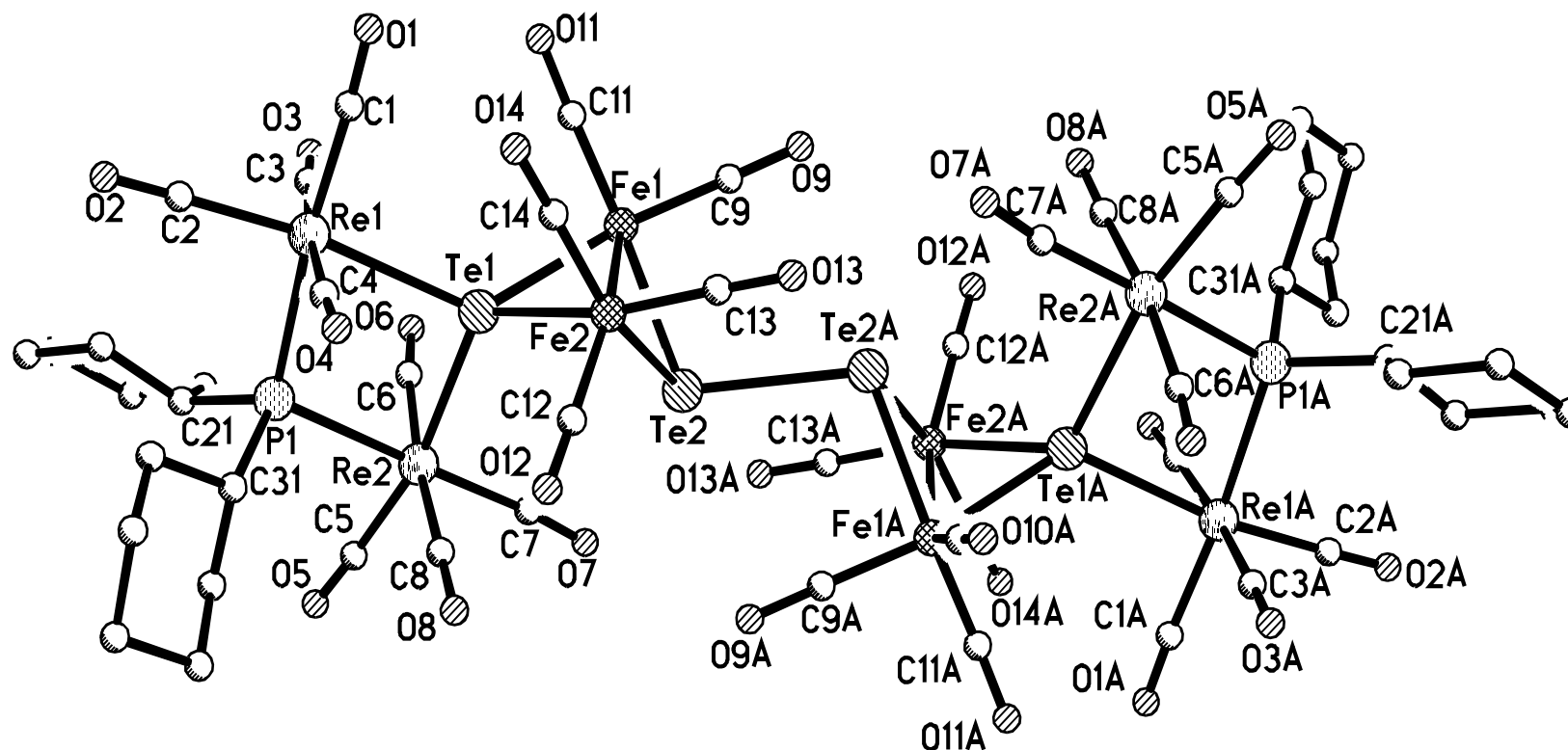


Abbildung 25:

Molekülstruktur von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-Te}_2)$ **24** ohne H-Atomlagen

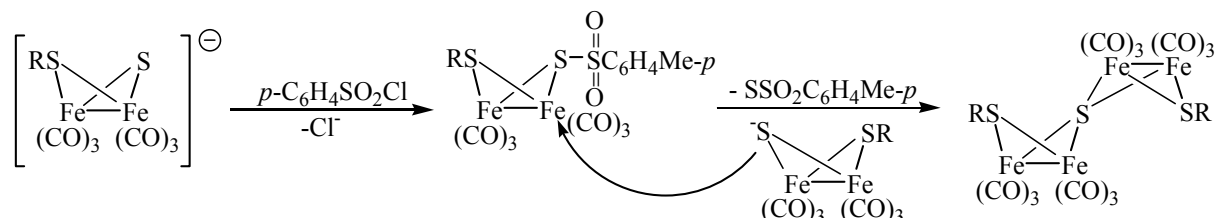
Das Molekül ist wie auch im Falle von **20** und **22** ein Dimerisationsprodukt und besteht aus zwei $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Te})$ -Einheiten, die über eine Tellur-Tellur-Bindung zu einem Ditellurid verknüpft sind. Die Titelverbindung ist wie das entsprechende Diselenid **22** inversionssymmetrisch, wobei sich das Inversionszentrum in der Mitte der Te-Te-Bindung befindet. Aus diesem Grund besitzen die durch diese Bindung verknüpften Molekülteile dieselben Bindungsparameter, weshalb zunächst nur auf die Parameter eines dieser Fragmente eingegangen wird. Anschließend soll die Gesamtgeometrie betrachtet werden. Zentrales Element jeder der beiden Untereinheiten bildet ein $\mu_4\text{-Te}$ -Ligand, der sowohl eine phosphido-verbrückte Dirheniumkomplexeinheit als auch eine tellurido-verbrückte Dieiseneinheit spirocyclisch miteinander verknüpft. Die phosphido-verbrückte Dirheniumeinheit weist einen nichtbindenden $\text{Re}\dots\text{Re}$ -Abstand von $4.133(1)$ Å auf. In der vergleichbaren Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\mu\text{-TeMe})(\text{CO})_6$ **17** ist der Abstand mit $4.116(1)$ Å etwas kürzer. Der Re_2PTe -Ring ist mit einem Dihedralwinkel $\text{Re}_2\text{P/Te1Re}_2$ von $16.7(1)^\circ$ im Vergleich zu **17**, wo dieser Winkel $12.7(1)^\circ$ beträgt, etwas stärker gefaltet. Dagegen ist der Dihedralwinkel $\text{Re}_2\text{Te1/Te1Fe}_2$ von **24** ($83.9(1)^\circ$) etwas kleiner als der von **17** ($93.7(1)^\circ$). Der Abstand der beiden Eisenatome der Dieiseneinheit beträgt $2.656(3)$ Å und ist damit, verglichen mit dem entsprechenden Abstand in **17** von $2.6476(9)$ Å, leicht aufgeweitet. Wie auch im Falle des Diselenids **22** sind die über die Te-Te-Bindung miteinander verknüpften Molekülhälften der Titelverbindung **24** bei *transoider* Stellung bezüglich der Te-Te-Bindung nicht gegeneinander verdreht. Dieses wird durch den Torsionswinkel X1A-Te2-Te2A-X1B (X1A = Mitte der Fe1-Fe2 -Bindung, X1B = Mitte der Fe1A-Fe2A -Bindung) von $0(1)^\circ$ belegt. Der entsprechende Winkel beträgt in dem Disulfid **20** $25.0(1)^\circ$. Die fehlende Verdrillung und die insgesamt weitgehend ideale Struktur ist wie beim Diselenid **22** auf die im Vergleich zum Schwefel größeren Bindungslängen des Tellurs zurückzuführen, wodurch keine sterischen Spannungen zwischen den Ligandenhüllen auftreten.

Abschließend zu den beschriebenen Ausbauversuchen wurde anhand der erhaltenen Dichalcogenidkomplexe $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-E}_2)$ (E = S **20**, Se **22**, Te **24**) untersucht, ob es möglich ist, einen mehrkernigen reaktiven Komplex in die Chalcogen-Chalcogen-Bindung zu insertieren. Dazu wurden Experimente mit den Reagenzien $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ durchgeführt. Von diesen Metallcarbonylkomplexen war bekannt, daß sie mittels oxidativer Addition in die Chalcogen-Chalcogen-Bindung einfacher organischer Dichalcogenide insertieren [79-80]. Bei der Umsetzung mit den komplexeren Dichalcogeniden **20-24** unter ähnlichen Reaktionsbedingungen konnte in keinem Fall ein Insertionsprodukt beobachtet werden. Sämtliche Versuche, durch geänderte Reaktionsbedingungen, beispielsweise auch durch eine längere thermische Belastung der Reaktanden (Rückflußkochen in THF), eine Reaktion herbeizuführen, führte stets zum Einsetzen unkontrollierbarer Zerfallsreaktionen. Lediglich Spuren von eingesetzten Dichalcogenidedukten blieben bei der Aufarbeitung solcher Reaktionsgemische zurück. Die geringe Reaktivität der komplexeren Dichalcogenide liegt offensichtlich darin begründet, daß die Aktivierungsschwelle für die E_2 -Fragmente nicht gezielt erreichbar ist. Hierfür dürfte ein Faktor die Molekülgröße sowie der herausragend größere räumliche Anspruch für die Bewerkstelligung einer Insertion sein.

2.4.4 Reaktion der anionischen Zwischenstufe $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S})(\text{CO})_6]^-$ **14** mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid

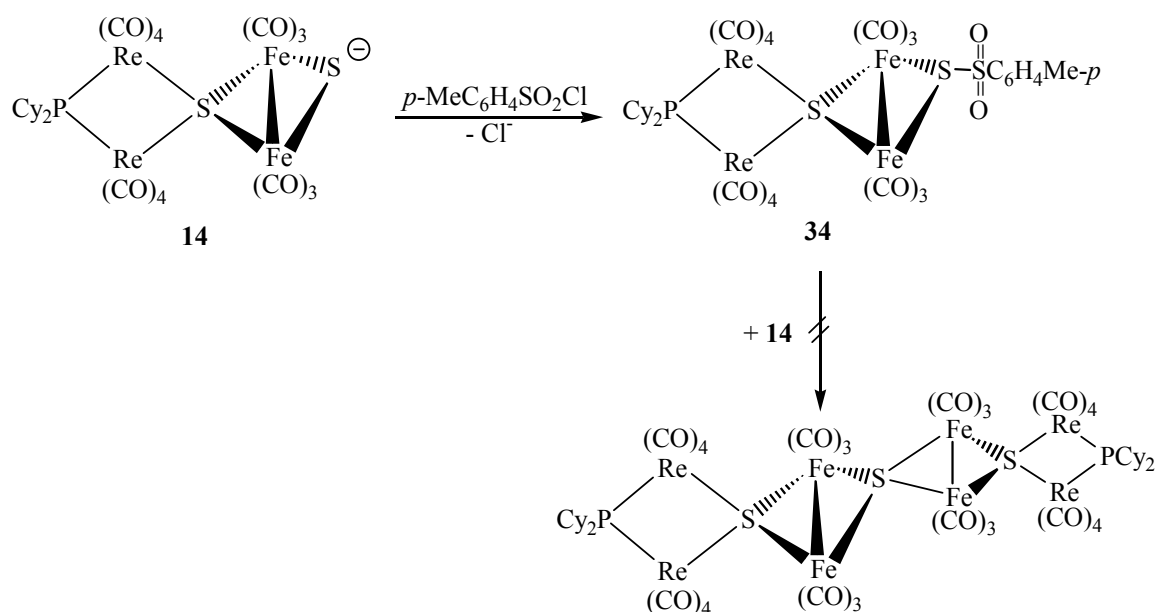
In Anlehnung an Resultate der Arbeitsgruppe *Song* et al. war bekannt, daß die Reaktion von anionischen Dieisenkomplexen des Typs $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\mu\text{-S})(\text{CO})_6]^-$ (R = org.Rest) mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid den Aufbau eines Spiroatoms in allerdings geringen Ausbeuten zwischen 4% und 23% bewirkte (vgl. Abbildung 26) [32].

Abbildung 26: Reaktion von $[\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\mu\text{-S})(\text{CO})_6]^-$ ($\text{R} = \text{org. Rest}$) mit p -Toluolsulfonsäurechlorid [32]



Aus diesem Grund wurde versucht, den anionischen monospirocyclischen Komplex $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S})(\text{CO})_6]^-$ **14** mit p -Toluolsulfonsäurechlorid umzusetzen, um auf diese Weise möglicherweise ein Molekül mit drei Spiroatomen zu generieren (s. Abbildung 27). Dazu wurde **14** *in situ* dargestellt und anschließend mit 0.5 Äquivalenten p -Toluolsulfonsäurechlorid versetzt. Die zuvor grüne Lösung färbte sich während einer Reaktionszeit von 4 Stunden orangerot. Aus nachfolgender chromatographischer Produkttrennung ging ausschließlich die monospirocyclische Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2))(\text{CO})_6$ **34** hervor. Die Bildung eines Komplexes mit drei Spiroatomen wurde nicht beobachtet.

Abbildung 27: Reaktion von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S})(\text{CO})_6]^-$ **14** mit p -Toluolsulfonsäurechlorid



Die Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2))(\text{CO})_6$ **34** konnte mittels spektroskopischer Daten und einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Das IR-Spektrum von **34** weist erwartungsgemäß große Ähnlichkeit mit dem des Methylderivats $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **15** auf. Auch die chemische Verschiebung des $\mu\text{-P}$ -Liganden $\delta = -76.6$ von **34** hat sich im Vergleich zu **15** ($\delta = -78.1$) nicht wesentlich verändert.

Molekülstruktur von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2))(\text{CO})_6$ **34:** Die Verbindung kristallisierte aus Chloroformlösung in Gegenwart von n-Pentan. Im Kristall bilden $Z = 2$ Formeleinheiten eine triklin Elementarzelle der Raumgruppe P-1 mit den folgenden Gitterparametern: $a = 9.062(3) \text{ \AA}$, $b = 14.678(3) \text{ \AA}$, $c = 17.128(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 88.19(2)^\circ$, $\beta = 86.93(2)^\circ$ und $\gamma = 76.18(2)^\circ$. Tabelle 13 gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder, Abbildung 28 zeigt die Molekülstruktur von **34**.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **34**

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Fe1-Fe2	2.524(2)	Re1-S1-Re2	100.17(9)
Fe1-S1	2.301(3)	Re1-P1-Re2	102.11(9)
Fe2-S1	2.313(3)	Fe1-S1-Fe2	66.33(9)
Fe1-S2	2.244(3)	Fe1-S2-Fe2	68.23(9)
Fe2-S2	2.256(3)	P1-Re1-S1	78.16(8)
Re1-S1	2.585(3)	P1-Re2-S1	79.40(8)
Re2-S1	2.536(3)	S1-Fe1-S2	75.64(11)
Re1-P1	2.534(3)	S1-Fe2-S2	75.18(10)
Re2-P1	2.516(3)		
S2-S3	2.133(4)		
S3-C41	1.771(10)		
S3-O15	1.447(9)		
S3-O16	1.418(9)		

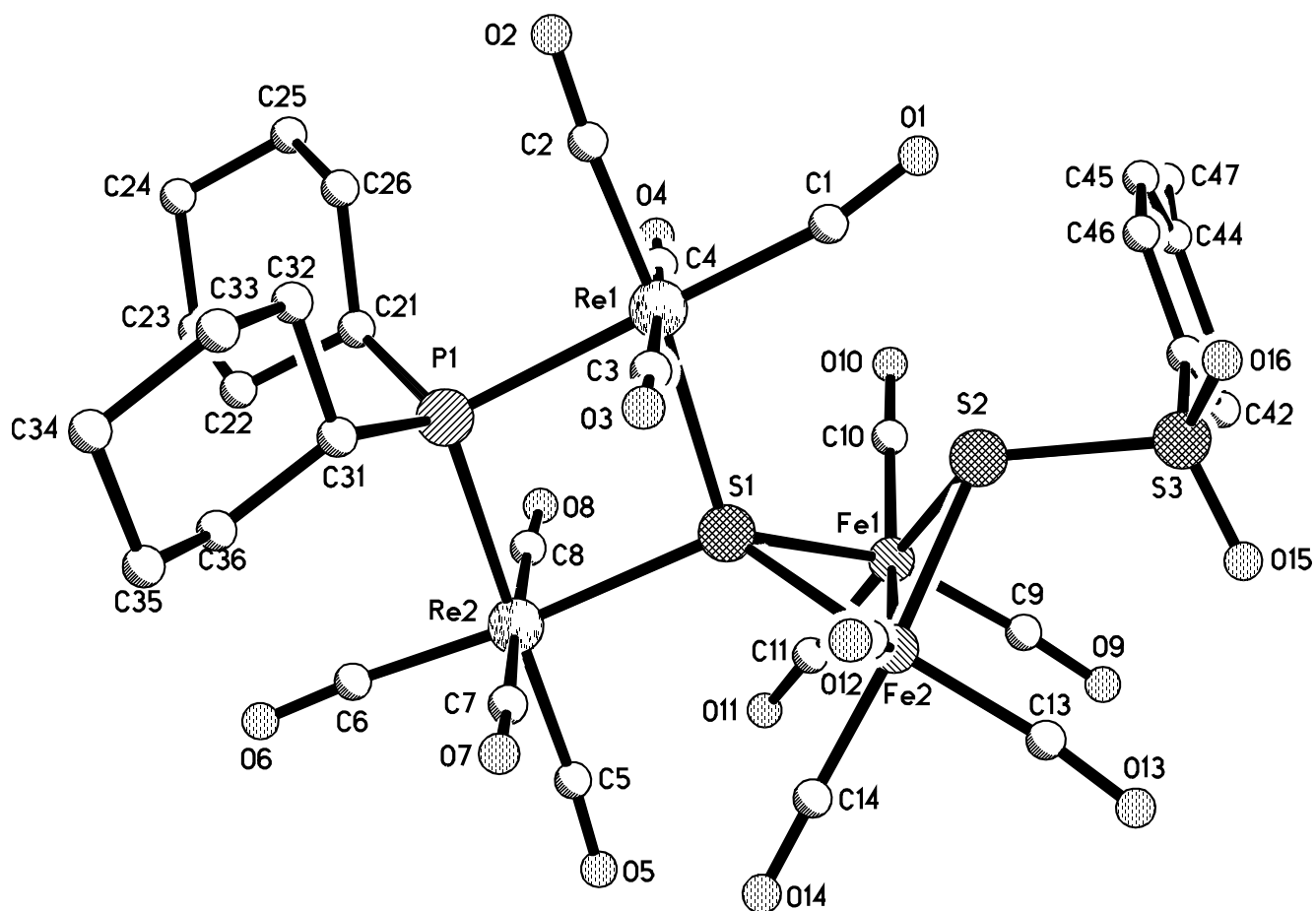


Abbildung 28: Molekülstruktur von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2))(\text{CO})_6$ **34** ohne H-Atomlagen

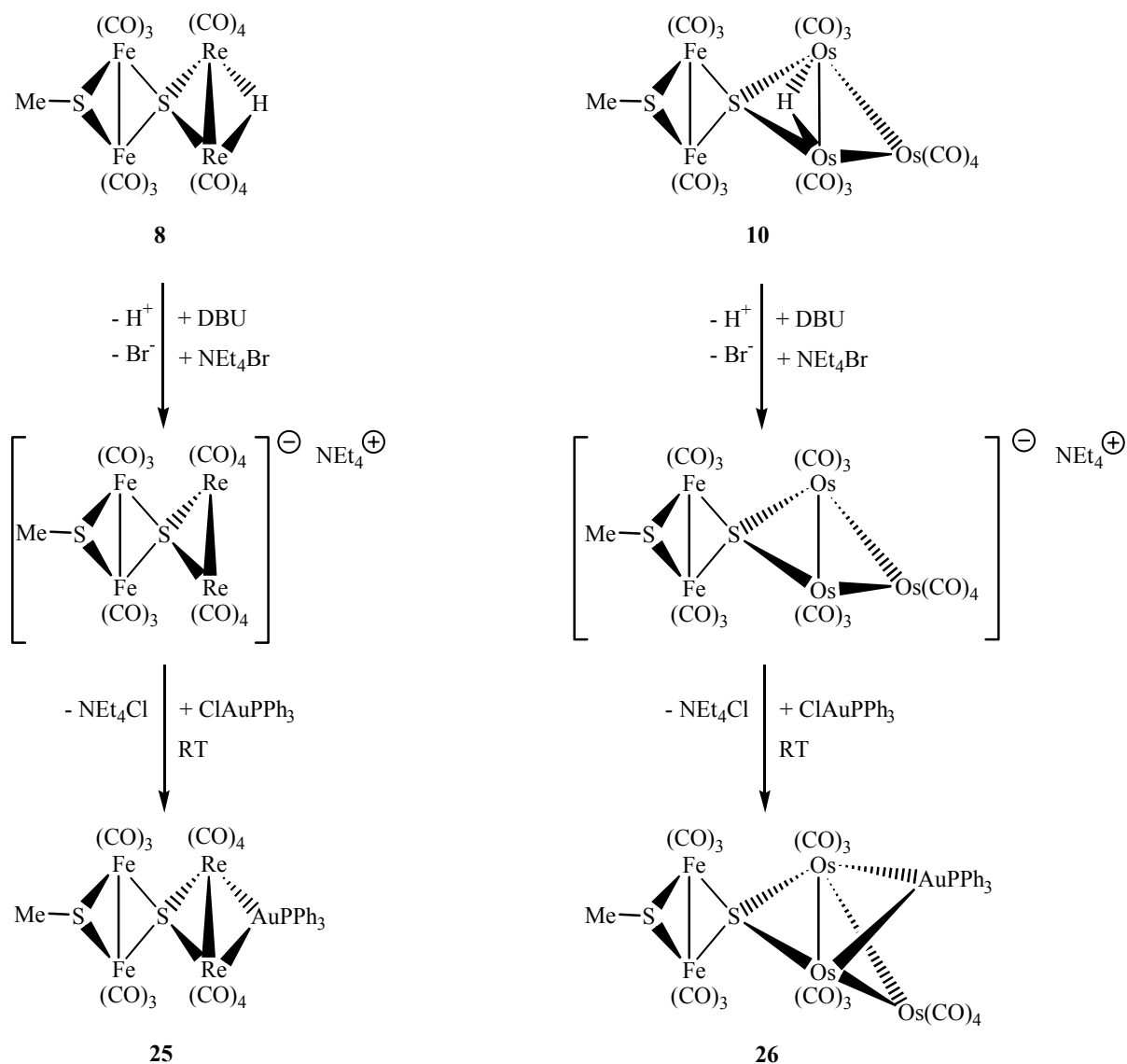
Bei dem Molekül handelt es sich wie im Falle der Vergleichsverbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **15** um ein phosphido-sulfido-verbrücktes Dirheniumsystem und einen doppeltsulfido-verbrückten Dieisenbutterflykomplex, die über ein gemeinsames $\mu_4\text{-S}$ -Spiroatom miteinander verknüpft sind. Obwohl sich die Titelverbindung im Prinzip von **15** ableiten läßt, indem dort die Methylgruppe gegen einen $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ -Rest substituiert wird, unterscheiden sich die beiden Strukturen in einigen gemeinsamen Bindungsparametern geringfügig voneinander. So beträgt der nichtbindende Abstand zwischen den Rheniumatomen $3.928(2)$ Å und ist damit im Vergleich zu dem in **15** ($3.905(2)$ Å) leicht aufgeweitet. Auffällig ist, daß der Re_2PS -Ring der Titelverbindung **34** fast planar ist, was durch den relativ kleinen Dihedralwinkel $\text{PRe}_2/\text{Re}_2\text{S}$ von $4.8(1)^\circ$ belegt wird. Die Vergleichsverbindung **15** weist an dieser Stelle einen deutlich größeren Winkel von $12.4(1)^\circ$ auf. Die beiden Eisenatome der Dieisenkomplexeinheit sind über eine Fe-Fe-Bindung ($2.524(2)$ Å) miteinander verknüpft. Der Dihedralwinkel $\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})/\text{S}_2\text{Fe}_2$ von $85.5(2)^\circ$ ist ebenfalls kleiner als in **15**, wo er $98.3(2)^\circ$ beträgt. Daß die Titelverbindung **34** wie auch das Methylderivat **15** eine nahezu ideale spirocyclische Geometrie aufweist, wird durch den Dihedralwinkel $\text{Re}_2\text{S}/\text{SFe}_2$ von $89.1(2)^\circ$ zum Ausdruck gebracht. Darüberhinaus knickt die Dirheniumeinheit nicht von der Dieisengruppe weg, was die nahezu gleichgroßen Winkel Re1-S1-X1A und Re2-S1-X1A von $129.2(2)^\circ$ bzw. $130.7(2)^\circ$ verdeutlichen. Letztere sind mit den entsprechenden Winkeln in **15** von $131.0(2)^\circ$ bzw. $129.3(2)^\circ$ vergleichbar.

2.4.5 Aufbau von doppelspirocyclischen Komplexen ausgehend von den monospirocyclischen Verbindungen $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Me}$ **10**, Ph **11**)

Da sich die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Methode der Addition von $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) an mehrkernige nukleophile Metallcarbonylkomplexe als sehr effektiv hinsichtlich des Aufbaus von spirocyclischen Verbindungen erwies, sollte diese im Folgenden auf den Ausbau von Monospirocyclen übertragen werden. Wäre es möglich, die einfach spirocyclischen Komplexe $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-$

$\text{SR})(\text{CO})_6$ (R = Me **10**, Ph **11**) bzw. $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ (R = Me **8**, Ph **9**) zu deprotonieren und somit nukleophile Metallkomplex-Anionen zu generieren, so würde die anschließende Addition an $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ (E = S, Se, Te) gezielt ein zweites Spiroatom im Molekül erzeugen. Um diesen Syntheseweg zu prüfen, mußte zunächst die Deprotonierbarkeit der Edukte **8-11** untersucht werden. Dazu wurden diese jeweils in THF gelöst und mit DBU gerührt. Tatsächlich konnte in allen Fällen das entsprechende Anion in Form des NEt_4 -Salzes rein in Substanz isoliert und spektroskopisch bzw. elementaranalytisch charakterisiert werden. Desweiteren wurde die Nukleophilie der Anionen exemplarisch für **8** und **10** untersucht, indem diese mit ClAuPPh_3 umgesetzt wurden. Ein erfolgreicher Verlauf der Reaktion würde nach den bisherigen Erfahrungen dafür sprechen, daß auch der nukleophile Angriff auf $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ funktionieren würde. In beiden Fällen gelang es tatsächlich, die Aurierungsprodukte $(\text{CO})_8(\text{AuPPh}_3)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **25** und $(\text{CO})_{10}(\text{AuPPh}_3)\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **26** in guten Ausbeuten zu isolieren und spektroskopisch zu identifizieren.

Abbildung 29: Deprotonierung und anschließende Aurierung von $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **8** und $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **10**



Die ν_{CO} -IR-Spektren beider Verbindungen zeigen die aufgrund der geringen Symmetrie der Moleküle erwartete hohe Anzahl an Absorptionsbanden. Die Resonanz des Phosphors der PPh_3 -Gruppe erscheint im ^{31}P -NMR-Spektrum für **25** bei $\delta = 76.6$ bzw. für **26** bei $\delta = 85.1$, wobei es sich um typische Werte für aurierte Komplexe dieser Art handelt [91]. Darüber hinaus wurden von beiden Verbindungen

Einkristalle gezüchtet, so daß deren Struktur röntgenographisch charakterisiert werden konnte.

Molekülstruktur von $(\text{CO})_8(\text{AuPPh}_3)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **25:** Die Verbindung kristallisierte aus Chloroformlösung in Gegenwart von n-Pentan. Im Kristall bilden $Z = 4$ Moleküle eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 9.395(5) \text{ \AA}$, $b = 25.264(7) \text{ \AA}$, $c = 16.564(4) \text{ \AA}$ und $\beta = 95.71(2)^\circ$. In Tabelle 14 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel aufgeführt, Abbildung 30 zeigt die Molekülstruktur der Titelverbindung.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **25**

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1-Re2	3.1701(17)	Re1-Au1-Re2	69.08(4)
Re1-Au1	2.8081(12)	Re1-S1-Re2	80.78(14)
Re2-Au1	2.7828(14)	Fe1-S1-Fe2	67.02(16)
Re1-S1	2.441(5)	Fe1-S2-Fe2	67.38(18)
Re2-S1	2.452(4)	Re1-Au1-P1	143.93(13)
Fe1-Fe2	2.517(4)	Re2-Au1-P1	145.37(13)
Fe1-S1	2.282(5)		
Fe2-S1	2.276(5)		
Fe1-S2	2.258(6)		
Fe2-S2	2.278(6)		
Au1-P1	2.312(5)		
S2-C20	1.81(2)		

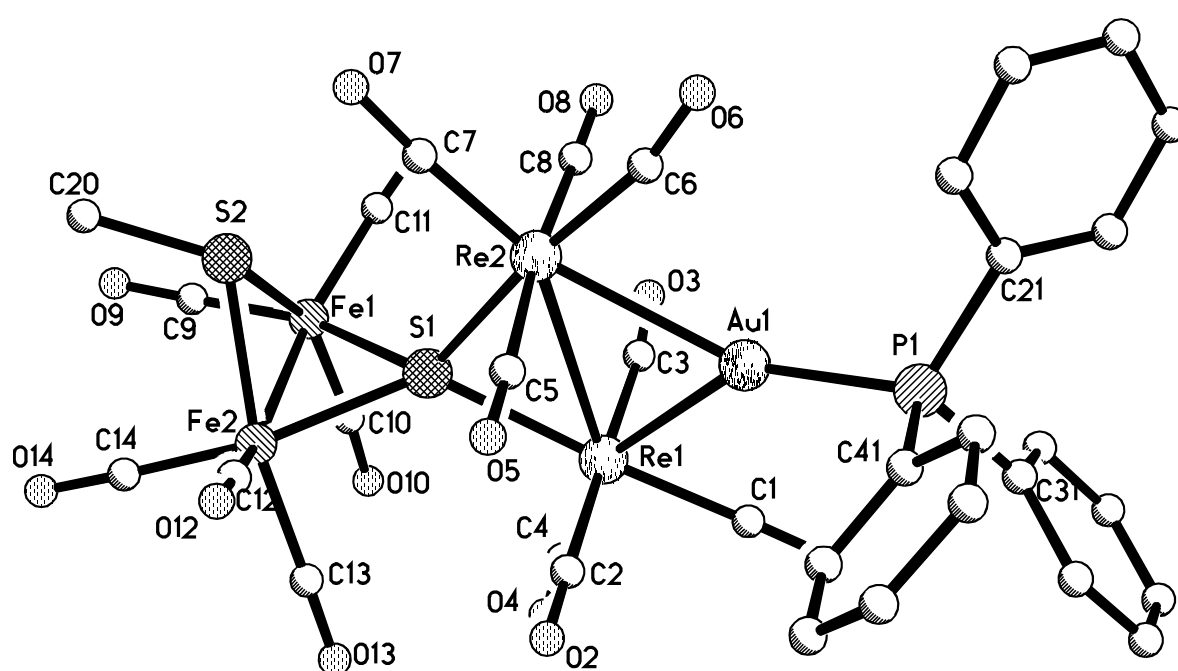


Abbildung 30: Molekülstruktur von $(\text{CO})_8(\text{AuPPh}_3)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **25** ohne H-Atomlagen

Im Prinzip leitet sich das Molekül von der Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **8** ab, indem der $\mu\text{-H}$ -Ligand durch einen AuPPh_3 -Rest ausgetauscht wurde. Da die für derartige spirocyclische Systeme relevanten Parameter schon in Zusammenhang mit der Struktur von **8** eingehend diskutiert wurden, soll darauf an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Interessant ist die Betrachtung der Veränderungen, die der Einbau eines AuPPh_3 -Fragmentes in das Molekül bewirkt. Der als Spiroatom fungierende $\mu_4\text{-S}$ -Ligand verknüpft die Dieisengruppe und den Re_2Au -Dreiring miteinander. Der daraus resultierende Dihedralwinkel $\text{Re}_2\text{S1/S1Fe}_2$ von $89.2(1)^\circ$ ist im Vergleich zu dem entsprechenden Winkel in **8** unverändert, da die AuPPh_3 -Gruppe von der Dieiseneinheit weggerichtet ist und somit keine zusätzlichen sterischen Spannungen auftreten. Die Bindungslänge Re1-Re2 von $3.1701(1) \text{ \AA}$ ist im Vergleich zu **8** ($\text{Re1-Re2 } 3.1132(3) \text{ \AA}$) deutlich aufgeweitet, was jedoch charakteristisch für den isolobalen Austausch eines $\mu\text{-H}$ -Liganden gegen eine AuPR_3 -Gruppe ist [92]. Als Beispiel sei hier die Zunahme der Bindungslänge der beiden Vergleichsverbindungen $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-S(naph)})(\text{CO})_8$ und $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-S(naph)})(\text{CO})_8$ von $3.0909(8)$ auf $3.1356(7)$ aufgeführt [92]. Der Dihedralwinkel $\text{Re}_2\text{Au/Re}_2\text{S1}$, welcher $10.3(2)^\circ$ beträgt, verdeutlicht, daß der Re_2AuS -Ring etwas gefaltet vorliegt. Dieses Verhalten wird bei der Verbindung $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-S(naph)})(\text{CO})_8$ dagegen nicht beobachtet, wo der entsprechende Winkel $\text{Re}_2\text{S/Re}_2\text{Au}$ nur $0.3(1)^\circ$ groß ist. Der Winkel X1A-Au1-P1 (X1A = Mitte der Bindung Re1-Re2) beträgt anstelle von 180° nur $171.9(1)^\circ$ und belegt somit, daß der Vektor Au1-P1 nicht auf die Mitte der Re-Re -Bindung weist. Solch ein Abknicken des PPh_3 -Liganden ist typisch für derartige Komplexe [92], was durch den analogen Winkel in der Vergleichsverbindung $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-S(naph)})(\text{CO})_8$ von $165.8(3)^\circ$ unterstützt wird. Das Abknicken dieser Gruppierung ist ohne hohen energetischen Aufwand möglich, weil das Au -Atom den Phosphanliganden über ein Orbital mit sehr großem s -Anteil bindet [93]. Daraus folgt, daß die Bindungsenergie nur eine geringe Winkelabhängigkeit aufweist und ein Abknicken vermutlich aufgrund von Packungseffekten im Kristall erfolgen kann. Wie auch schon bei $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **8** beobachtet, ist in der Titelverbindung die Dirheniumeinheit bezüglich der $\text{Fe}_2\text{S1}$ -Ebene leicht abgewinkelt. Dies äußert sich in den unterschiedlich großen Winkeln Re1-S1-X1B und Re2-S1-X1B (X1B = Mitte der

Bindung Fe1-Fe2) von $142.8(2)^\circ$ bzw. $136.5(2)^\circ$. Die Vergleichswinkel in **8** betragen $142.4(1)^\circ$ und $139.0(1)^\circ$. Der Dihedralwinkel $\text{Fe}_2\text{S1/S2Fe}_2$ besitzt mit $96.6(2)^\circ$ einen für solche spirocyclischen Komplexe typischen Wert, wie der Vergleich mit **8** ($97.9(1)^\circ$) zeigt.

Molekülstruktur von $(\text{CO})_{10}(\text{AuPPh}_3)\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **26:** Die Verbindung kristallisierte in Form von orangeroten Kristallen aus Chloroformlösung in Gegenwart von n-Pentan. Darin bilden $Z = 4$ Moleküle eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 8.940(2) \text{ \AA}$, $b = 15.191(3) \text{ \AA}$, $c = 31.564(6) \text{ \AA}$ und $\beta = 96.63(2)^\circ$. Tabelle 15 gibt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel wieder, Abbildung 31 zeigt die Molekülstruktur von **26**.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **26**

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Os1-Os2	2.9529(9)	Os1-Os2-Os3	59.311(19)
Os1-Os3	2.8762(8)	Os1-Os3-Os2	61.99(2)
Os2-Os3	2.8578(8)	Os2-Os1-Os3	58.70(2)
Os1-Au1	2.7818(8)	Os1-Au1-Os2	64.43(2)
Os2-Au1	2.7573(8)	Os1-S1-Os2	75.96(8)
Os1-S1	2.398(3)	Os1-Au1-P1	138.00(8)
Os2-S1	2.400(3)	Os2-Au1-P1	157.20(8)
Fe1-S1	2.267(3)	Fe1-S1-Fe2	67.37(9)
Fe2-S1	2.289(3)	Fe1-S2-Fe2	68.00(11)
Fe1-S2	2.254(4)		
Fe2-S2	2.265(3)		

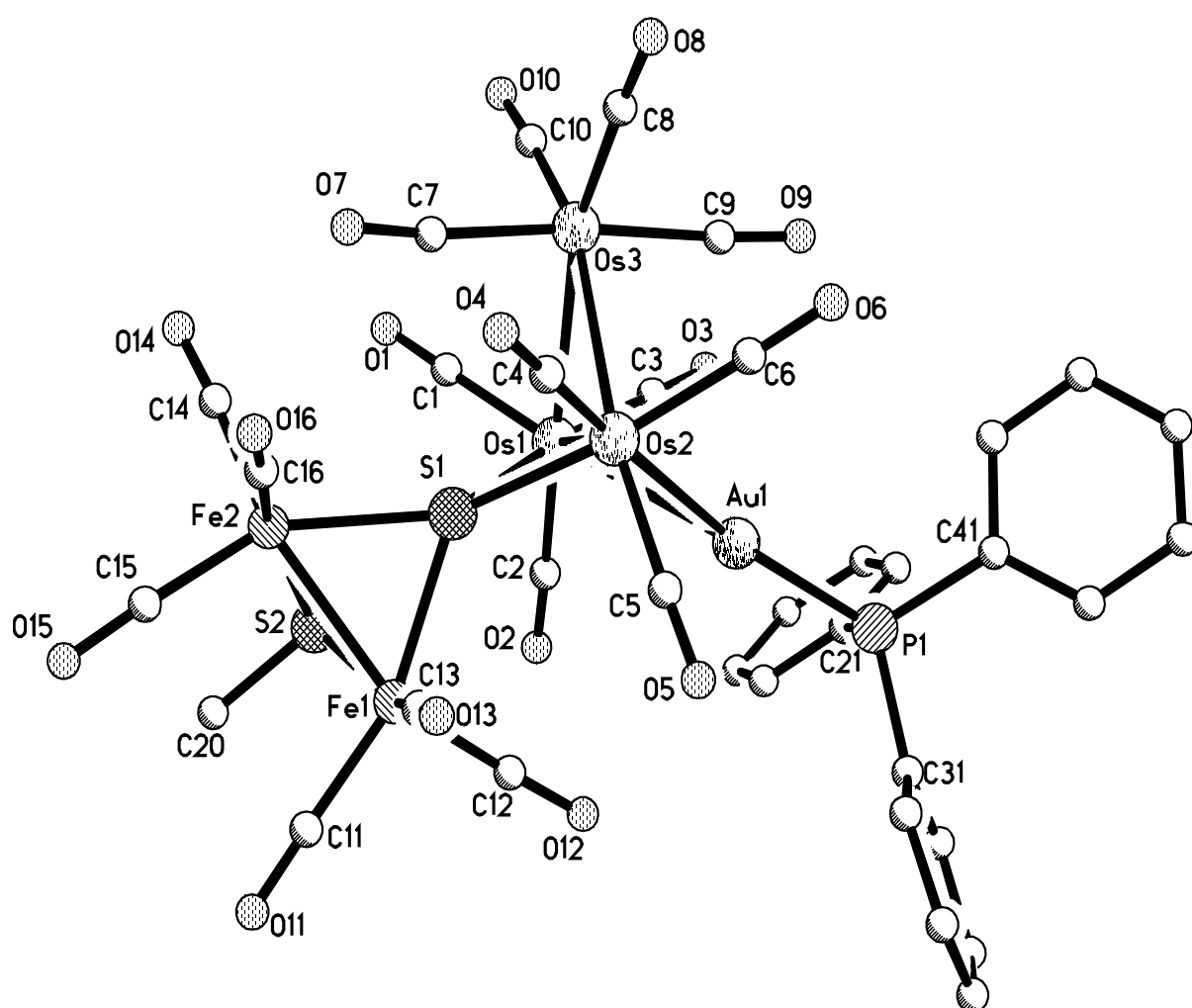


Abbildung 31: Molekülstruktur von $(\text{CO})_{10}(\text{AuPPh}_3)\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **26** ohne H-Atomlagen

Die Titelverbindung ist im Prinzip analog aufgebaut wie $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **10**, nur daß der $\mu\text{-H}$ -Ligand gegen einen AuPPh_3 -Rest substituiert wurde. Wie auch schon bei der vorangegangenen Verbindung **25** sollen hier nur die wichtigsten Unterschiede der beiden Moleküle diskutiert werden, da die Bindungsparameter des Grundgerüsts von **10** bereits in Kapitel 2.3 ausführlich behandelt wurden. Der Dihedralwinkel $\text{Os}_2\text{S1/S1Fe}_2$, der eine Größe für das Ausmaß der spirocyclischen Anordnung um den $\mu_4\text{-S}$ -Liganden darstellt, beträgt im Fall der Titelverbindung **26** $83.8(1)^\circ$. Damit ist er ähnlich groß wie der analoge Winkel der Vergleichsverbindung **10** von $84.8(1)^\circ$. Auch die Butterflywinkel $\text{Fe}_2\text{S2/S1Fe}_2$ der Dieiseneinheit der beiden Moleküle unterscheiden sich kaum voneinander (in **26**: $96.5(1)^\circ$, in **10**: $96.6(1)^\circ$). Ganz anders verhält es sich dagegen mit der durch den AuPPh_3 -Liganden verbrückten Osmiumkante. Durch die Koordination des wesentlich größeren Goldatoms in **26** ist der Bindungsabstand zwischen den beiden Osmiumatomen mit $2.9529(9)$ Å im Vergleich zu **10** ($2.8908(4)$ Å), das an dieser Stelle einen $\mu\text{-H}$ -Liganden trägt, deutlich aufgeweitet. Die beiden anderen Osmiumkanten sind von diesem Einfluß jedoch nicht betroffen und daher mit $2.8762(8)$ Å und $2.8578(8)$ Å im Vergleich zu denen in **10** ($2.8706(4)$ Å und $2.8487(3)$ Å) unverändert. Der Dihedralwinkel der Ebenen $\text{Os}_2\text{S1/Os}_3$ beträgt $114.1(1)^\circ$, wobei das $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Fragment dabei bezüglich des $\mu_4\text{-S}$ -Liganden auf derselben Molekülseite liegt wie das Fe2-Atom der Dieiseneinheit. Aus diesem Grund weicht letztere der $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Gruppe durch Abwinkeln am $\mu_4\text{-S}$ -Liganden aus, was auch schon bei der Vergleichsverbindung **10** beobachtet wurde. Das wird durch die stark unterschiedlichen Winkel Fe1-S1-X1A und Fe2-S1-X1A (X1A: Mitte der Os1-Os2 -Bindung) von $135.8(1)^\circ$ und $155.8(1)^\circ$ zum Ausdruck gebracht ($135.5(1)^\circ$ bzw. $157.7(1)^\circ$ in **10**). Der Torsionswinkel Os3-X1A-S1-Fe2 beträgt $19.8(1)^\circ$ und ist im Vergleich zu dem in **10** ($20.4(1)^\circ$) kaum verändert. Ein Ausweichen des Os_3 -Rings von dem $\mu\text{-SMe}$ -Liganden der Dieiseneinheit weg wird durch die Winkel Os1-S1-X1B und Os2-S1-X1B (X1B: Mitte der Bindung Fe1-Fe2) von $136.2(1)^\circ$ und $145.3(1)^\circ$ angezeigt. Die beiden Dihedralwinkel der Ringe Os_3 und Os_2Au bzw. Os_2Au und $\text{Os}_2\text{S1}$ betragen $123.2(1)^\circ$ bzw. $122.7(1)^\circ$ und belegen somit unter Berücksichtigung des Dihedralwinkels $\text{Os}_2\text{S1/Os}_3$ von $114.1(1)^\circ$, daß eine relativ gleichmäßige

Anordnung der Gruppen $\text{Os}(\text{CO})_4$, AuPPh_3 und $(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ um die zentrale Achse Os1-Os2 vorliegt.

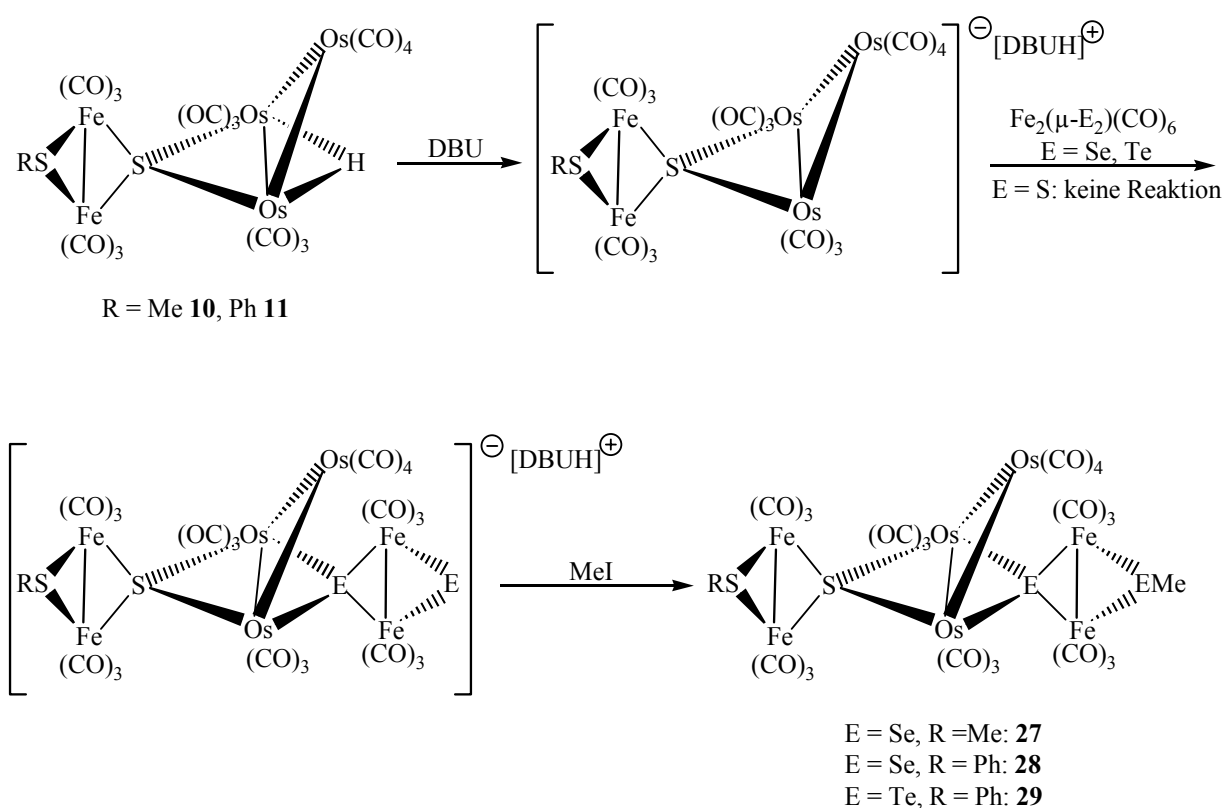
Abschließend kann festgestellt werden, daß der strukturelle Einfluß der AuPPh_3 -Einheit in $(\text{CO})_{10}(\text{AuPPh}_3)\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **26** deutlich geringer ausfällt als in $(\text{CO})_8(\text{AuPPh}_3)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **25**.

Die zuvor besprochenen Aurierungsexperimente belegten, daß die spirocyclischen Anionen $[(\text{CO})_8\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6]^-$ bzw. $[(\text{CO})_{10}\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6]^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) über eine gewisse Nukleophilie verfügten. Aus diesem Grund wurden diese anschließend mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) umgesetzt, um so durch die Öffnung der Chalcogen-Chalcogen-Bindung den Aufbau eines zweiten Spiroatoms zu erreichen. Die aus dieser Reaktion resultierenden Anionen sollten dann mit MeI abgefangen werden, um auf diesem Weg die gewünschten doppelspirocyclischen Neutralprodukte zu erhalten. In einer ersten Versuchsreihe wurden daher $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ bzw. $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) mit DBU deprotoniert und nachfolgend mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$ versetzt. Da hierbei in keinem der Fälle eine Reaktion eintrat, kann angenommen werden, daß die Nukleophilie der entsprechenden Anionen trotz der besprochenen Vorexperimente nicht ausreichend war, um die Schwefel-Schwefel-Bindung in $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$ zu brechen. Aus diesem Grund wurden daher im weiteren Verlauf die Anionen $[(\text{CO})_{10}\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6]^-$ ($\text{R} = \text{Me}$ **30**, Ph **31**) mit den deutlich stärkeren Elektrophilen $\text{Fe}_2(\mu\text{-Se}_2)(\text{CO})_6$ und $\text{Fe}_2(\mu\text{-Te}_2)(\text{CO})_6$ umgesetzt. Hierbei konnte anhand von IR-Kontrollspektren beobachtet werden, daß die gewünschte Reaktion eintrat. Nach Abfangen der gebildeten Anionen mit MeI wurden die doppelspirocyclischen Zielverbindungen $(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-SeMe})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Me}$ **27**, Ph **28**) und $(\text{CO})_6(\mu\text{-SMe})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\mu\text{-TeMe})(\text{CO})_6$ **29** in guten Ausbeuten isoliert.

Wurden dagegen die Anionen $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Me}$ **32**, Ph **33**) mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-Se}_2)(\text{CO})_6$ und $\text{Fe}_2(\mu\text{-Te}_2)(\text{CO})_6$ umgesetzt, so wurde in keinem der Fälle eine Reaktion beobachtet. Die Nukleophilie dieser Komplexanionen ist

demnach deutlich geringer einzustufen als die der entsprechenden Osmiumverbindungen **32** und **33**.

Abbildung 32: Gezielter Aufbau von doppelspirocyclischen Komplexen des Typs $(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\mu\text{-EMe})(\text{CO})_6$ (E = Se, Te)



Die erhaltenen doppelspirocyclischen Verbindungen wurden mittels spektroskopischer Daten charakterisiert. Die IR-Spektren weisen wie erwartet große Ähnlichkeit mit denen von $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ (R = Me **10**, Ph **11**) auf, da im Prinzip nur der $\mu\text{-H}$ -Ligand durch ein weiteres $(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\mu\text{-EMe})(\text{CO})_6$ -

Fragment (E = Se, Te) substituiert wurde, dessen CO-Liganden in einem ähnlichen ν_{CO} -Schwingungsbereich absorbieren wie diejenigen der Dieieseneinheit in **10** und **11**. Im ^1H -NMR-Spektrum liegen sowohl die Resonanzen der Methyl- ($\delta = 2.23\text{--}2.27$) als auch der Phenylprotonen ($\delta = 7.27\text{--}7.45$) aller drei Verbindungen **27–29** im für derartige Komplexe typischen Bereich (vgl. Diskussion der spektroskopischen Daten für **10** und **11**). Die Summenformel der Moleküle konnte auch elementaranalytisch bestätigt werden. Darüberhinaus wurde der strukturelle Aufbau aller Doppelspirocyclen **27–29** durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert. Im Falle von **27** trat jedoch eine systematische Fehlordnung im Kristall auf, welche aus der ähnlichen Größe der Schwefel- und Selenatome herrührte. Dies führte letztendlich dazu, daß im Kristall jede Chalcogenposition zu je 50% mit Schwefel und 50% mit Selen besetzt war. Durch Substitution der Methylgruppe am Schwefel gegen einen Phenylrest wie in **28** wurde die Pseudosymmetrie im Molekül aufgehoben und es resultierten nichtfehlgeordnete Kristalle.

In diesem Zusammenhang ist ein weiterer Aspekt zu betrachten. Ein denkbarer Ausbau solcher helical chiralen Doppelspirocyclen zu Oligospirocyclen über anionische Zwischenstufen ließe sich nach dem in Kapitel 2.4.1 vorgestellten Konzept am besten anhand der Verbindung $(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_6$ **35** und der nachfolgenden SeH oxidativen Addition an einen weiteren vorhandenen polynuklearen Komplex realisieren. Da jedoch Komplexe wie **35** (Kapitel 2.4.3) eine bevorzugte Neigung zur Ausbildung des Diselenids durch Dimerisierung und nicht zur oxidativen Anlagerung von Metallcarbonylen besitzen, entfällt dieser Schritt. Die einzige diskutierbare Alternative bestünde darin, die SH-verbrückte Spezies zu verwenden. Diese läßt sich jedoch nicht generieren, da das Edukt $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$ nicht elektrophil genug ist, um mit Anionen des Typs $\text{NPP}[(\text{CO})_{10}\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6]$ (R = Me **30**, Ph **31**) zu reagieren.

Molekülstruktur von $(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-SeMe})(\text{CO})_6$ **28**:

Die Verbindung kristallisierte in Form von dunkelroten Kristallen aus Chloroformlösung in Gegenwart von n-Pentan. Darin bilden Z = 4 Moleküle eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern

$a = 9.3037(8) \text{ \AA}$, $b = 12.7266(11) \text{ \AA}$, $c = 36.407(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 92.926(2)^\circ$. In Tabelle 16 sind ausgewählte Bindungsabstände aufgeführt, Abbildung 33 zeigt die Molekülstruktur der Titelverbindung.

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen von **28**

Bindungslänge [Å]			
Os1-Os3	2.9166(7)	Fe2-Se1	2.419(2)
Os2-Os3	2.9215(7)	Fe1-Se2	2.390(3)
Fe1-Fe2	2.549(3)	Fe2-Se2	2.395(2)
Fe3-Fe4	2.501(3)	Fe3-S1	2.317(4)
Os1-Se1	2.5738(15)	Fe4-S1	2.326(4)
Os2-Se1	2.6062(14)	Fe3-S2	2.271(4)
Os1-S1	2.532(3)	Fe4-S2	2.270(4)
Os2-S1	2.484(3)	Se2-C30	1.995(15)
Fe1-Se1	2.416(3)	S2-C31	1.773(15)

Die Titelverbindung stellt den ersten sulfido-selenido-verbrückten Triosmium-carbonylkomplex dar. An der Sulfidobrücke ist eine wiederum phenylsulfido-verbrückte Dieiseneinheit gebunden, deren Fe-Atome eine Metall-Metall-Bindung aufweisen ($d(\text{Fe3-Fe4})$: $2.501(3) \text{ \AA}$). Die Selenidobrücke ist dagegen an eine methylselenido-verbrückte Dieisencarbonylgruppe gebunden, deren Eisenatome ebenfalls einen bindenden Abstand von $2.549(3) \text{ \AA}$ besitzen. Sowohl der μ_4 -S- als auch der μ_4 -Se-Ligand sind demnach in verzerrt tetraedrischer Form von je zwei Osmium- und zwei Eisenatomen koordiniert und bilden gleichzeitig ein spirocyclisches Brückenkopfatom. Die beiden unverbrückten Kanten des Os_3 -Rings weisen mit $2.9166(7) \text{ \AA}$ bzw. $2.9215(7) \text{ \AA}$ nahezu die gleiche Bindungslänge auf. Im Gegensatz dazu beträgt der Abstand Os1-Os2 der doppelt-verbrückten Kante $3.467(1) \text{ \AA}$, was auf eine nichtbindende Wechselwirkung schließen lässt. Diese Annahme wird durch den Vergleich mit der Os-Os-Bindungslänge in $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ von

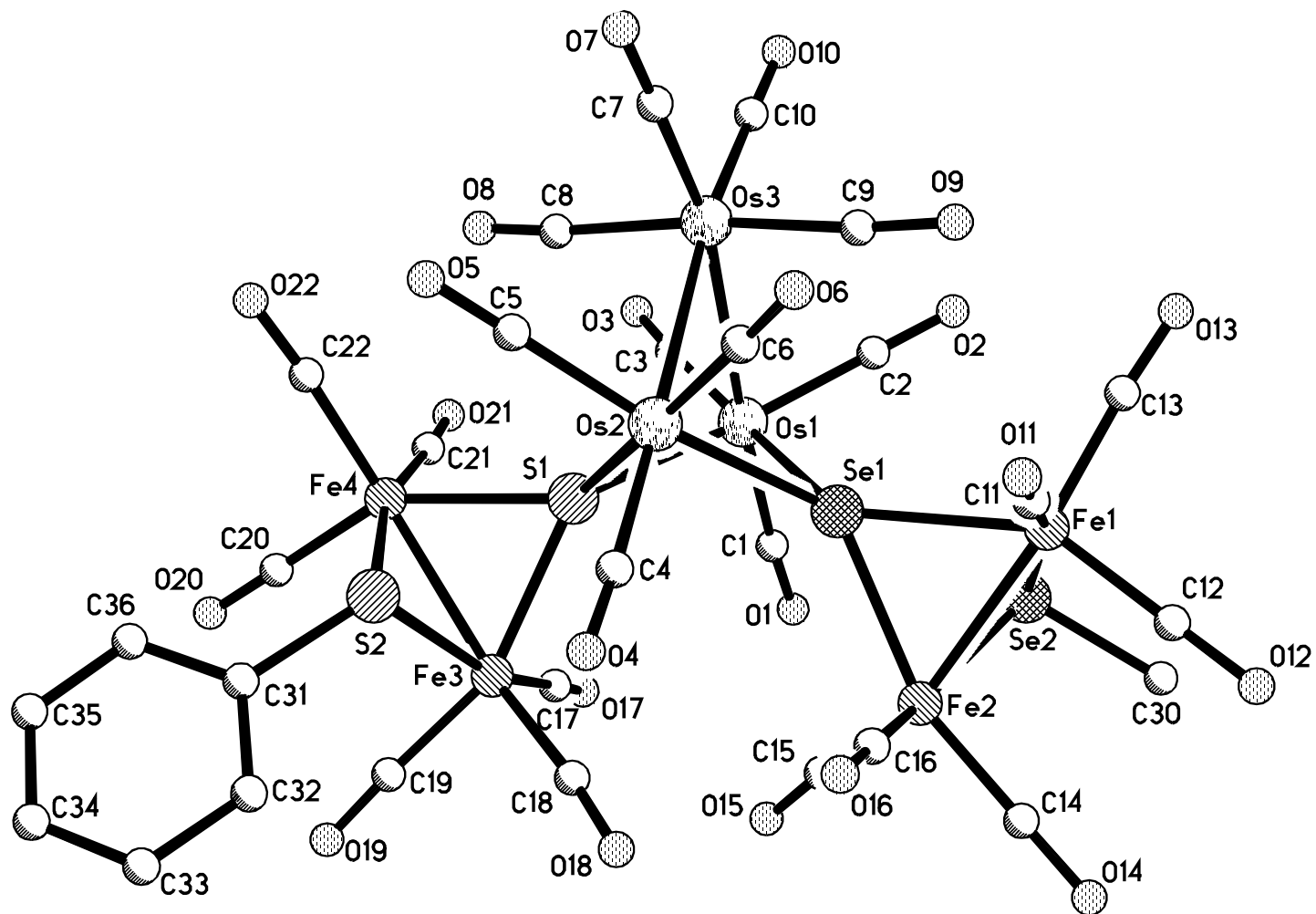


Abbildung 33: Molekülstruktur von $(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-SeMe})(\text{CO})_6$ **28** ohne H-Atome

2.88 Å bestätigt [83]. Aus dem nichtbindenden Abstand der Atome Os1 und Os2 folgt unter Berücksichtigung der 18 VE-Regel, daß der μ_4 -S- und der μ_4 -Se-Ligand bezüglich der Os1-Os2-Kante als Dreielektronendonator fungieren muß. Die restlichen drei Elektronen liefern diese Spiroatome an die Dieisencarbonylfragmente. Letztere besitzen einen gleichgroßen Butterflywinkel $\text{Fe}_2\text{S}_2/\text{S1Fe}_2$ bzw. $\text{Fe}_2\text{Se1}/\text{Se2Fe}_2$ von $97.2(1)^\circ$ bzw. $97.3(1)^\circ$, dessen Wert genau im Erwartungsbereich für derartige Dieisenverbindungen liegt (vgl. Kapitel 2.3). Aus der Struktur der Titelverbindung geht hervor, daß der *exo*-Phenylring des μ -SPh-Liganden und die *exo*-Methylgruppe des μ -SeMe-Liganden *trans* zueinander stehen, wohingegen die Bildung eines potentiellen *cis*-Isomers nicht nachgewiesen werden konnte. Aufgrund der enormen sterischen Wechselwirkungen der Carbonylliganden 15 und 18 beträgt der Winkel zwischen den Ebenen $\text{Fe}_2(\mu_4\text{-Se})$ und $\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})$ $11.0(2)^\circ$. Wären diese Ebenen coplanar, so würden sich die van-der-Waals-Radien besagter Carbonylgruppen durchdringen. Um dies zu verhindern, schiebt sich der C18O18-Ligand unter den C15O15-Liganden, was zu einer helicalen Verdrillung des Gesamtgerüsts führt. Ähnliche Effekte wurden auch bei dem doppelspirocyclischen Molekül $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ beobachtet [49]. Als Folge der Verdrillung beträgt der Torsionswinkel Fe2-Se1-S1-Fe3 der Titelverbindung $13.5(1)^\circ$. Dieser recht große Wert zeigt, daß erhebliche sterische Spannungen zwischen den Ligandenhüllen von Fe2 und Fe3 existieren müssen, deren Ursache in dem räumlichen Anspruch der $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Einheit liegt. Die axialen Liganden C8O8 und C9O9 dieser $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Gruppierung sind direkt auf die Ligandenhüllen von Fe1 und Fe4 ausgerichtet, weswegen die beiden Dieisenkomplexfragmente von besagter Osmiumeinheit wegnicken und sich dadurch natürlich gleichzeitig mit den Atomen Fe2 und Fe3 aufeinander zubewegen. Das Ausmaß der Abwinkelung an den jeweiligen Spiroatomen wird durch die unterschiedlichen Winkel X1A-S1-Fe3 und X1A-S1-Fe4 von $143.5(1)^\circ$ und $150.5(1)^\circ$ bzw. X1A-Se1-Fe1 und X1A-Se1-Fe2 von $152.0(1)^\circ$ und $143.5(1)^\circ$ deutlich. Die drei Dihedralwinkel um die Os1-Os2-Achse $\text{Os1Os2S1}/\text{Os1Os2Se1}$, $\text{Os1Os2S1}/\text{Os1Os2Os3}$ und $\text{Os1Os2Se1}/\text{Os1Os2Os3}$ betragen $118.4(1)^\circ$, $121.5(1)^\circ$ und $120.4(1)^\circ$. Das zeigt, daß die drei die Os1-Os2-Achse umgebenden Molekülebenen sehr gleichmäßig um diese angeordnet sind und somit die Gesamtgeometrie des Moleküls bestimmen.

Da offenbar die meisten sterischen Spannungen im Molekül durch die oben beschriebene Abwinkelung der Dieisenkomplexeinheiten abgebaut werden können, weisen auch die Dihedralwinkel Fe1Fe2Se1/Se1Os1Os2 und Fe3Fe4S1/S1Os1Os2, die die spirocyclische Anordnung definieren, mit 85.8(1)° und 89.1(1)° annähernd Werte der Idealgeometrie auf.

Molekülstruktur von $(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\mu\text{-TeMe})(\text{CO})_6$ **29**:

Die Verbindung kristallisierte in Form von dunkelroten Kristallen aus Chloroformlösung in Gegenwart von n-Pentan. Darin bilden $Z = 4$ Moleküle eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterparametern $a = 9.3913(6)$ Å, $b = 12.7573(9)$ Å, $c = 36.365(3)$ Å und $\beta = 92.799(1)^\circ$. In Tabelle 17 sind ausgewählte Bindungsabstände aufgeführt, Abbildung 34 zeigt die Molekülstruktur von **29**.

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen von **28**

Bindungslänge [Å]			
Os1-Os3	2.9169(4)	Fe2-Te1	2.5486(12)
Os2-Os3	2.9227(4)	Fe1-Te2	2.5498(12)
Fe1-Fe2	2.6233(15)	Fe2-Te2	2.5477(12)
Fe3-Fe4	2.4960(15)	Fe3-S1	2.3219(18)
Os1-Te1	2.6977(5)	Fe4-S1	2.3021(19)
Os2-Te1	2.7204(6)	Fe3-S2	2.265(2)
Os1-S1	2.5415(16)	Fe4-S2	2.264(2)
Os2-S1	2.4943(16)	Te2-C41	2.177(8)
Fe1-Te1	2.5398(11)	S2-C31	1.753(8)

Bei der Titelverbindung **29** handelt es sich um das erste Beispiel für einen sulfido-tellurido-verbrückten Triosmiumcarbonylkomplex. Das Molekül kristallisierte isotyp zu der Vergleichsverbindung **28**, so daß strukturell nur kleine Unterschiede

auszumachen sind. Die beiden nicht verbrückten Kanten des Os₃-Rings sind mit 2.9169(4) Å bzw. 2.9227(4) Å nahezu gleichlang. Anders verhält es sich dagegen mit der sulfido-tellurido-verbrückten Kante. Hier beträgt der Abstand Os1...Os2 3.550(1) Å, was wie auch im Fall von **28** mit einem nichtbindenden Abstand zu erklären ist. Aufgrund des größeren Atomradius von Tellur sind die Te-Bindungslängen und damit auch der Abstand Os1...Os2 im Vergleich zu **28** (d(Os1...Os2): 3.467(1) Å) leicht aufgeweitet. Die *exo*-Methylgruppe des μ-TeMe-Liganden und der *exo*-Phenylring des μ-SPh-Liganden stehen wie in der Vergleichsverbindung **28** *trans* zueinander. Auch in diesem Fall konnte die Bildung eines potentiellen *cis*-Isomers im Verlauf der Reaktion nicht nachgewiesen werden. Die Titelverbindung **29** weist eine helicale Verdrillung, die zu Chiralität führt, analog zu **28** auf, so daß an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen wird. Die die Spirocyclen definierenden Dihedralwinkel Fe1Fe2Te1/Te1Os1Os2 und Fe3Fe4S1/S1Os1Os2 von 95.0(1)° und 89.3(1)° weichen nur wenig von der Idealgeometrie ab, da auch in diesem Molekül, wie schon bei **28** beobachtet, alle sterischen Probleme durch eine Abwinkelung der Dieisenkomplexeinheiten beseitigt werden.

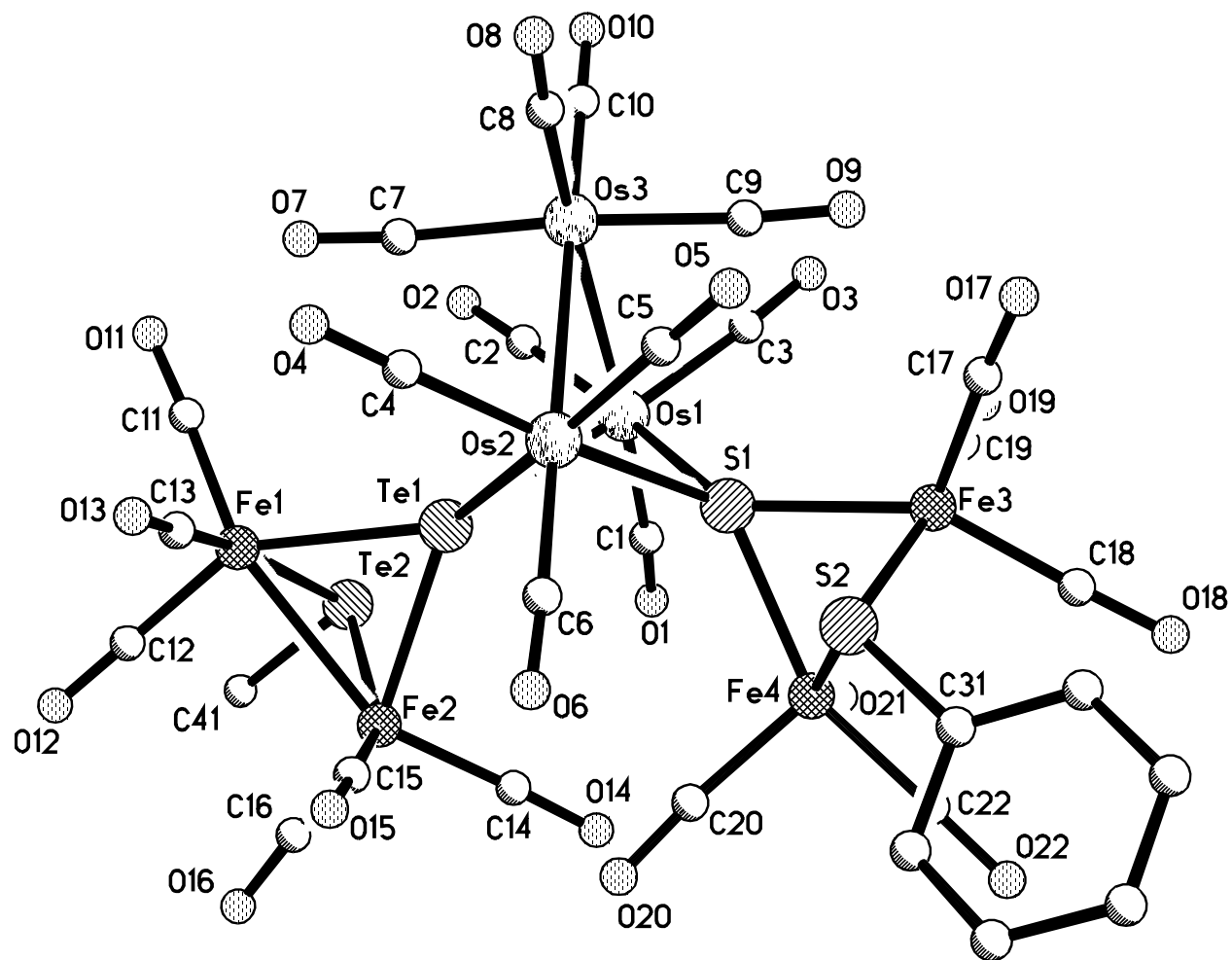


Abbildung 34: Molekülstruktur von $(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\mu\text{-TeMe})(\text{CO})_6$ **29** ohne H-Atomlagen

Kapitel 3

Experimenteller Teil

3.1 Analysen- und Meßmethoden

NMR-Spektroskopie: Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer AMX 300 der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf folgende Substanzen als Standard: Tetramethylsilan (TMS) für ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren und 85%ige Phosphorsäure für ^{31}P -NMR-Spektren. Die ^{31}P -NMR-Messungen wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Protonen-Breitband-Entkopplung aufgenommen.

IR-Spektroskopie: Die Infrarotspektren wurden mit dem FT-IR-Gerät Modell P510 der Firma Nicolet aufgenommen. Die Bearbeitung der Spektren erfolgte mit Hilfe der PC/IR-Software der Firma Nicolet. Als Probengefäß diente eine Meßküvette mit Calciumfluorid-Fenstern.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Diffraktometer des Typs AXS P4 bzw. einem Flächenzähler des Typs Smart Apex der Firma Bruker bei Raumtemperatur durchgeführt. Meßbedingungen, Lagekoordinaten und Temperaturfaktoren sowie sämtliche Bindungsabstände und Bindungswinkel sind im *Fach für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Paderborn* erhältlich.

Elementaranalysen: Die quantitative C-, H- und N-Bestimmung erfolgte mit dem Universalverbrennungsautomaten PE 240 der Firma Perkin Elmer.

3.2 Chemikalien und Reaktionsapparaturen

Chemikalien

Nachstehende Substanzen wurden über den Chemikalienfachhandel bezogen:

Fa. Fluka: DBU, NEt_4Br , $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 3 M MeMgCl -Lösung in THF, 1 M PhMgCl -Lösung in THF, CF_3COOH , Toluol-4-sulfonsäurechlorid, NaBH_4 , 1 M $\text{KHB}(\text{sec-Bu})_3$ -Lösung in THF.

Fa. Deutero-GmbH: CDCl_3 , C_6D_6 .

Fa. Acros: $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.

Fa. Strem: HPCy_2 .

Fa. Merck: Gips-Kieselgel 60 PF254-Gemisch.

Fa. Sigma-Aldrich: $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_3$.

Fa. Degussa: HAuCl_4 .

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach den zitierten Verfahren dargestellt:

NaSeH [53], NaTeH [54], $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$ [66], $\text{Fe}_2(\mu\text{-Se}_2)(\text{CO})_6$ [88], $\text{Fe}_2(\mu\text{-Te}_2)(\text{CO})_6$ [89], $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ [87], $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ [86], $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ [95], $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_8$ [94], $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ [70], $\text{NEt}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ [70], ClAuPPh_3 [85], $\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_6$ [81], $\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_6$ [81].

Die handelsüblichen Lösemittel wurden nach Literaturangaben [84] getrocknet, unter Argonatmosphäre destilliert und direkt verwendet.

Die dickschichtchromatographischen Auftrennungen von Substanzgemischen erfolgten mittels selbstgefertigten PLC-Platten (preparative layer chromatography), die in 1,5 mm Dicke mit einem Gips-Kieselgel 60 PF₂₅₄-Gemisch beschichtet wurden.

Reaktionsapparaturen

Alle Reaktionen in betrachteten Reaktionssystemen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten ausgeheizten Reaktionsgefäße aus Gerätéglass wurden ebenfalls unter Argon abgekühlt und anschließend mit den Chemikalien befüllt. Die für einige Reaktionen erforderliche Temperatur von -78°C wurde mittels eines Kältebades aus Ethanol/fl. N_2 realisiert.

Die Produktausbeuten werden in Molprozente bezogen auf die jeweils stöchiometrisch begrenzende Komponente angegeben.

3.3 Umsetzung von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_8$ mit NaEH ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$) und anschließende oxidative Kupplung bzw. Addition

3.3.1 Synthese von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_8$ **2 und $[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-Se}_2)$ **4****

Eine Lösung aus 13 mg (0.13 mmol) NaSeH in 15 mL abs. Ethanol [53] wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 80 mg (0.13 mmol) $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_8$ in 15 mL THF versetzt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt (**Lösung 1**). Nach Abziehen des Lösemittels im Hochvakuum wurde der orangefarbene Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und schnell über eine mit Kieselgel 60 beschichtete Fritte gereinigt. Erneutes Entfernen des Lösemittels lieferte 32 mg (36%) $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_8$ **2**. Durch Kristallisation einer CHCl_3 -Lösung der genannten Verbindung in Anwesenheit von Luft wurden quantitativ rote Kristalle des oxidativen Kupplungsproduktes $[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-Se}_2)$ **4** erhalten.

Spektroskopische Daten

$\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_8$ 2

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -15.00 (s, 1H, $\mu\text{-H}$); -4.00 (s, 1H, SeH).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2106 vw, 2094 m, 2025 vs, 2004 s, 1963 m.

$[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-Se}_2)$ 4

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -14.12 (s, 1H, $\mu\text{-H}$).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2108 vw, 2092 m, 2025 vs, 2006 m, 1959 w.

Elementaranalyse: $\text{Re}_4\text{Se}_2\text{O}_{16}\text{C}_{16}\text{H}_2$ ($M_r = 1352.89$)

ber. C 14.20 H 0.15

gef. C 14.12 H 0.11

3.3.2 Synthese von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-Te}_2)$ 5

Die Durchführung entsprach der unter 3.3.1 beschriebenen, jedoch wurden in diesem Fall 20 mg (0.13 mmol) NaTeH in 15 mL abs. Ethanol gelöst [54]. Aufgrund der starken Sauerstoffempfindlichkeit von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-TeH})(\text{CO})_8$ konnte dieses nicht spektroskopisch nachgewiesen werden. Stattdessen bildeten sich direkt 45 mg (24%) dunkelrotes $[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-Te}_2)$ 5.

Spektroskopische Daten

$[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-Te}_2)$ 5

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -15.34 (s, 1H, $\mu\text{-H}$).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2104 vw, 2089 m, 2021 vs, 2002 m, 1961 w.

Elementaranalyse: $\text{Re}_4\text{Te}_2\text{O}_{16}\text{C}_{16}\text{H}_2$ ($M_r = 1450.17$)
ber. C 13.25 H 0.14
gef. C 13.21 H 0.17

3.3.3 Darstellung von $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-Se})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ **6**

Zu **Lösung 1** wurde innerhalb von 15 Minuten bei Raumtemperatur eine Lösung aus 120 mg (0.13 mmol) $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ in 10 mL THF getropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch eine weitere Stunde gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 / n-Hexan (1/3) als Elutionsmittel chromatographisch gereinigt und lieferte eine gelborange Fraktion. Aus dieser wurden 161 mg (81%) $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-Se})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ **6** erhalten.

Spektroskopische Daten

$(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-Se})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -14.46 (s, 1H, $\mu\text{-H}$ (Re)); -16.62 (s, 1H, $\mu\text{-H}$ (Os)).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2119 vw, 2102 m, 2094 m, 2067 vs, 2056 s, 2023 vs, 2006 s, 1971 m.

Elementaranalyse: $\text{Os}_3\text{Re}_4\text{SeO}_{18}\text{C}_{18}\text{H}_2$ ($M_r = 1528.16$)
ber. C 14.15 H 0.13
gef. C 14.09 H 0.18

3.3.4 Synthese von $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-Se})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ **7**

Lösung 1 wurde bei Raumtemperatur mit 24 mg (0.07 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt und 1 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde der zurückbleibende braune Feststoff chromatographisch aufgearbeitet. Dazu wurde ein Gemisch aus CH_2Cl_2 / n-Hexan (1/3) als Elutionsmittel verwendet. Die einzige auftretende Fraktion lieferte 32 mg (28%) rotbraunes $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-Se})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ **7**.

Spektroskopische Daten

$(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-Se})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ **7**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -14.31 (s, 2H, $\mu\text{-H}$).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2143 vw, 2104 w, 2093 w, 2084 w, 2040 vs, 2025 s, 2006 m, 1988 m, 1969 m, 1953 m.

Elementaranalyse: $\text{Re}_4\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_{22}\text{C}_{22}\text{H}_2$ ($M_r = 1632.65$)
 ber. C 16.18 H 0.12
 gef. C 16.16 H 0.13

3.4 *Oxidative Addition von $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($R = \text{org. Rest}$) an $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ und $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$*

3.4.1 Darstellung von $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($R = \text{Me}$ **10**, **Ph** **11**)

In einem 100 mL Rundkolben wurden 80 mg (0.22 mmol) $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ in 20 mL abs. THF unter Argonatmosphäre gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 205 mg (0.22 mmol) $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ gegeben und die Reaktion mittels IR-

spektroskopischen Messungen verfolgt. Dabei ergab sich bis zum nahezu vollständigen Umsatz der Edukte eine Reaktionszeit von drei Stunden. Zur Produktabtrennung wurde das Lösemittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene rotbraune Rückstand mehrmals mit CH_2Cl_2 gewaschen. Das auf diese Weise gereinigte orangefarbene Produkt wurde anschließend im Hochvakuum getrocknet. So konnten 206 mg (74%) $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **10** isoliert werden. Im Falle von $\text{R} = \text{Ph}$ wurden 80 mg (0.19 mmol) $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6$ und 177 mg (0.19 mmol) $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ eingesetzt. Der nach dem Entfernen des Lösemittels verbleibende braune Rückstand wurde in ca. 2 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit CH_2Cl_2 / n-Hexan (1/5) als Elutionsmittel chromatographisch aufgearbeitet. Dabei konnte aus der Produktfraktion das orangerote $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6$ **11** in einer Ausbeute von 164 mg (68%) isoliert werden.

Spektroskopische Daten

$(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **10**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -16.87 (s, 1H, $\mu\text{-H}$); 2.21 (s, 3H, Me).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2110 vw, 2071 vs, 2058 s, 2040 s, 2019 m, 1994 m.

Elementaranalyse: $\text{Os}_3\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_{16}\text{C}_{17}\text{H}_4$ ($M_r = 1210.73$)

ber. C 16.86 H 0.33

gef. C 16.17 H 0.16

$(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6$ **11**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -17.02 (s, 1H, $\mu\text{-H}$); 7.05-7.62 (m, 5H, Ph).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2110 w, 2081 m, 2067 s, 2040 vs, 2021 s, 2004 vs.

Elementaranalyse: $\text{Os}_3\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_{16}\text{C}_{22}\text{H}_6$ ($M_r = 1272.73$)

ber. C 20.76 H 0.48

gef. C 20.25 H 0.30

3.4.2 Darstellung von $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ (R = Me **8**, Ph **9**)

150 mg (0.22 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ wurden in einem 100 mL Rundkolben in 20 mL abs. Toluol unter Argonatmosphäre gelöst und im Ölbad auf 80°C erhitzt. Innerhalb von 10 Minuten wurde eine Lösung aus 80 mg (0.22 mmol) $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ in ca. 10 mL abs. Toluol zugetropft und das Reaktionsgemisch anschließend weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Im Falle von R = Ph wurden 80 mg (0.19 mmol) $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6$ und 129 mg (0.19 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ eingesetzt. Nach erfolgtem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösemittel im Hochvakuum entfernt, der resultierende braune Rückstand in ca. 2 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit CH_2Cl_2 / n-Hexan (1/7) als Elutionsmittel chromatographisch gereinigt. Es wurden 126 mg (60%) orangerotes $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **8** bzw. 108 mg (56%) orangefarbenes $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6$ **9** isoliert.

Spektroskopische Daten

$(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **8**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -14.33 (s, 1H, $\mu\text{-H}$); 2.25 (s, 1H, Me).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2117 vw, 2094 m, 2067 m, 2042 vs, 2006 s, 1996 s, 1969 s, 1951 sh.

Elementaranalyse: $\text{Re}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_{14}\text{C}_{15}\text{H}_4$ ($M_r = 956.43$)

ber. C 18.83 H 0.42

gef. C 18.69 H 0.42

$(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6$ **9**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -14.23 (s, 1H, $\mu\text{-H}$); 7.29-7.45 (m, 5H, Ph).

IR (CH₂Cl₂), $\nu(\text{CO})$ [cm⁻¹]: 2117 vw, 2094 m, 2069 m, 2044 vs, 2014 s, 2004 s, 1969 m, 1928 vw.

Elementaranalyse: Re₂Fe₂S₂O₁₄C₂₀H₆ (M_r = 1018.49)

ber. C 23.59 H 0.59

gef. C 23.31 H 0.52

3.4.3 Synthese von (CO)₁₀(μ -H)Os₃(μ_4 -S)Fe₂(μ -S(sec-Bu))(CO)₆ **12**

In einem 100 mL Rundkolben wurden 50 mg (0.145 mmol) Fe₂(μ -S₂)(CO)₆ in abs. THF unter Argonatmosphäre gelöst und auf -78°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 291 μ L (0.29 mmol) einer 1 molaren KHB(sec-Bu)₃-Lösung getropft. Die zuvor orangerote Lösung färbte sich dabei smaragdgrün. Das Reaktionsgemisch wurde noch 15 Minuten in der Kälte gerührt und anschließend mit 43 μ L (0.57 mmol) CF₃COOH versetzt. Die resultierende orangerote Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernen des Lösemittels im Ölpumpenvakuum wurde der rotbraune Rückstand in 20 mL abs. n-Hexan aufgenommen. Die Lösung wurde unter Argon filtriert und das Lösemittel erneut im Hochvakuum abgezogen. Der verbleibende Feststoff (Fe₂(μ -SH)(μ -S(sec-Bu))(CO)₆) wurde in 20 mL abs. THF gelöst und mit 271 mg (0.29 mmol) Os₃(CO)₁₀(NCMe)₂ versetzt. Nach zweistündiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der braune Rückstand chromatographisch gereinigt (Elutionsmittel CH₂Cl₂ / n-Hexan: 1/7). Die einzige erhaltene Fraktion lieferte 102 mg (28%) orange-farbenes (CO)₁₀(μ -H)Os₃(μ_4 -S)Fe₂(μ -S(sec-Bu))(CO)₆ **12**.

Spektroskopische Daten

(CO)₁₀(μ -H)Os₃(μ_4 -S)Fe₂(μ -S(sec-Bu))(CO)₆ **12**

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: -16.87 (s, 1H, μ -H); 1.06-2.25 (m, 9H, i-Bu).

IR (CH₂Cl₂), $\nu(\text{CO})$ [cm⁻¹]: 2108 w, 2069 vs, 2060 s, 2040 vs, 2022 s, 2012 s, 1994 vs.

Elementaranalyse: $\text{Os}_3\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_{16}\text{C}_{20}\text{H}_{10}$ ($M_r = 1252.70$)
ber. C 19.18 H 0.80
gef. C 18.98 H 0.69

3.4.4 Darstellung von $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$ **13**

80 mg (0.12 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ wurden in einem 100 mL Rundkolben in 20 mL abs. Toluol gelöst und auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde diese Lösung tropfenweise mit einer Lösung aus 48 mg (0.12 mmol) $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$ (Darstellung s. Kapitel 3.4.3) in ca. 10 mL Toluol versetzt und weitere 30 Minuten gerührt. Nach erfolgtem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Rückstand einer chromatographischen Reinigung unterzogen (Elutionsmittel CH_2Cl_2 / n-Hexan: 1/7). Die orange Produktfraktion enthielt 23 mg (19%) $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$ **13**.

Spektroskopische Daten

$(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$ **13**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -14.36 (s, 1H, $\mu\text{-H}$); 1.09-2.23 (m, 9H, i-Bu).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2116 vw, 2094 m, 2065 m, 2042 vs, 2008 s, 1990 s, 1968 s, 1957 m.

Elementaranalyse: $\text{Re}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_{14}\text{C}_{18}\text{H}_{10}$ ($M_r = 998.51$)
ber. C 21.65 H 1.01
gef. C 21.54 H 0.93

3.5 Deprotonierung der μ -H-funktionalisierten Spirocyclen 8-11 und Isolierung der Anionen

3.5.1 Synthese von $\text{NPP}[(\text{CO})_{10}\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6]$ 30, $\text{NPP}[(\text{CO})_{10}\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6]$ 31, $\text{NPP}[(\text{CO})_8\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6]$ 32 und $\text{NPP}[(\text{CO})_8\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6]$ 33

Die jeweiligen Ausgangsverbindungen wurden in 20 mL abs. THF gelöst, mit 1.2 Äquivalenten DBU versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von äquimolaren Mengen NPPCl wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand in ca. 10 mL abs. Methanol gelöst. Durch langsames Zutropfen von bidestilliertem Wasser erfolgte die Fällung der anionischen Produkte als Salz. Der erhaltene Feststoff wurde filtriert, jeweils dreimal mit bidest. Wasser und n-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Eingesetzte Mengen, benötigte Reaktionszeiten sowie Produktausbeuten sind der untenstehenden Tabelle zu entnehmen.

Ausgangs- verbindung	Eingesetzte Menge [mg]	V (DBU) [μL]	m (NPPCl) [mg]	Reaktions- zeit [min]	Produkt- auswaage [mg]	Ausbeute [%]
10	100	15	47	90	123	85
11	100	14	45	90	114	80
8	100	19	60	60	128	82
9	100	18	56	60	119	78

Spektroskopische Daten

$\text{NPP}[(\text{CO})_{10}\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6]$ 30

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 2.21 (s, 3H, Me); 7.21-7.68 (m, 30H, Ph).

IR (CH₂Cl₂), $\nu(\text{CO})$ [cm⁻¹]: 2067 w, 2052 m, 2031 vs, 2009 s, 1973 m, 1950 w, 1932 w.

Elementaranalyse: Os₃Fe₂S₂P₂O₁₆NC₅₃H₃₃ (M_r = 1748.32)

ber. N 0.80 C 36.41 H 1.90

gef. N 0.58 C 36.23 H 1.74

NPP[(CO)₁₀Os₃(μ₄-S)Fe₂(μ-SPh)(CO)₆] 31

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 7.13-7.63 (m, 35H, Ph).

IR (CH₂Cl₂), $\nu(\text{CO})$ [cm⁻¹]: 2077 w, 2054 m, 2033 vs, 2009 vs, 1977 s, 1948 m, 1934 m.

Elementaranalyse: Os₃Fe₂S₂P₂O₁₆NC₅₈H₃₅ (M_r = 1810.32)

ber. N 0.77 C 38.48 H 1.95

gef. N 0.56 C 38.32 H 1.81

NPP[(CO)₈Re₂(μ₄-S)Fe₂(μ-SMe)(CO)₆] 32

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 2.17 (s, 3H, Me); 7.21-7.68 (m, 30H, Ph).

IR (CH₂Cl₂), $\nu(\text{CO})$ [cm⁻¹]: 2071 vw, 2042 s, 2027 vs, 2008 s, 1988 w, 1975 vw, 1961 vw, 1946 m, 1927 w, 1905 m, 1892 m.

Elementaranalyse: Re₂Fe₂S₂P₂O₁₄NC₅₁H₃₃ (M_r = 1494.02)

ber. N 0.94 C 41.00 H 2.23

gef. N 1.06 C 41.13 H 2.30

NPP[(CO)₈Re₂(μ₄-S)Fe₂(μ-SPh)(CO)₆] 33

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 7.04-7.55 (m, 35H, Ph).

IR (CH₂Cl₂), $\nu(\text{CO})$ [cm⁻¹]: 2073 w, 2046 s, 2029 vs, 2009 s, 1984 s, 1974 sh, 1950 s, 1927 m, 1901 s, 1885 sh.

Elementaranalyse: Re₂Fe₂S₂P₂O₁₄NC₅₆H₃₅ (M_r = 1555.70)

ber. N 0.90 C 43.24 H 2.27

gef. N 0.77 C 43.09 H 2.27

3.6 Umsetzung der spirocyclischen Anionen 30 und 32 mit ClAuPPh_3 (Metathese)

3.6.1 Synthese von $(\text{CO})_8(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **25** bzw. $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **26**

$(\text{CO})_8(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$. Die Durchführung entsprach der oben beschriebenen. Es wurden 100 mg (0.07 mmol) $\text{NPP}[(\text{CO})_8\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6]$ und 36 mg (0.07 mmol) ClAuPPh_3 eingesetzt. Als Elutionsmittel für die chromatographische Aufarbeitung des Rohproduktes wurde CH_2Cl_2 / n-Hexan (1/7) verwendet. Die Auswaage an orangem $(\text{CO})_8(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **25** betrug 46 mg (47%).

$(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$. In einem 100 mL Rundkolben wurden 100 mg (0.06 mmol) $\text{NPP}[(\text{CO})_{10}\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6]$ in 20 mL abs. THF unter Argonatmosphäre gelöst. Innerhalb von 15 Minuten wurde eine Lösung aus 31 mg (0.06 mmol) ClAuPPh_3 in 10 mL abs. THF bei Raumtemperatur zugetropft. IR-Kontrollspektren zeigten, daß die Reaktion nach 30 minütigem Rühren zum Stillstand kam, so daß zu diesem Zeitpunkt abgebrochen wurde. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der zurückbleibende braune Feststoff chromatographisch gereinigt. Zu diesem Zweck wurde ein Gemisch aus CH_2Cl_2 / n-Hexan (1/5) als Elutionsmittel verwendet. Es wurden 68 mg (68%) oranges $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **26** erhalten.

Spektroskopische Daten

$(\text{CO})_8(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **25**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 2.25 (s, 3H, Me); 7.27-7.49 (m, 15H, Ph).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 76.6 (s, 1P, PPh_3).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2092 vw, 2062 s, 2038 vs, 1998 s, 1969 w, 1938m.

Elementaranalyse: $\text{AuRe}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{PO}_{14}\text{C}_{33}\text{H}_{18}$ ($M_r = 1414.36$)
ber. C 28.02 H 1.28
gef. C 27.85 H 1.25

$(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ 26

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 2.17 (s, 3H, Me); 7.27-7.49 (m, 15H, Ph).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 85.1 (s, 1P, PPh_3).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2092 m, 2065 s, 2040 vs, 2004 m, 1990 s, 1977 m, 1961 w.

Elementaranalyse: $\text{AuOs}_3\text{Fe}_2\text{S}_2\text{PO}_{16}\text{C}_{35}\text{H}_{18}$ ($M_r = 1668.66$)
ber. C 25.19 H 1.09
gef. C 24.98 H 0.95

3.7 Nukleophiler Angriff von $[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ auf $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ ($E = \text{S, Se, Te}$)

3.7.1 Darstellung von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\mu\text{-EMe})(\text{CO})_6$ ($E = \text{S 15, Se 16, Te 17}$)

In einem 100 mL Rundkolben wurden 0.145 mmol $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ ($E = \text{S, Se, Te}$) in 20 mL abs. THF gelöst und bei -78°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.153 mmol $\text{NEt}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ in 10 mL abs. THF versetzt. Die orangerote Reaktionslösung verfärbte sich dabei smaragdgrün (**Lösung 2**). Nach beendetem Zutropfen wurde weitere 15 Minuten in der Kälte gerührt und anschließend 0.29 mmol MeI zugegeben. Das Kältebad wurde sofort entfernt und die Lösung färbte sich während des Erwärmens auf Raumtemperatur orangerot. Nach 60 minütiger Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der verbleibende rote Rückstand mittels Dickschichtchromatographie gereinigt (Elutionsmittel CH_2Cl_2 / n-Hexan: 1/5). Es trat nur jeweils eine orangerote Fraktion auf, die die gewünschten

Produkte lieferte. Eingesetzte Mengen der Reaktanden und erhaltene Produktausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Zielprodukt	$\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ [mg]	$\text{NEt}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]$ [mg]	Mel [μL]	Auswaage [mg]	Ausbeute [%]
15	50 (E = S)	141	18	126	75
16	64 (E = Se)	141	18	152	84
17	78 (E = Te)	141	18	158	81

Spektroskopische Daten

$\text{NEt}_4[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S})(\text{CO})_6]$ (*in situ* Daten) 14

^{31}P -NMR (THF/ C_6D_6) [ppm]: -76.0 (s, $\mu\text{-P}$).

IR (THF), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2085 w, 2067 s, 2031 vs, 2006 vs, 1990 m, 1945 m, 1925 s.

$(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ 15

^1H -NMR (CDCl_3) [ppm]: 1.26-2.10 (m, 22H, Cy); 2.18 (s, 3H, Me).

^{31}P -NMR (CDCl_3) [ppm]: -78.1 (s, $\mu\text{-P}$).

^{13}C -NMR (CDCl_3) [ppm]: 19.5 (s, Me); 25.7 (s, C^4 (Cy)); 27.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10$ Hz, C^2 oder C^6 (Cy)); 27.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10$ Hz, C^2 oder C^6 (Cy)); 35.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3$ Hz, C^3 oder C^5 (Cy)); 35.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3$ Hz, C^3 oder C^5 (Cy)); 42.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 14$ Hz, C^1 (Cy)); 186.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz,

CO (Re)); 187.3 (d, $^2J_{CP} = 6.6$ Hz, CO (Re)); 189.3 (d, $^2J_{CP} = 30.3$ Hz, CO (Re)); 189.8 (d, $^2J_{CP} = 31.5$ Hz, CO (Re)); 192.2 (d, $^2J_{CP} = 6.2$ Hz, CO (Re)); 193.1 (d, $^2J_{CP} = 6.4$ Hz, CO (Re)); 208.1 (s, CO (Fe)); 208.9 (s, CO (Fe)).

IR (CH₂Cl₂), $\nu(\text{CO})$ [cm⁻¹]: 2098 vw, 2081 s, 2062 m, 2039 vs, 2000 vs, 1948 s.

Elementaranalyse: Re₂Fe₂S₂PO₁₄C₂₇H₂₅ (M_r = 1152.69)

ber. C 28.13 H 2.19

gef. C 28.25 H 2.02

(CO)₈(μ-PCy₂)Re₂(μ₄-Se)Fe₂(μ-SeMe)(CO)₆ 16

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 1.27-2.09 (m, 22H, Cy); 2.16 (s, 3H, Me).

³¹P-NMR (CDCl₃) [ppm]: -89.1 (t, $^2J_{PSe} = 46$ Hz, μ-P).

¹³C-NMR (CDCl₃) [ppm]: 8.7 (s, Me); 25.6 (s, C⁴ (Cy)); 27.7 (d, $^2J_{CP} = 10$ Hz, C² oder C⁶ (Cy)); 27.8 (d, $^2J_{CP} = 10$ Hz, C² oder C⁶ (Cy)); 35.1 (s, C³ oder C⁵ (Cy)); 35.2 (s, C³ oder C⁵ (Cy)); 41.9 (d, $^1J_{PC} = 12.2$ Hz, C¹ (Cy)); 185.7 (d, $^2J_{CP} = 7.2$ Hz, CO (Re)); 186.4 (d, $^2J_{CP} = 7.2$ Hz, CO (Re)); 188.4 (d, $^2J_{CP} = 33.6$ Hz, CO (Re)); 189.4 (d, $^2J_{CP} = 33.4$ Hz, CO (Re)); 192.3 (d, $^2J_{CP} = 6$ Hz, CO (Re)); 193.1 (d, $^2J_{CP} = 6.4$ Hz, CO (Re)); 209.1 (s, CO (Fe)); 209.5 (s, CO (Fe)).

IR (CH₂Cl₂), $\nu(\text{CO})$ [cm⁻¹]: 2098 vw, 2081 s, 2058 m, 2033 vs, 1996 s, 1950 s.

Elementaranalyse: Re₂Fe₂Se₂PO₁₄C₂₇H₂₅ (M_r = 1246.47)

ber. C 26.02 H 2.02

gef. C 25.90 H 1.94

(CO)₈(μ-PCy₂)Re₂(μ₄-Te)Fe₂(μ-TeMe)(CO)₆ 17

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 1.29-2.09 (m, 22H, Cy); 2.20 (s, 3H, Me).

³¹P-NMR (CDCl₃) [ppm]: -115.3 (s, μ-P).

^{13}C -NMR (CDCl_3) [ppm]: -13.8 (s, Me); 25.6 (s, C^4 (Cy)); 27.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10$ Hz, C^2 oder C^6 (Cy)); 27.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10$ Hz, C^2 oder C^6 (Cy)); 35.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, C^3 oder C^5 (Cy)); 35.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, C^3 oder C^5 (Cy)); 41.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10$ Hz, C^1 (Cy)); 184.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz, CO (Re)); 185.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, CO (Re)); 186.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 30.7$ Hz, CO (Re)); 187.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 31.2$ Hz, CO (Re)); 192.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, CO (Re)); 192.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz, CO (Re)); 209.5 (s, CO (Fe)); 210.8 (s, CO (Fe)).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2096 vw, 2077 s, 2056 m, 2031 vs, 1996 s, 1955 s.

Elementaranalyse: $\text{Re}_2\text{Fe}_2\text{Te}_2\text{PO}_{14}\text{C}_{27}\text{H}_{25}$ ($M_r = 1343.75$)
 ber. C 24.13 H 1.88
 gef. C 24.04 H 1.72

3.7.2 Synthese von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2))(\text{CO})_6$ **34**

Nach Erwärmen von **Lösung 2** ($E = S$) auf Raumtemperatur wurde diese mit 42 mg (0.22 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid versetzt und anschließend 4 h gerührt. Dabei färbte sich die anfangs grüne Reaktionslösung bereits nach 30 Minuten rotorange. Nachdem das Lösemittel im Ölpumpenvakuum entfernt wurde, lieferte die chromatographische Reinigung des Rückstandes 137 mg (73%) orangerotes $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2))(\text{CO})_6$ **34**.

Spektroskopische Daten

$(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2))(\text{CO})_6$ **34**

^1H -NMR (CDCl_3) [ppm]: 1.25-2.06 (m, 22H, Cy); 2.49 (s, 3H, Me); 7.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, C_6H_4); 7.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2H, C_6H_4).

^{31}P -NMR (CDCl_3) [ppm]: -76.6 (s, $\mu\text{-P}$).

^{13}C -NMR (CDCl_3) [ppm]: 25.6 (s, C^4 (Cy)); 27.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10$ Hz, C^2 oder C^6 (Cy)); 27.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz, C^2 oder C^6 (Cy)); 35.2 (s, C^3 oder C^5 (Cy)); 35.3 (s, C^3 oder C^5 (Cy)); 42.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 14$ Hz, C^1 (Cy)); 122.7 (s, Me); 124.1 (s, C^4 (C_6H_4)); 127.0 (s, C^2 oder C^6 (C_6H_4)); 129.9 (s, C^3 oder C^5 (C_6H_4)); 140.7 (s, C^1 (C_6H_4)); 186.0 (s, CO (Re)); 186.8 (s, CO (Re)); 188.8 (s, CO (Re)); 189.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 33.8$ Hz, CO (Re)); 192.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, CO (Re)); 193.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz, CO (Re)); 207.3 (s, CO (Fe)).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2100 w, 2083 s, 2073 s, 2048 vs, 2009 vs, 1989 s, 1952 vs.

Elementaranalyse: $\text{Re}_2\text{Fe}_2\text{S}_3\text{PO}_{16}\text{C}_{33}\text{H}_{29}$ ($M_r = 1291.72$)

ber. C 30.68 H 2.26

gef. C 30.60 H 2.18

3.7.3 Synthese von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_6$ **18**

Zu **Lösung 2** ($E = S$) wurden bei -78°C 22 μL (0.29 mmol) CF_3COOH pipettiert. Die vorher grüne Lösung färbte sich augenblicklich orangerot. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch gerührt, bis es sich auf Raumtemperatur erwärmt hatte. Das Lösemittel wurde im Ölpumpenvakuum abgezogen, der orangerote Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und schnell über eine mit Kieselgel 60 beschichtete Fritte filtriert (**Lösung 3**). Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 157 mg (95%) reines $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_6$ **18** erhalten.

Spektroskopische Daten

$(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_6$ **18**

^1H -NMR (CDCl_3) [ppm]: -0.58 (s, 1H, $\mu\text{-SH}$); 1.23-2.11 (m, 22H, Cy).

^{31}P -NMR (CDCl_3) [ppm]: -80.8 (s, $\mu\text{-P}$).

^{13}C -NMR (CDCl_3) [ppm]: 25.7 (s, C^4 (Cy)); 27.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10$ Hz, C^2 oder C^6 (Cy)); 27.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10$ Hz, C^2 oder C^6 (Cy)); 35.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3$ Hz, C^3 oder C^5 (Cy)); 35.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3$ Hz, C^3 oder C^5 (Cy)); 42.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 14$ Hz, C^1 (Cy)); 186.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7$ Hz, CO (Re)); 187.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7$ Hz, CO (Re)); 189.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 35$ Hz, CO (Re)); 192.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6$ Hz, CO (Re)); 193.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6$ Hz, CO (Re)); 208.5 (s, CO (Fe)).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2100 vw, 2081 s, 2067 m, 2040 vs, 1998 vs, 1950 s.

3.7.4 Darstellung von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-E}_2)$ (E = S 20, Se 22, Te 24)

$[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-S}_2)$ **20**. **Lösung 2** (E = S) wurde im Hochvakuum bis auf ein Volumen von ca. 2 mL eingengt. Durch Kristallisation mit n-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode in Anwesenheit von Sauerstoff (Luft) wurden 153 mg (93%) unlösliches **20** erhalten.

$[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-E}_2)$ (E = Se **22**, Te **24**). **Lösung 2** (E = Se bzw. Te) wurde 3 h unter Luftzufuhr gerührt und anschließend im Ölpumpenvakuum eingengt. Die nach der Diffusion von n-Pentan in die Lösung erhaltenen dunkelroten Kristalle waren 156 mg (87%) reines $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-Se}_2)$ **22** bzw. 151 mg (81%) $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-Te}_2)$ **24**.

Spektroskopische Daten

$[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-S}_2)$ **20**

IR (KBr), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2096 vw, 2083 m, 2062 m, 2044 s, 2006 s, 1986 s, 1975 m, 1946 vs, 1939 sh.

Elementaranalyse: $\text{Re}_4\text{Fe}_4\text{S}_4\text{P}_2\text{O}_{28}\text{C}_{52}\text{H}_{44}$ ($M_r = 2275.32$)
ber. C 27.45 H 1.95
gef. C 27.62 H 1.85

$[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-Se}_2)$ 22

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 1.20-2.01 (m, 44H, Cy).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -83.8 (s, 2P, $\mu\text{-P}$).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2096 vw, 2083 s, 2060 m, 2044 vs, 2009 sh, 1998 s, 1952 s.

Elementaranalyse: $\text{Re}_4\text{Fe}_4\text{Se}_4\text{P}_2\text{O}_{28}\text{C}_{52}\text{H}_{44}$ ($M_r = 2460.64$)
ber. C 25.38 H 1.80
gef. C 25.31 H 1.72

$[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-Te}_2)$ 24

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 1.18-2.09 (m, 44H, Cy).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: -111.5 (s, 2P, $\mu\text{-P}$).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2096 vw, 2089 vw, 2075 s, 2050 m, 2031 vs, 1996 vs, 1952 s.

Elementaranalyse: $\text{Re}_4\text{Fe}_4\text{Te}_4\text{P}_2\text{O}_{28}\text{C}_{52}\text{H}_{44}$ ($M_r = 2557.92$)
ber. C 24.42 H 1.73
gef. C 24.35 H 1.67

3.7.5 Synthese von $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}$ 19

Zu **Lösung 3** (s. Kap. 3.7.3) wurden 136 mg (0.145 mmol) $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ gegeben. IR-Kontrollspektren zeigten, daß die Reaktion nach 3 h nicht weiter

fortschritt, so daß zu diesem Zeitpunkt abgebrochen wurde. Das Lösemittel wurde im Hochvakuum entfernt und der resultierende rotbraune Rückstand chromatographisch gereinigt (Elutionsmittel CH_2Cl_2 / n-Hexan: 1/2). Die einzige beobachtete Fraktion lieferte 205 mg (70%) rotbraunes $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}$ **19**.

Spektroskopische Daten

$(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}$ **19**

^1H -NMR (CDCl_3) [ppm]: -15.21 (s, 1H, $\mu\text{-H}$); 1.28-2.21 (m, 22H, Cy).

^{31}P -NMR (CDCl_3) [ppm]: -72.2 (s, $\mu\text{-P}$).

^{13}C -NMR (CDCl_3) [ppm]: 25.8 (s, C^4 (Cy)); 27.5-28.0 (m, C^2 und C^6 (Cy)); 35.1-35.5 (m, C^3 und C^5 (Cy)); 41.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 13$ Hz, C^1 (Cy)); 42.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 13$ Hz, C^1 (Cy)); 168.7-173.6 (m, CO (Os, Re)); 181.8-193.0 (m, CO (Os, Re)); 210.9 (s, CO (Fe)); 211.0 (s, CO (Fe)).

IR (CH_2Cl_2), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 2112 w, 2092 w, 2079 s, 2060 m, 2048 m, 2033 vs, 2023 sh, 2013 sh, 1992 s, 1975 m, 1940 m.

Elementaranalyse: $\text{Os}_3\text{Re}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{PO}_{25}\text{C}_{37}\text{H}_{23}$ ($M_r = 2016.91$)
ber. C 22.03 H 1.15
gef. C 21.94 H 1.08

3.8 Nukleophiler Angriff der schwefelzentrierten spirocyclischen Anionen 30 und 31 auf $\text{Fe}_2(\mu\text{-Se}_2)(\text{CO})_6$ bzw. $\text{Fe}_2(\mu\text{-Te}_2)(\text{CO})_6$

3.8.1 Synthese von $(\text{CO})_6(\mu\text{-SeMe})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ 27 $(\text{CO})_6(\mu\text{-SeMe})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6$ 28 und $(\text{CO})_6(\mu\text{-TeMe})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6$ 29

In allen drei Synthesen wurden 0.08 mmol der monospirocyclischen Ausgangsverbindung in 20 mL abs. THF gelöst und mit 0.1 mmol DBU versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 90 Minuten gerührt, anschließend auf -78°C abgekühlt und tropfenweise innerhalb von 10 Minuten mit einer Lösung aus 0.08 mmol $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$) in 10 mL THF versetzt. Die resultierende dunkelbraune Reaktionslösung wurde für weitere 15 Minuten in der Kälte gerührt. Nach Zugabe von 0.16 mmol MeI wurde das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde im Hochvakuum entfernt und der braune Rückstand chromatographisch aufgearbeitet. Als Elutionsmittel diente dabei ein Gemisch aus CH_2Cl_2 / n-Hexan (1/3). Eingesetzte Mengen der Reaktionspartner und Produktausbeuten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Produkt	Edukt [mg]	DBU [μL]	$\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ [mg]	MeI [μL]	Auswaage [mg]	Ausbeute [%]
27	100 (30)	15	35 ($\text{E} = \text{Se}$)	10	81	61
28	102 (31)	15	35 ($\text{E} = \text{Se}$)	10	79	57
29	102 (31)	15	43 ($\text{E} = \text{Te}$)	10	80	55

Spektroskopische Daten

(CO)₆(μ-SeMe)Fe₂(μ₄-Se)Os₃(CO)₁₀(μ₄-S)Fe₂(μ-SMe)(CO)₆ 27

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 2.23 (s, 3H, Me); 2.27 (s, 3H, Me).

IR (CH₂Cl₂), ν(CO) [cm⁻¹]: 2106 w, 2071 vs, 2056 m, 2036 s, 2011 m, 1992 s.

Elementaranalyse: Os₃Fe₄Se₂S₂O₂₂C₂₄H₆ (M_r = 1662.34)

ber. C 17.34 H 0.36

gef. C 17.21 H 0.54

(CO)₆(μ-SeMe)Fe₂(μ₄-Se)Os₃(CO)₁₀(μ₄-S)Fe₂(μ-SPh)(CO)₆ 28

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 2.25 (s, 3H, Me); 7.27-7.45 (m, 5H, Ph).

IR (CH₂Cl₂), ν(CO) [cm⁻¹]: 2106 w, 2071 vs, 2054 m, 2042 s, 2036 s, 2013 sh, 1992 s.

Elementaranalyse: Os₃Fe₄Se₂S₂O₂₂C₂₉H₈ (M_r = 1724.41)

ber. C 20.20 H 0.47

gef. C 20.31 H 0.56

(CO)₆(μ-TeMe)Fe₂(μ₄-Te)Os₃(CO)₁₀(μ₄-S)Fe₂(μ-SPh)(CO)₆ 29

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 2.20 (s, 3H, Me); 7.28-7.44 (m, 5H, Ph).

IR (CH₂Cl₂), ν(CO) [cm⁻¹]: 2106 w, 2069 vs, 2058 m, 2042 s, 2029 s, 1996 m.

Elementaranalyse: Os₃Fe₄Te₂S₂O₂₂C₂₉H₈ (M_r = 1823.49)

ber. C 19.10 H 0.44

gef. C 19.00 H 0.40

Kapitel 4

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde untersucht, inwiefern sich das bekannte Reaktionsmuster oxidativer Additionsreaktionen von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$ **1** an reaktive Metallcarbonylkomplexe zur Darstellung chalcogenzentrierter, spirocyclischer Komplexe auf die homologen Verbindungen $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-EH})(\text{CO})_8$ (E = Se **2**, Te **3**) übertragen läßt. Dazu mußten diese Edukte erstmals gewonnen werden, was auch für das oxidationsempfindliche Selenderivat **2** gelang. In Anlehnung an **1** wurde es spektroskopisch eindeutig identifiziert. Die Kristallisation von **2** in Gegenwart von Luftsauerstoff lieferte Einkristalle des Dimerisationsproduktes $[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-Se}_2)$ **4**, dessen Molekülstruktur vollständig mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde. Bei dem nachfolgenden Versuch, das noch oxidationsempfindlichere $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-TeH})(\text{CO})_8$ **3** zu synthetisieren, bildete sich als einzig isolierbares Produkt nur das thermodynamisch stabilere Ditellurid $[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-Te}_2)$ **5**. Dieses Folgeprodukt belegt die zwischenzeitliche Existenz des Precursorkomplexes **3**. Die Molekülstruktur von **5** wurde gleichfalls röntgenographisch charakterisiert.

Die angestrebte $\mu\text{-SeH}$ -oxidative Addition von $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_8$ **2** an reaktive Metallcarbonyle in THF-Lösung bei Raumtemperatur lieferte zwei neue selenzentrierte spirocyclische Komplexe. Zunächst wurde durch die Reaktion von **2** mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCMe})$ der Monospirocyclus $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}$ **6** erhalten, dessen Molekülstruktur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

gesichert wurde. Das Molekül ist chiral und kristallisierte in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Somit sind die Kristalle aufgrund spontaner Racematspaltung beim Kristallisationsprozeß enantiomerenrein. Eine Spaltung des Racemats durch manuelle Auslese der Kristalle war leider nicht erreichbar, weil lichtmikroskopisch keine morphologischen Unterschiede erkennbar waren. Zusätzlich wurde durch die erfolgreiche Umsetzung von **2** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zur doppelspirocyclischen Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-Se})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ **7** gezeigt, daß die Synthesemethode ausbaufähig ist. Durch Vergleich von **7** mit den spektroskopischen Daten des bekannten Schwefelderivates $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$ wurde die Molekülstruktur aufgeklärt.

Um zu zeigen, daß das neue Reaktionsprinzip des gezielten Aufbaus chalcogenzentrierter, heteronuklearer Spirocyclenkomplexe durch SH-oxidative Addition auch ausgehend von anderen Eduktsystemen zu erreichen ist, wurde das ausgewählte Edukt $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) mit $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ bzw. $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ umgesetzt. Daraus gingen gleichfalls heterometallische, schwefelzentrierte Spirocyclen $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Me}$ **8**, Ph **9**) und $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{Me}$ **10**, Ph **11**) in guten Ausbeuten hervor. Die röntgenographisch bestimmten Molekülstrukturen von **8** und **10** weisen trotz der räumlichen Nähe der Ligandenhüllen der Metallatome eine nahezu ideale spirocyclische Geometrie an den Chalcogenzentren auf.

Bei dem Versuch, über die Verbindung $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})_2(\text{CO})_6$ aus den Edukten $\text{KHB}(\text{sec-Bu})_3$ und $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$ einen doppelspirocyclischen Komplex zu erhalten, bildete sich nach Protonierung des Zwischenproduktes mit CF_3COOH und Produkttrennung das neue Transalkylierungsprodukt $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$. Es entstand durch reduktive Spaltung der S-S-Bindung als Folge eines nukleophilen Angriffs eines sec-Butylidrestes statt des Hydridions. Die nachfolgende Reaktion von $\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$ mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ lieferte die Komplexe $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$ **12** und $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$ **13**, wobei die Molekülstruktur von **12** zusätzlich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde.

Eine Erweiterung der Synthesemethodik gelang über die Addition des nukleophilen Metallkomplexanions $[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8]^-$ an das elektrophile System $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$.

Es bildete sich durch reduktive Spaltung der S-S-Bindung das oxidationsempfindliche spirocyclische Anion $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S})(\text{CO})_6]^-$ **14**, welches *in situ* spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Das Abfangen dieser anionischen Zwischenstufe mit MeI lieferte die Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **15** in sehr guten Ausbeuten. Darüber hinaus gelang es ausgehend von $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ (E = Se, Te), anhand dieses Reaktionsweges die selen- bzw. tellurzentrierte spirocyclische Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\mu\text{-EMe})(\text{CO})_6$ (E = Se **16**, Te **17**) zu synthetisieren. Die vollständige Molekülstruktur aller drei Komplexe **15-17** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse identifiziert. **17** ist erst das zweite Beispiel für einen durch gezielte Synthese in guten Ausbeuten zugänglichen tellurzentrierten spirocyclischen Metallcarbonylkomplex. Die Protonierung von **14** mit CF_3COOH lieferte erwartungsgemäß das $\mu\text{-SH}$ funktionalisierte Produkt $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_6$ **18**, dessen Struktur anhand von ^{31}P - und ^1H -NMR- sowie ν_{CO} -IR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte. Aus der anschließenden SH-oxidativen Addition von **18** an $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$ ging die Verbindung $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}$ **19** hervor. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **19** lieferte das wesentliche Schweratomgerüst, aus dem eindeutig hervorging, daß die Verbindung einen $\mu_3\text{-S}$ -Liganden aufweist, der die beiden Eisenatome der Dieiseneinheit verbrückt und gleichzeitig ein Osmiumatom des Os_3 -Rings in äquatorialer Position koordiniert. Aufgrund dieser ungewöhnlichen Anordnung wird das $\mu\text{-H}$ -Atom räumlich so stark von den benachbarten Liganden abgeschirmt, daß die gewünschte weitere Deprotonierung des Moleküls unmöglich ist.

Die Kristallisation von **18** in Gegenwart von Luftsauerstoff lieferte Einkristalle des unlöslichen Dimerisationsproduktes $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-S}_2)$ **20**, dessen Molekülstruktur röntgenographisch aufgeklärt wurde. Aufgrund der Unlöslichkeit von **20** in allen gängigen Lösemitteln wurde dieses außerdem durch ein Festkörper-IR-Spektrum charakterisiert. Die Existenz der extrem oxidationsempfindlichen anionischen Zwischenstufen $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\mu\text{-E})(\text{CO})_6]^-$ bzw. der protonierten Spezies $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\mu\text{-EH})(\text{CO})_6$ (E = Se, Te) wurde indirekt durch die Synthese von $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-E}_2)$ (E =

Se **22**, Te **24**) nachgewiesen. In beiden Fällen wurde die Struktur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Ausgehend von den μ -H-funktionalisierten Komplexen **8-11** sollte nun der gezielte Aufbau doppelspirocyclischer Verbindungen erfolgen. Dazu wurde zunächst die Deprotonierbarkeit der Monospirocyclen **8-11** mit DBU untersucht. In allen Fällen gelang die Deprotonierung und anschließende Isolierung der Anionen als Komplexsalz. Es resultierten die Verbindungen $\text{NPP}[(\text{CO})_{10}\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6]$ (R = Me **30**, Ph **31**) bzw. $\text{NPP}[(\text{CO})_8\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SR})(\text{CO})_6]$ (R = Me **32**, Ph **33**), die mittels spektroskopischer und elementaranalytischer Daten charakterisiert wurden. Die folgende Umsetzung der Anionen **30** bzw. **32** mit ClAuPPh_3 bewies deren Nukleophilie und lieferte die erwarteten Aurierungsprodukte $(\text{CO})_{10}(\text{AuPPh}_3)\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **26** bzw. $(\text{CO})_8(\text{AuPPh}_3)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$ **25**. In beiden Fällen gelang die Züchtung von Einkristallen, so daß die Struktur beider Komplexe röntgenographisch gesichert werden konnte. Der nukleophile Angriff sowohl von **30** als auch von **31** auf $\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2)(\text{CO})_6$ führte offensichtlich aufgrund der nicht ausreichenden Elektrophilie des Disulfids zu keiner Reaktion.

Im Falle von **32** und **33** trat mit keinem Elektrophil der Reihe $\text{Fe}_2(\mu\text{-E}_2)(\text{CO})_6$ (E = S, Se, Te) eine Reaktion ein. Dagegen lieferte die entsprechende Umsetzung mit dem deutlich elektrophileren $\text{Fe}_2(\mu\text{-Se}_2)(\text{CO})_6$ nach anschließendem Abfangen des resultierenden Anions mit MeI gezielt die doppelspirocyclischen Verbindungen $(\text{CO})_6(\mu\text{-SR})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-SeMe})(\text{CO})_6$ (R = Me **27**, Ph **28**). Die Molekülstruktur von **28** konnte aufgrund einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Auch durch die Reaktion von **31** mit $\text{Fe}_2(\mu\text{-Te}_2)(\text{CO})_6$ gelang die Synthese des doppelspirocyclischen Komplexes $(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\mu\text{-TeMe})(\text{CO})_6$ **29** und dessen röntgenographische Strukturaufklärung. Die Molekülstrukturen sowohl von **28** als auch von **29** weisen helicale Chiralität auf. In den Kristallen liegt jeweils ein Racemat vor.

Die entwickelten Synthesemethoden sind erste systematische Verfahren zum Aufbau heterometallischer Bindungspartner an den spirocyclischen Chalcogenen S, Se und Te.

Literaturverzeichnis

- [1] Römpp, *Lexikon der Chemie*, Thieme **2000**.
- [2] J. M. Coleman, A. Wojcicki, P. J. Pollick, L. F. Dahl, F. Lawrence, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1236.
- [3] J. D. Cotton, S. A. R. Knox, I. Paul, F. G. A. *J. Chem. Soc. A* **1967**, 264.
- [4] R. M. Sweet, C. J. Fritchie Jr., R. A. Schunn, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 749.
- [5] O. V. Kuzmin, A. L. Bykovets, V. M. Vdovin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1980**, 1448.
- [6] S. G. Anema, G. C. Barris, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, 207.
- [7] J. D. Cotton, R. M. Peachey, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, 6, 727.
- [8] A. S. Batsanov, L. V. Rybin, M. I. Rybinskaya, Y. T. Struchkov, I. M. Salimgareeva, N. G. Bogatova, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 249, 319.
- [9] S. G. Anema, K. M. Mackay, L. C. McLeod, B. K. Nicholson, J. M. Whittaker, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 744.
- [10] K. H. Whitmire, C. B. Lagrone, M. R. Churchill, J. C. Fettingner, B. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3491.
- [11] S. G. Anema, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3158.
- [12] S. G. Anema, J. A. Audett, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2629.
- [13] S. G. Anema, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, K. Brian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3853.
- [14] C. D. Garner, R. G. Senior, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, 10, 609.
- [15] S. G. Anema, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 25.

- [16] C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. A. Convery, M. M. Devereux, B. Twamley, J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1145.
- [17] M. Herberhold, V. Troebbs, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., B* **1994**, *49*, 1781.
- [18] G. Huttner, G. Mohr, B. Pritzlaff, J. Von Seyerl, L. Zsolnei, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2044.
- [19] H. Lang, G. Huttner, L. Zsolnei, G. Mohr, B. Sigwarth, U. Weber, O. Orama, I. Jibril, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 157.
- [20] H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnei, I. Jibril, O. Orama, *Z. Naturforsch., B* **1986**, *41B*, 191.
- [21] J. A. De Beer, R. J. Haines, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 288.
- [22] J. A. De Beer, R. J. Haines, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 757.
- [23] R. T. Edidin, L. A. Zyzyck, J. R. Norton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 580.
- [24] H. Patin, G. Mignani, C. Mahe, J. Y. Le Marouille, A. Benoit, D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *210*, C1.
- [25] I. P. Podolskaya, V. D. Tyurin, N. S. Nametkin, *Koord. Khim.* **1987**, *13*, 1475.
- [26] L.-C. Song, Q. Hu, L. Zhang, H. Wang, Z. Zhou, L. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412*, C19.
- [27] P. F. Brandt, D. A. Lesch, P. R. Stafford, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **1997**, *31*, 112.
- [28] D. Seyferth, R. S. Henderson, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *204*, 333.
- [29] P. Mathur, A. K. Bhunia, A. Kumar, S. Chatterjee, S. M. Mobin, *Organometallics* **2002**, *21*, 2215.
- [30] D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3583.
- [31] L.-C. Song, *Trends Organomet. Chem.* **1999**, *3*, 1.
- [32] L.-C. Song, C.-G. Yang, Q.-M. Hu, R.-J. Wang, T. C. W. Mak, X.-Y. Huang, *Organometallics* **1996**, *15*, 1535.
- [33] L.-C. Song, X.-D. Qin, Q.-M. Hu, X.-Y. Huang, *Organometallics* **1998**, *17*, 5437.
- [34] L.-C. Song, M. Kadiata, J.-T. Wang, R.-J. Wang, H.-G. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 239.

- [35] L.-C. Song, G.-L. Lu, Q.-M. Hu, J. Sun, *Organometallics* **1999**, *18*, 5429.
- [36] L.-C. Song, G.-L. Lu, Q.-M. Hu, H.-T. Fan, Y. Chen, J. Sun, *Organometallics* **1999**, *18*, 3258.
- [37] L.-C. Song, Q.-M. Hu, H.-T. Fan, B.-W. Sun, M.-Y. Tang, Y. Chen, Y. Sun, C.-X. Sun, Q.-J. Wu, *Organometallics* **2000**, *19*, 3909.
- [38] L.-C. Song, G.-L. Lu, Q.-M. Hu, J. Yang, J. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *623*, 56.
- [39] L.-C. Song, J. Yang, Q.-M. Hu, Q.-J. Wu, *Organometallics* **2001**, *20*, 3293.
- [40] L.-C. Song, Q.-M. Hu, B.-W. Sun, M.-Y. Tang, J. Yang, Y.-J. Hua, *Organometallics* **2002**, *21*, 1627.
- [41] L.-C. Song, Q.-M. Hu, H.-T. Fan, M.-Y. Tang, Z.-Y. Yang, G.-L. Lu, *Organometallics* **2002**, *21*, 2468.
- [42] L.-C. Song, C.-G. Yan, Q.-M. Hu, X.-Y. Huang, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *505*, 119.
- [43] B. R. Cockerton, A. J. Deeming, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1945.
- [44] A. J. Deeming, M. Karim, N. I. Poweli, K. I. Hardcastle, I. Kenneth, *Polyhedron* **1990**, *9*, 623.
- [45] B. Cockerton, A. J. Deeming, M. Karim, K. I. Hardcastle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 431.
- [46] P. Mathur, P. Payra, S. Ghose, M. M. Hossain, C. V. V. Satyanarayana, F. O. Chicote, R. D. Chadha, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 176.
- [47] P. Mathur, M. M. Hossain, R. S. Rashid, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, 83.
- [48] P. Mathur, I. J. Mavunkal, V. Rugmini, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3616.
- [49] H. Egold, D. Schwarze, M. Schraa, U. Flörke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, *23*, 4385.
- [50] M. A. Medinsky, R. G. Cuddihy, J. O. Hill, R. O. McClellan, *Toxicology Letters* **1981**, *8*, 289.
- [51] H. Egold, S. Klose, U. Flörke, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2001**, *627*, 164.
- [52] M. D. Curtis, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, *6*, 859.
- [53] D. L. Klayman, T. S. Griffin, *J. Amer. Chem Soc.* **1973**, *95*, 197.
- [54] G. R. Clark, K. Marsden, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 393.

- [55] H. Hausmann, M. Höfler, T. Kruck, H. W. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 975.
- [56] M. Peruzzini, I. De Los Rios, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, 49, 169.
- [57] a) H. Werner, G. Luxenburger, W. Hofmann, M. Nadvornik, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 323, 161. b) W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, 221. c) W. Hofmann, H. Werner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1014.
- [58] V. Kuellmer, H. Vahrenkamp, *Chem Ber.* **1977**, 110, 228.
- [59] H. Egold, U. Flörke, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2001**, 627, 2295.
- [60] H. Egold, U. Flörke, unveröffentlicht.
- [61] R. D. Adams, I. T. Horvath, *Inorg. Chem* **1984**, 23, 4718.
- [62] H. Egold, U. Flörke, unveröffentlicht.
- [63] K. Kiriakidou, M. R. Plutino, F. Prestopino, M. Monari, M. Johansson, L. I. Elding, E. Valls, R. Gobetto, S. Aime, E. Nordlander, *Chem Commun.* **1998**, 2721.
- [64] V. Kuellmer, H. Vahrenkamp, *Chem Ber.* **1976**, 109, 1560.
- [65] A. M. Mueting, P. Boyle, L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 44.
- [66] N. S. Nametkin, V. D. Tyurin, M. A. Kukina, A. I. Nekhaev, S. D. Alekseeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1977**, 10, 2384.
- [67] N. I. Gapotchenko, N. V. Alekseev, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov, I. A. Ronova, A. A. Johansson, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 35, 319.
- [68] D. Seyferth, L.-C. Song, R. S. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5103.
- [69] H. J. Haupt, C. Heinekamp, U. Flörke, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2955.
- [70] H. J. Haupt, A. Merla, U. Flörke, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1994**, 620, 999.
- [71] H. J. Haupt, U. Flörke, H.-G. Beckers, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3481.
- [72] H. J. Haupt, R. Wittbecker, U. Flörke, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2001**, 627, 472.
- [73] J. A. Iggo, M. J. Mays, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 225.
- [74] H. J. Haupt, C. Heinekamp, U. Flörke, U. Jüptner, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1992**, 608, 100.

- [75] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher Chemie, 3. Auflage (1990).
- [76] E. W. Abel, S. K. Suresh, K. G. Orrell, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 32, 1.
- [77] D. Seyferth, R. S. Henderson, L.-C. Song, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 192, C1-C5.
- [78] U. Flörke, H. Egold, D. Schwarze, *Acta Cryst., Sect. C: Crystal Struct. Commun.* **2000**, C56, 184.
- [79] A. J. Arce, P. Arrojo, A. J. Deeming, Y. De Sanctis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1491.
- [80] P. L. Andreu, J. A. Cabeza, D. Miguel, V. Riera, M. A. Villa, S. Garcia-Granda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 533.
- [81] D. Seyferth, R. S. Henderson, L.-C. Song, G. B. Womack, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 292, 9.
- [82] J. A. Adeleke, Y. W. Yu, L. K. Liu, *Organometallics* **1992**, 11, 2543.
- [83] E. R. Corey, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 521.
- [84] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- [85] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Vol. 3, F. Enke, Stuttgart 1981, 2091.
- [86] R. Zoet, J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, T. Mahabiersing, K. Vrieze, *Organometallics* **1988**, 7, 2108.
- [87] S. R. Drake, R. Khattar, *Organometallic Synthesis* **1988**, 4, 234.
- [88] P. Mathur, P. Sekar, C. V. V. Satyanarayana, M. F. Mahon, *Organometallics* **1995**, 14, 2115.
- [89] P. Mathur, D. Chakrabarty, M. M. Hossain, R. S. Rashid, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 420, 79.
- [90] I. G. T. Morgan, H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc.* **1925**, 127, 2307.
- [91] M. Schraa, Dissertation, Paderborn 2001.
- [92] H. Egold, D. Schwarze, U. Flörke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 18, 3203.
- [93] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 32, 237.
- [94] H. Egold, persönliche Mitteilung.

- [95] J. Powell, J. C. Brewer, G. Gulia, J. F. Sawyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2503.

Anhang A

Liste der Verbindungen

- 1 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SH})(\text{CO})_8$
- 2 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_8$
- 3 $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-TeH})(\text{CO})_8$
- 4 $[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-Se}_2)$
- 5 $[(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2]_2(\mu_4\text{-Te}_2)$
- 6 $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}$
- 7 $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4\text{-Se})\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8$
- 8 $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$
- 9 $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6$
- 10 $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$
- 11 $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6$
- 12 $(\text{CO})_{10}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$
- 13 $(\text{CO})_8(\mu\text{-H})\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{sec-Bu}))(\text{CO})_6$
- 14 $\text{NEt}_4[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S})(\text{CO})_6]$
- 15 $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$
- 16 $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-SeMe})(\text{CO})_6$
- 17 $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\mu\text{-TeMe})(\text{CO})_6$
- 18 $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SH})(\text{CO})_6$
- 19 $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S})\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{11}$
- 20 $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-S}_2)$

- 21** $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_6$
- 22** $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-Se}_2)$
- 23** $\text{NEt}_4[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\mu\text{-Te})(\text{CO})_6]$
- 24** $[(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\text{CO})_6]_2(\mu_4\text{-Te}_2)$
- 25** $(\text{CO})_8(\text{AuPPh}_3)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$
- 26** $(\text{CO})_{10}(\text{AuPPh}_3)\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6$
- 27** $(\text{CO})_6(\mu\text{-SMe})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-SeMe})(\text{CO})_6$
- 28** $(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-SeMe})(\text{CO})_6$
- 29** $(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-Te})\text{Fe}_2(\mu\text{-TeMe})(\text{CO})_6$
- 30** $\text{NPP}[(\text{CO})_{10}\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6]$
- 31** $\text{NPP}[(\text{CO})_{10}\text{Os}_3(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6]$
- 32** $\text{NPP}[(\text{CO})_8\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SMe})(\text{CO})_6]$
- 33** $\text{NPP}[(\text{CO})_8\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-SPh})(\text{CO})_6]$
- 34** $(\text{CO})_8(\mu\text{-PCy}_2)\text{Re}_2(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_2(\mu\text{-S}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2))(\text{CO})_6$
- 35** $(\text{CO})_6(\mu\text{-SPh})\text{Fe}_2(\mu_4\text{-S})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-Se})\text{Fe}_2(\mu\text{-SeH})(\text{CO})_6$

Anhang B

Abkürzungen und Symbole

Allgemein

Me	Methyl-
Et	Ethyl-
<i>i</i> -Bu	Isobutyl-
<i>sec</i> -Bu	Sekundärbutyl-
Cy	Cyclohexyl-
Ph	Phenyl-
naph	2-Naphthyl-
NPPCl	Bis(triphenylphosphaniminium)chlorid
C ₇ H ₇ SO ₂ Cl	para-Methyltoluolsulfonsäurechlorid
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
THF	Tetrahydrofuran
MeCN	Acetonitril

IR-Spektroskopie

ν_{CO}	Valenzschwingung
vw	sehr schwach
w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
sh	Schulter

NMR-Spektroskopie

δ	chemische Verschiebung
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
m	Multiplett
J	Kopplungskonstante
CDCl_3	Deuterochloroform